



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS CON POSIBLES
APLICACIONES EN LA TECNOLOGÍA DE SEPARACIÓN DE GASES**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RAFAEL ALEJANDRO CASTRO BLANCO

TUTOR: Dra. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2020.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS CON POSIBLES
APLICACIONES EN LA TECNOLOGÍA DE SEPARACIÓN DE GASES**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. RAFAEL ALEJANDRO CASTRO BLANCO

**TUTOR: Dra. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONE EN MATERIALES**



Ciudad de México, febrero 2020.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ricardo Vera Graziano (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM)

Primer Vocal: Dr. Joaquín Palacios Alquisira (Facultad de Química, UNAM)

Segundo Vocal: Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua (Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM)

Tercer Vocal: Dr. Humberto Vázquez Torres (UAM-Iztapalapa)

Secretario: Dra. Lioudmila Fomina (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM)

El presente proyecto se desarrolló en el laboratorio L-C-104 del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

COMITÉ TUTOR:

Tutor Principal: Dra. Larissa Alexandrova

Miembro del Comité Tutor: Dr. Humberto Vázquez Torres

Miembro del Comité Tutor: Dr. Rafael Herrera Nájera

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM).

Al Posgrado en Ciencias Químicas, por toda la amabilidad mostrada.

A la Dra. Larissa Alexandrova, por la dirección de este trabajo y por su dedicación.

A los miembros del comité tutor y a los sinodales, por sus comentarios y sugerencias, en pro de incrementar la calidad de este proyecto.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado.

El presente proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Agradezco tanto el apoyo como las facilidades otorgadas. De igual manera, agradezco el apoyo de Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales, Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, M. en C. Adriana Tejada Cruz, M. en C. Gerardo Cedillo Valverde y M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, por las caracterizaciones de las muestras; análisis térmicos, espectroscopía infrarroja, rayos X de ángulo amplio, resonancia magnética nuclear y pruebas mecánicas.

Adicionalmente agradezco el apoyo de la Dra. María del Carmen García González y del Dr. Rubén Alfredo Toscano, por los análisis de masas y resolución de estructuras cristalinas; del Instituto de Química de la UNAM y a la Dra. Carla Dinorah Aguilar Lugo por su valioso aporte en la discusión en lo que refiere a las pruebas de permeación y medición de estas.

Para la realización del trabajo se contó con una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con CVU 132115 y número de becario 204935. También se contó con un apoyo económico de la DGAPA-PAPIIT IN107117 Adicionalmente, se recibió el apoyo por parte de la Sociedad Mexicana de Materiales para la asistencia al XIV International Materials Research Congress (MRC 2015). A quienes agradezco enormemente el apoyo económico dado.

El presente proyecto se desarrolló en el laboratorio L-C-104 del Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Congresos

XXIV International Materials Research Congress, Póster, "Synthesis of 4,4'-diamino-4''-*t*-butyltriphenylmethane (DA-*t*Bu), as a monomer for polymeric membranes for gas separation". Cancún, México. 2015.

3er. Simposio de Estudiantes Asociados al IIM, Póster, "Síntesis de nuevos materiales poliméricos con posibles aplicaciones en la tecnología de separación de gases." IIM, UNAM, México. 2015.

5to. Congreso de Alumnos de Posgrado UNAM, Participación Oral, "Síntesis de nuevos materiales poliméricos con posibles aplicaciones en la tecnología de separación de gases". Ciudad Universitaria, UNAM, México. 2015.

Artículo

Rafael A. Castro-Blanco, Mario Rojas-Rodríguez, Antonio Hernández, Ángel E. Lozano, Larissa Alexandrova, Carla Aguilar-Lugo. Aromatic polyimides and copolyimides containing bulky *t*-butyltriphenylmethane units. *Polymer Bulletin*, publicado en línea 30 de octubre de 2019.

Resumen.

En el presente trabajo se describe la síntesis y purificación de 4,4'-tertbutil-diamino-trifenil-metano (*t*Bu-DA-TPM). Se discute el mecanismo de formación de diamino-trifenil-metanos (DA-TPMs), se hace un estudio que incluye una serie de experimentos que controlan variables en la reacción como: temperatura, exceso de cantidad de catalizador, cantidad de anilina y tiempo de reacción. Dado que en la literatura existen dos propuestas mecanísticas se aportan pruebas experimentales a favor de una mientras se refuta la otra propuesta.

Adicionalmente, se presenta la síntesis de poliimidas aromáticas basadas en *t*Bu-DA-TPM y 4,4'-diamino-trifenil-metano (DA-TPM), obtenidas por policondensación con anhídrido hexafluoropropileno diftálico (6 FDA). Se caracterizan las poliimidas por espectroscopías de RMN ^1H y FT-IR, pruebas mecánicas, viscosimetría, DSC, TGA, difracción de rayos X de ángulo amplio (WA-XR), solubilidad y se realizan pruebas de permeación de gases a (He), (CO₂), (O₂), (N₂) y (CH₄). Finalmente se realiza un análisis sobre el efecto en las propiedades del polímero debido a la inclusión de grupo voluminoso *tert*butilo.

Abstract

The present work describes the synthesis and purification of 4,4'4''-terbutyl-diamine-triphenyl-methane (*t*Bu-DA-TPM). The mechanism of formation of it is discussed, a study that includes a series of experiments to control: temperature, excess of catalyst, amount of aniline and time of reaction. Since exists two mechanistic proposals in the literature, experimental evidence is provided in favor of one while the other proposal is refuted.

Additionally, the synthesis of aromatic polyimides based on *t*Bu-DA-TPM and 4,4'-diamino-triphenyl-methane (DA-TPM), obtained by polycondensation with, 4,4'-hexafluoropropylene diphthalic anhydride (6FDA) is presented. Polyimides are characterized by ^1H NMR and FT-IR spectroscopy, mechanical properties, viscosimetry, DSC, TGA, wide-angle X-ray diffraction (WA-XR), solubility and gas permeation for (He), (CO_2), (O_2), (N_2) and (CH_4). Finally, an analysis is carried out on the effect on the properties of the polymer due to the inclusion of bulky group.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN.	15
1.1. Aspectos históricos de la separación de gases.	15
1.1.1. Difusión en metales puros o aleaciones.	16
1.1.2. Gel de sílice.	17
1.1.3. Membranas poliméricas en la separación de gases. . .	18
1.2. Poliimidias en la separación de gases.	20
1.3. Elección y diseño de los monómeros de trabajo.	25
1.3.1. Importancia de los trifenilmetanos.	27
1.3.2. Purificación de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	28
1.3.3. Elección del anhídrido.	30
1.4. Síntesis de poliimidias.	33

ÍNDICE GENERAL	4
2. JUSTIFICACIÓN.	35
3. OBJETIVOS.	37
3.1. Generales.	37
3.2. Particulares.	38
4. PARTE EXPERIMENTAL.	39
4.1. Reactivos y equipo.	39
4.2. Síntesis.	41
4.2.1. Obtención de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	41
4.2.2. Obtención de DA-TPM.	43
4.2.3. Síntesis de N-benziliden anilina.	43
4.2.4. Síntesis de 4,4'-bencilidenbis(N,N-dimetilanilina) (2Me- DA-TPM).	44
4.2.5. Síntesis de poliimididas.	44
4.3. Purificación de las diaminas utilizadas	47
4.3.1. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de tolueno.	47

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	5
4.3.2. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de benceno.	47
4.3.3. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de hexano.	48
4.3.4. Separación por columna cromatográfica.	49
4.3.5. Obtención de la sal de hidrocloreuro de <i>t</i> Bu-DA-TPM (<i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl).	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
5.1. Síntesis y purificación de monómeros.	51
5.1.1. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de tolueno.	56
5.1.2. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de benceno.	58
5.1.3. Recristalización de <i>t</i> Bu-DA-TPM de hexano.	60
5.1.4. Recristalizaciones de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl.	61
5.1.5. Tratamientos térmicos de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl.	63
5.1.6. Purificación de <i>t</i> Bu-DA-TPM por columna cromato- gráfica.	65
5.1.7. Tratamiento térmico de las fracciones obtenidas por cromatografía.	68

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	6
5.2. Mecanismos de formación de DA-TPMs reportados.	75
5.3. Determinación del mecanismo de formación de DA-TPMs. .	78
5.3.1. Cinética de la reacción de la formación de DA-TPMs.	79
5.3.2. Efecto de la temperatura.	80
5.3.3. Efecto del exceso de catalizador.	82
5.3.4. Efecto del exceso de anilina.	83
5.3.5. Formación de DA-TPMs desde iminas.	85
5.3.6. Mecanismos de formación de DA-TPM reportados. .	86
5.3.7. Efecto de agua en la reacción.	90
5.4. Síntesis de poliimidas.	92
5.4.1. Disolventes	94
5.4.2. Temperatura.	94
5.4.3. Efecto de la trampa Dean-Stark.	95
5.5. Caracterización de poliimidas.	97
5.5.1. Pruebas mecánicas	98
5.5.2. Pruebas de solubilidad.	99

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	7
5.5.3. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo. . .	100
5.5.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear . .	102
5.5.5. Análisis térmicos.	104
5.5.6. Difracción de Rayos X.	107
5.6. Cálculo del volumen libre fraccional.	110
5.7. Pruebas de permeabilidad.	111
6. CONCLUSIONES.	116
6.1. Mecanismo de formación de DA-TPMs	116
6.2. Polímeros	118

Índice de figuras

1.2.1. Publicaciones de poliimidas desde 1970 hasta 2007, tomado de Chung [25].	21
1.2.2. Síntesis de poliimidas en uno y dos pasos.	23
1.3.1. Estructura química de 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM) y de 4,4',4''-tertbutil-diaminotrifenilmetano (<i>t</i> Bu-DA-TPM).	26
1.3.2. Pasos clave de las dos propuestas de mecanismo de reacción informadas.	29
1.3.3. Estructura química de hexafluoroisopropilen-diftálico (6FDA).	32
5.1.1. Esquema de purificación DA-TPM, utilizando recristalizaciones consecutivas en varios disolventes orgánicos [73].	53
5.1.2. Rayos X de monocristal de DA-TPM después de recristalización de benceno.	54

ÍNDICE DE FIGURAS	9
5.1.3. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM crudo.	55
5.1.4. Termogramas de <i>t</i> Bu-DA- TPM crudo.	56
5.1.5. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM recristalizado de to- lueno.	57
5.1.6. DSC/TGA de <i>t</i> Bu-DA-TPM recristalizado de tolueno. . . .	58
5.1.7. Termogramas de <i>t</i> Bu-DA-TPM recristalizado de benceno. .	59
5.1.8. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM recristalizado de he- xano.	60
5.1.9. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM recristalizado de he- xano dos veces.	61
5.1.10. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl.	62
5.1.11. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl recristalizado de acetona.	62
5.1.12. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl recristalizado de THF.	63
5.1.13. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM·HCl después del tratamiento térmico.	64
5.1.14. Espectro de RMN ¹ H de la primera fracción.	65

ÍNDICE DE FIGURAS	10
5.1.15. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM de la fracción dos.	66
5.1.16. Termogramas de <i>t</i> Bu-DA-TPM de la fracción dos.	67
5.1.17. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM de la fracción tres.	68
5.1.18. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM sublimado.	69
5.1.19. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM no sublimado.	70
5.1.20. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM purificado.	71
5.1.21. Espectro de RMN ¹³ C de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	72
5.1.22. Termogramas de <i>t</i> Bu-DA-TPM purificado.	73
5.1.23. Espectro de masas de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	73
5.1.24. Estructura molecular de <i>t</i> Bu-DA-TPM de rayos X de monocristal.	74
5.2.1. Esquema de formación de DA-TPM's informada por Ahmadi [74].	75
5.2.2. Esquema de formación de DA-TPMs, informada por Alinezhad [75].	76
5.2.3. Espectro de RMN ¹ H de DA-TPM.	77
5.2.4. Espectro de RMN ¹ H de la 4,4'-bencilimina.	78

ÍNDICE DE FIGURAS	11
5.3.1. Espectro de RMN ¹ H de cinética de formación de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	80
5.3.2. Espectro de RMN ¹ H de <i>t</i> Bu-DA-TPM crudo a diferentes temperaturas de reacción.	82
5.3.3. Espectro de RMN ¹ H usando <i>t</i> Bu-aldehído:anilina en relaciones molares de 1.0:2.2 (A) y 1.0:6.0 (B).	84
5.3.4. Espectro de RMN ¹ H de los productos partiendo de imina.	85
5.3.5. Mecanismo de formación de amina.	86
5.3.6. Pasos teóricos de reacción para la formación de DA-TPM partiendo de imina.	87
5.3.7. Último paso hipotético para la formación de DA-TPMs con imina como materia prima.	88
5.3.8. Esquema de reacción de N,N-dimetildiaminotrifetilmetano.	89
5.3.9. Espectro de RMN ¹ H de DA-TPMs obtenidos sin adición de agua (A) y con la adición de 10% de agua (B).	91
5.4.1. Equipo de vidrio utilizado para las reacciones de polimerización.	96
5.4.2. Esquema de síntesis de los polímeros.	97

ÍNDICE DE FIGURAS	12
5.5.1. Espectro de FT-IR de los polímeros y copolímeros sintetizados.	100
5.5.2. Espectro de FT-IR de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	102
5.5.3. Espectro de RMN ¹ H del polímero <i>t</i> Bu-DA-TPM 100. . . .	103
5.5.4. Espectros de RMN ¹ H de los polímeros sintetizados.	104
5.5.5. Análisis termogravimétrico de los polímeros estudiados. .	106
5.5.6. Difractogramas de ángulo amplio de las muestras poliméricas.	108
5.7.1. Gráficas de selectividad, donde las líneas representan los límites establecidos por Robeson.	112
5.7.2. Relación entre la permeabilidad y la fracción mol presente de <i>t</i> Bu-DA-TPM.	113
5.7.3. Selectividad como función de la permeabilidad para los polímeros sintetizados.	114
5.7.4. Permeación en función del inverso del volumen libre fraccional.	115
6.1.1. Reacción de formación de DA-TPM, con sus equilibrios parásitos.	117

Lista de Abreviaturas

- 6 FDA: anhídrido hexafluoropropilen diftálico.
- Ac₂O: anhídrido acético.
- d: doblete.
- DA-TPM: 4,4'-diaminotrifenilmetano.
- *t*Bu-DA-TPM: 4,4'4''-tertbutil-diaminotrifenilmetano.
- *t*Bu-DA-TPM·HCl: hidrocloreuro de 4,4'4''-tertbutil-diaminotrifenilmetano.
- DMA: dimetil acetamida
- DMF: dimetil formaamida
- DMSO: dimetilsulfóxido
- DSC: calorimetría diferencial de barrido
- ESI: impacto electrónico en spray.
- FFV: volumen libre fraccional.
- HPLC: cromatografía de líquidos de alta precisión
- IR: espectroscopía Infrarroja.
- m: multiplete.
- MS-TOF: espectroscopía de masas por tiempo de vuelo.

- m/v: masa/volumen
- m/z: masa/carga
- NMP: N-metilpirrolidona.
- p. f.: punto de fusión
- PIs: poliimidas
- ppm: partes por millón
- Py: piridina
- Rend.: rendimiento
- RMN: resonancia magnética nuclear (^1H protón, ^{13}C carbono 13)
- s: singulete
- *t*Bu-DA-TPM: 4,4',4''-Tertbutil-diamino-trifenil-metano
- T_g : temperatura de transición vítrea.
- TGA: análisis termogravimétrico.
- THF: tetrahidrofurano.
- TPM: trifenil-metano.
- v/v: volumen/volumen.
- WA-XR: rayos X de ángulo amplio.
- η_{inh} : viscosidad inherente.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN.

1.1. Aspectos históricos de la separación de gases.

El fenómeno de separación de gases es un fenómeno que se ha estudiado durante más de un siglo, podemos encontrar referencias hasta los trabajos de Graham y de Fick [1]. Desde los primeros estudios hasta la actualidad, la tecnología de separación de gases ha pasado de un fenómeno de investigación básica, hasta un proceso en el cual está sustentada una industria que crece anualmente de manera sostenida.

La separación de gases basada en membranas ha emergido como una tec-

nología de separación de gases importante, para reemplazar o utilizarse junto a las tecnologías tradicionales de separación de gases, como la destilación criogénica.

En la actualidad, existen informados diversos tipos de separación de gases, sobre todo en lo que se refiere a la separación de hidrógeno. De forma general podemos enlistar los métodos generales de separación de gases en:

- Difusión en metales puros o aleaciones.
- Difusión en gel de sílice.
- Difusión en membranas poliméricas.

1.1.1. Difusión en metales puros o aleaciones.

Fundamentalmente podemos describir el mecanismo de transporte en estas membranas como un proceso difusivo que obedece a la primera ley de Fick [1]. En el caso de las membranas metálicas que son utilizadas para el transporte de hidrógeno, es aceptado un mecanismo en el cual el gas se disocia en sitios catalíticos en la superficie del metal y difunden a través de éste, en forma de protones y electrones en un mecanismo parecido a los ciclos catalíticos de química organometálica. Este proceso generalmente posee buenas difusividades (para el caso del hidrógeno) y al tratarse de

metales estas membranas poseen buenas propiedades mecánicas, aunque suelen ser caras por tratarse de metales como el platino y para el caso de aleaciones se pueden encontrar en la literatura ejemplos con paladio, plata, rutenio y níquel, por mencionar algunos [2, 3, 4].

Podemos concluir que este tipo de membrana es caro, es utilizado ampliamente para hidrógeno y está casi dedicado exclusivamente a este gas.

1.1.2. Gel de sílice.

El alto costo de las membranas metálicas ha conducido a realizar estudios en membranas basadas en gel de sílice dopado con carbono, circonio, titanio y aluminio, estos materiales son económicos, si son comparados con los metales nobles utilizados en las membranas metálicas, además de que sus métodos de preparación son accesibles a nivel laboratorio, sol-gel, deposición en fase vapor y pirólisis [3]. Debido a su tamaño de poro se utilizan para las separaciones de moléculas pequeñas tales como hidrógeno, helio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y oxígeno son factibles.

1.1.3. Membranas poliméricas en la separación de gases.

Fick estudió el transporte a través de membranas de nitrocelulosa a mediados del siglo XIX; sin embargo, no fue sino hasta los años 1970 que las membranas fueron utilizadas comercialmente con este fin por Dupont [5] y más tarde en los años 1980 por Monsanto, seguida por Cynara, Separex y Grace Membrane Systems [6]. Los estudios sobre este tipo de materiales han aumentado considerablemente, siendo la década de los años 1980 donde podemos encontrar las primeras inversiones a gran escala para este tipo de tecnología a nivel comercial, para los años 1990 ya era una tecnología común, aunque no exclusiva de la separación de gases. En las separaciones por membranas para este tipo podemos incluir también a: ósmosis, ósmosis inversa y microfiltración [7].

El diseño de membranas poliméricas para diversos fines es amplio históricamente, incluso llegando a nivel industrial en algunos casos; por otro lado, debido a la naturaleza química y de propiedades mecánicas, de ciertas familias de compuestos, algunos tipos de membranas poliméricas han recibido mayor atención sobre otras. Ésta ha llevado a que sean utilizadas en conjunto o para substituir a las técnicas tradicionales de separación como la destilación criogénica [8].

La separación de gases por membranas actualmente se utiliza en: la separación hidrógeno-nitrógeno en plantas de amonio y la separación hidrógeno-

hidrocarburos en procesos petroquímicos [8, 9], remoción de dióxido de carbono y agua del gas natural y deshidratación del aire. Parte del éxito de la utilización de membranas poliméricas para ser usadas en la separación se citan a continuación:

- Los polímeros orgánicos poseen una amplia gama de posibilidades, lo cual genera la posibilidad de obtener materiales bajo diseño [10, 11]. Las técnicas de síntesis se encuentran disponibles a nivel laboratorio y existe una amplia investigación en química orgánica publicada.
- El escalamiento de técnicas de química orgánica es relativamente común.
- Los residuos son fácilmente tratables y las materias primas suelen ser económicas en comparación a los metales utilizados en otro tipo de membranas.

Adicionalmente, se pueden hacer uso de bastas bibliotecas de síntesis orgánica disponibles. En este sentido podemos citar: los mecanismos de reacción y rutas de síntesis total, entre otras.

1.2. Poliimidas en la separación de gases.

Las poliimidas (PIs) se obtienen tradicionalmente entre la reacción de un dianhídrido y una diamina [14, 15, 16, 17]. Las poliimidas aromáticas tienen excelente resistencia química [8, 18, 19, 20, 21] y un buen balance de propiedades eléctricas [22, 23]. Son utilizadas como adhesivos, composites para matrices, películas y espumas [22, 23, 24], tienen además altas propiedades mecánicas y termorresistencia. [25], por todas estas razones son consideradas polímeros de alto rendimiento [21].

Es por ello que el reto consiste en encontrar, diseñar y producir materiales poliméricos adecuados para la separación de gases. Las poliimidas muestran buenas propiedades termodinámicas que permiten una separación de gases con moderada permeabilidad y alta selectividad. Este tipo de membranas ha sido ampliamente estudiado. Por lo que las publicaciones en este tipo de materiales han crecido de una manera constante y significativa desde 1970, como se observa en la Figura 1.2.1.

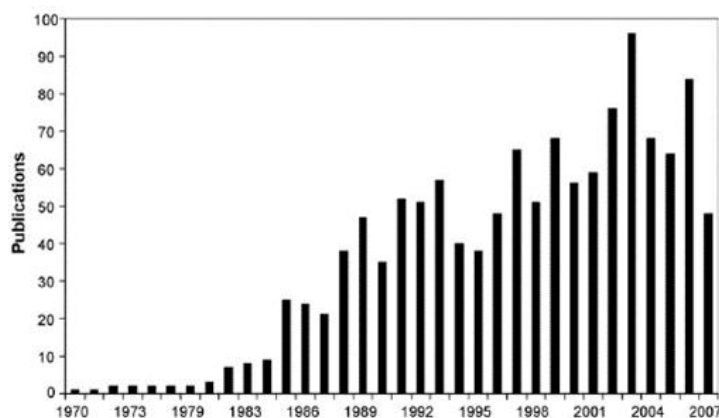


Figura 1.2.1: Publicaciones de poliimididas desde 1970 hasta 2007, tomado de Chung [25].

La ruta tradicional de síntesis de este tipo de polímeros es por la policondensación de diaminas y dianhídridos como se muestra en la Figura 1.2.2, en esta figura podemos observar que existe: la ruta en uno y en dos pasos.

Las poliimididas se sintetizan de manera tradicional, en disolventes orgánicos polares como la NMP o DMF. La síntesis en dos pasos involucra la formación de un polímero intermedio, llamado ácido poliámico, esta reacción se lleva a cabo en condiciones suaves, en concentraciones que oscilan el 20 % masa/volumen, atmósfera de nitrógeno y entre 0 °C y 20 °C; el producto de esta reacción, también llamado prepolímero, es sometido a imidización térmica o química.

En el caso de la imidización térmica, ésta suele realizarse en temperaturas que superan los 250 °C; sin embargo, se obtiene agua como producto de

la reacción, que es capaz de generar reacciones de descomposición que resultan en un detrimento de la masa molecular del polímero final [26, 27]; adicionalmente, el vapor de agua genera un estrés mecánico en el polímero final, antes de difundirse a través del mismo.

La síntesis de la poliimida en un paso se realiza en condiciones de disolvente y por ciento en masa similares al caso de dos pasos; la reacción se efectúa sin rampa de calentamiento, a temperaturas que oscilan los 200 °C, en este caso el agua que se genera puede difundirse rápidamente a través de la mezcla de reacción y ser arrastrada por el flujo de nitrógeno de la misma, obteniéndose la poliimida en menos tiempo de reacción, ya que se requiere sólo un paso de polimerización, lo cual genera un ahorro de reactivos y tiempo de reacción. En este caso los efectos indeseables de la presencia de agua en el seno de la reacción se ven minimizados por su rápida difusión, al estar el polímero disuelto en una gran cantidad de disolvente. En la figura 1.2.2 podemos observar la ruta en uno y en dos pasos.

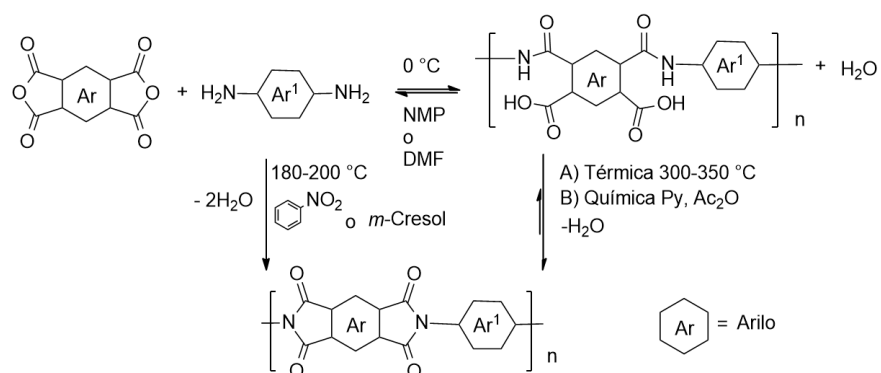


Figura 1.2.2: Síntesis de poliimidas en uno y dos pasos.

Las poliimidas poseen un defecto que ha limitado su utilización a nivel industrial: insolubilidad e infusibilidad. Las alternativas a estos polímeros, como las poliamidas y las poli(amidaimidas), poseen propiedades mecánicas y térmicas inferiores a sus homólogos de poliimida.

Las poliimidas no son los únicos polímeros utilizados en separación de gases, podemos observar en la Tabla 1.1, algunos ejemplos de compañías que utilizan otro tipo de polímeros en la separación de gases a nivel industrial

Tabla 1.1: Polímeros utilizados industrialmente en la separación de gases [28, 29, 30, 31, 32].

Compañía	Cliente principal, uso o estimado de ingreso anual	Tipo de polímero
Permea (Air Products)	Otras compañías de gases (75 millones de dólares/año), purificación de hidrógeno y otros gases	Polisulfona
IMS (Praxair)	Otras compañías de gases (25 millones de dólares/año)	Policarbonato de tetrabromo
GMS (Kvaerner)	Separación de gas natural	Acetato de celulosa
Seppurex (UOP)	Remoción de CO ₂ de metano, purificación de gas natural	Acetato de celulosa
Ube	Separación de aire, deshidratación de éste	Goma de óxido de silicio

En la Tabla 1.1 se puede observar la variedad de membranas en la literatura de separación de gases, podemos mencionar adicionalmente a: poli(metil-siloxano), óxido de etilenos y poli(óxidos de fenilo) [33]. Tampoco hay que descartar al creciente uso de membranas inorgánicas cuyo desarrollo es cada vez más común.

1.3. Elección y diseño de los monómeros de trabajo.

Para subsanar el problema de la baja procesabilidad, se han desarrollado varias estrategias para mejorar la procesabilidad de las poliimidas [34, 35, 36, 37], como son:

- Introducción de segmentos alifáticos flexibles o de otra clase en los monomómeros [38, 39].
- Introducción de segmentos laterales voluminosos [40, 41].
- Uso de monómeros que supriman las estructuras coplanares [42, 43, 44].

Las membranas poliméricas se pueden clasificar como solubles e insolubles debido a la mejora substancial de la solubilidad de los materiales bajo diseño [45, 46, 47, 48].

En nuestro grupo de investigación hemos trabajado con la familia de los diaminotrifenilmetanos (DA-TPMs), este tipo de monómero resulta ser atractivo, ya que posee las características antes mencionadas para la mejora de solubilidad de las poliimidas sintetizadas [49, 50, 51, 52, 53]; adicionalmente, su síntesis parte de materias primas económicas y comerciales, como

son la anilina y el benzaldehído y no requiere catalizadores caros; la reacción puede ser catalizada por zeolitas, ácidos inorgánicos y clorhidratos de anilina, y se puede sintetizar en calentamiento convencional y por microondas.

La DA-TPM y la 4,4',4''-tertbutil-diaminotrifenilmetano (*t*Bu-DA-TPM) (Figura 1.3.1). Son dos miembros de esta familia de polímeros que poseen características interesantes, la *t*Bu-DA-TPM posee un grupo lateral adicional (el tertbutilo) en relación a la DA-TPM, que confiere una solubilidad adicional.

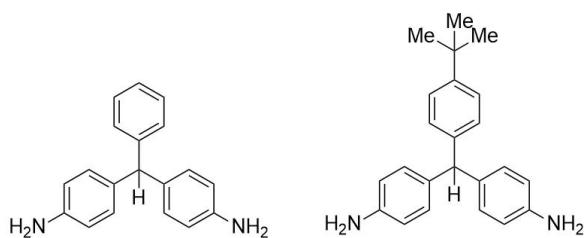


Figura 1.3.1: Estructura química de 4,4'-diaminotrifenilmetano (DA-TPM) y de 4,4',4''-tertbutil-diaminotrifenilmetano (*t*Bu-DA-TPM).

La historia de los trifenilmetanos se puede rastrear hasta inicios del siglo pasado, a pesar de ello, decir que la química de este tipo de moléculas está de sobra estudiada o se tiene en el abandono, está alejado de la realidad.

1.3.1. Importancia de los trifenilmetanos.

Gomber fue el pionero en el estudio de los trifenilmetanos [54], fue el primero en sintetizar una “molécula con un carbono trivalente”; abriendo una rama de la química orgánica desconocida hasta el momento, la química de los radicales orgánicos, debido a la gran estabilidad del radical trifenilmetano. La molécula en su momento fue tan extraña que fue rechazada por una parte de la comunidad, que llegó a proponer la inexistencia del radical trifenilmetano, proponiendo en su lugar el hexafeniletano, el cual fue rechazado a los pocos años, a pesar de ello, este fue un caso controversial incluso hasta nuestros días; la evidencia experimental original junto con estudios modernos sobre el hexafeniletano han arrojado a la luz la existencia de éste. La estructura del hexafeniletano que fue rechazada debido a lo corto del enlace C-C de etano junto con el gran impedimento estérico, que parecían indicar que la molécula no era estable; pero fue sintetizada y aislada en el año de 1968 [55]. Estudios aún más modernos han logrado obtener difracción de rayos X logrando mostrar la estructura de una manera inequívoca [56].

Los derivados de la DA-TPM son interesantes no sólo por su historia y sus aspectos teóricos, el DA-TPM y sus derivados son unas moléculas muy utilizadas como: base de colorantes utilizados en la industria para teñir nylon, seda, lana, algodón, plásticos, gasolina, grasas, aceites, entre otros[57].

También es un fungicida [58] y antibacterial [59]. Incluso tienen otros usos menos comunes [60].

La química de las DA-TPMs ha sido ampliamente estudiada, existe una gran variedad de informes en la literatura sobre métodos de síntesis de las DA-TPM como: catalizadas por ácidos de Lewis, Brönsted, con calentamiento convencional, microondas, con y sin disolventes, en intervalos de reacción desde 4 h hasta 24 h [61, 62, 63, 64]. La riqueza química de la DA-TPM no está limitada a la riqueza de su radical como en el caso del TPM, esto se debe a que los nitrógenos poseen electrones en resonancia con los anillos aromáticos, dando la posibilidad de obtener estructuras quinoides que tiene mayores posibilidades de sustitución.

Normalmente la forma de purificación de las DA-TPMs es en columnas cromatográficas, en disolventes comunes en el laboratorio, en nuestra experiencia la purificación por varias recristalizaciones en disolventes aromáticos ha dado resultado.

1.3.2. Purificación de *t*Bu-DA-TPM.

Por desgracia, nuestra experiencia con la *t*Bu-DA-TPM no fue similar, la alta solubilidad no permitió la reprecipitación o la recristalización de la molécula, se probaron : acetato de etilo, benceno, tolueno, etanol, metanol,

THF, éter, metiletilcetona, anisol, DMF y DMSO, entre otros. Los cinco primeros disolventes los hemos utilizado para la purificación de la DA-TPM con excelentes resultados. En términos prácticos, la *t*Bu-DA-TPM sólo es insoluble en hexano y agua.

Debido a nuestro interés por estudiar la molécula de *t*Bu-DA-TPM, decidimos buscar las propuestas de mecanismo de reacción informadas en la literatura, esto con el fin de proponer ideas alternativas, o condiciones de reacción que generaran un sistema en el cual la purificación resultara más sencilla, esto con la idea principal de disminuir o evitar la formación de productos laterales.

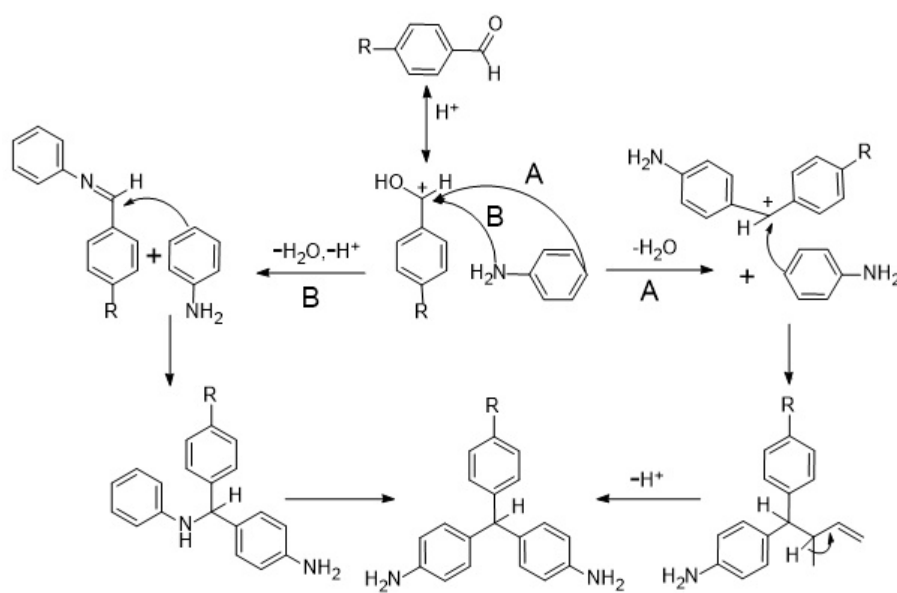


Figura 1.3.2: Pasos clave de las dos propuestas de mecanismo de reacción informadas.

En la literatura encontramos dos propuestas de mecanismo de reacción para la formación de la DA-TPMs, que podemos encontrar resumida en sus pasos principales en la Figura 1.3.2; aunque, ninguna de estas propuestas hasta nuestro saber está sustentada en alguna evidencia experimental.

La pureza de los monómeros no es un capricho o un requisito para poder hacer un estudio químico mejor (que las propiedades no puedan ser atribuidas a las impurezas), por el contrario, la pureza de los monómeros es un factor fundamental en la elaboración de las películas poliméricas, de la pureza y el control de estequiometría, depende de una manera directa las propiedades mecánicas del polímero final. Un polímero de baja masa molecular u oligómero es incapaz de formar la membrana polimérica para su estudio, este fenómeno está tan estudiado y esta dependencia tan fuera de dudas, que incluso se encuentra en los libros de texto básicos en lo que se refiere a la síntesis de polímeros.

1.3.3. Elección del anhídrido.

El anhídrido juega también un rol de vital importancia en el diseño del material, de igual forma que para las diaminas, existe una variedad de dianhídridos disponibles comercialmente o sintetizables en el laboratorio, la elección del dianhídrido es fundamental en las propiedades del polímero final.

Con esto en mente podemos citar las siguientes generalidades.

- Los polímeros unidos en *meta*, ofrecen un mejor empacamiento y restringen la libertad de giro de las cadenas, en comparación a sus homólogos en *para* [65].
- Los isómeros en *meta* ofrecen menor volumen libre fraccional, disminuyendo su permeabilidad, pero aumentando la selectividad para el par CO₂/CH₄ [66].
- Las cadenas con grupos que tengan bajas barreras energéticas rotacionales promueven la movilidad de las cadenas y aumentan el flujo, mientras que la incorporación de grupos voluminosos aumenta la permeabilidad [66].

Los sustituyentes electronegativos que faciliten la fuerte interacción entre cadenas de manera general aumentarán la selectividad del par CO₂/CH₄, mientras que los sustituyentes que aumenten el volumen libre fraccional, disminuyendo el empacamiento, aumentan la permeabilidad.

El anhídrido hexafluoroisopropilendiftálico (6FDA) es un anhídrido atractivo para membranas poliméricas de separación de gases, es común en las publicaciones de separación de gases, promueve flexibilidad en la cadena polimérica [68, 69, 70, 71, 72]; adicionalmente, este monómero presenta de manera usual una buena selectividad entre la permeación de CH₄ y CO₂.

El grupo $C-(CF_3)_2$ es un grupo que por la presencia de los átomos de flúor es sumamente estable, esto debido principalmente a su configuración electrónica y no podemos olvidar la alta electronegatividad del mismo átomo.

En este sentido, el grupo $C-(CF_3)_2$ es un grupo que se considera voluminoso, sobre todo si se compara con su homólogo de H (del CH_3), además es resistente a la hidrólisis ácida. Esto lo hace un dianhídrido común en los estudios de separación de gases [72]. El grupo CF_3 promueve una baja interacción entre cadenas. Estas características hacen que el monómero 6FDA sea un candidato ideal para su prueba en el diseño de materiales poliméricos de cadena rígida para separar gases.

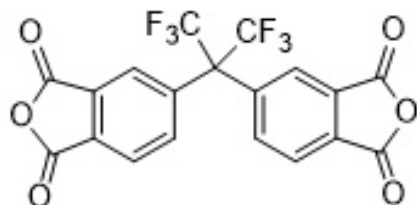


Figura 1.3.3: Estructura química de hexafluoroisopropilen-diftálico (6FDA).

1.4. Síntesis de poliimidas.

Las poliimidas son polímeros que muestran buenas propiedades termodinámicas que permiten una separación de gases con moderada permeabilidad y alta selectividad. Por este hecho, las publicaciones en este tipo de materiales han crecido de una manera constante y significativa desde 1970, con el principal fin de: mejorar las características de separación de gases, las propiedades térmicas, resistencia mecánica, selectividad de gases, permeabilidad y procesabilidad del material. Esto basado en la riqueza química que puede poseer este material por lo que podemos encontrarlo en materiales básicos desde hilo de pescar hasta ropa de seguridad.

Las poliimidas se sintetizan de manera tradicional por dos rutas, uno y dos pasos. La síntesis en dos pasos involucra la formación de un polímero intermedio de ácido poliámico, esta reacción se lleva a cabo en condiciones suaves, en concentraciones que oscilan el 20% en masa/volumen, atmósfera de nitrógeno, entre 0 °C y 20 °C; el producto también llamado prepolímero, es sometido a imidización térmica o química, en el caso de la imidización térmica, esta suele realizarse en temperaturas que superan los 250 °C; se obtiene agua como producto de la reacción, esta agua al generarse entre las cadenas poliméricas, es capaz de generar reacciones de descomposición que resultan en un detrimento de la masa molecular del polímero final; esta agua también puede quitarse por la utilización de un

agente orgánico deshidratante, como los hidruros de boro, generando productos indeseados en el material final que requieren purificación para el estudio en separación de gases, adicionalmente la remoción del agua o de los productos mediante medios térmicos genera un estrés mecánico en el polímero final antes de difundirse a través del mismo.

La ruta en un paso tiene la ventajas de no lidiar con el agua, es fundamental que el polímero se disuelva en el disolvente para poder generar la película, debido a que la solubilidad de la poliimida en comparación al ácido poliámico es mucho menor. La síntesis de este tipo de polímeros es por policondensación de diaminas y dianhídridos como se muestra en la Figura 1.2.2. Se puede disminuir la temperatura y los tiempos de reacción utilizando ácidos de Lewis como los cloruros de estaño, pero implica su posterior remoción e incluye una probabilidad mayor de la presencia de reacciones laterales, por lo cual en el presente trabajo se decidió no utilizar catalizadores para este paso, de esta manera también es posible abatir un poco el costo de la síntesis del material.

Capítulo 2

JUSTIFICACIÓN.

Considerando la riqueza de la química que tiene la familia de compuestos trifenilmetano y su larga historia, es raro que no exista confirmación experimental de su mecanismo de reacción, a pesar de ser un punto fundamental para la discusión y comprensión de la naturaleza de estos compuestos.

La gran variedad de informes de síntesis diferentes de TPMs, cuya purificación está basada en columnas cromatográficas, se busca encontrar una forma de purificar esta familia de monómeros sin incluir la cromatografía, debido a la gran cantidad de sustancias auxiliares que esta técnica conlleva, y el bajo rendimiento que suelen arrojar este tipo de columnas en la separación de diaminas y particularmente en los trifnilmétanos, generando un acercamiento a una química más verde.

Dado la naturaleza de las membranas con grupos voluminosos, se decidió realizar una investigación en la síntesis de membranas poliméricas basadas en DA-TPM y sus copolímeros con *t*Bu-DA-TPM, cuyo diseño no incluyera técnicas cromatográficas, utilizando 6FDA como dianhídrido. Si bien existen informes de polímeros con DA-TPM con varios dianhídridos, la literatura en la cual se estudia el *t*Bu-DA-TPM en membranas para separación de gases es escasa. Este monómero exhibe, teóricamente, propiedades deseables para la separación de gases, que lo hace atractivo como objeto de estudio, la presencia del grupo C-(CF₃)₂ hace factible que los polímeros sintetizados soporten las condiciones ácidas de gases como H₂S, un componente común del gas natural, esto genera un atractivo adicional, como el endulzamiento del gas natural.

Debido a la experiencia en nuestro grupo de trabajo con las DA-TPM, decidimos modificar la DA-TPM añadiendo un grupo *tert*butilo a la estructura, lo cual no sólo promoverá la solubilidad del polímero, si no que al aumentar el espaciamiento entre cadenas se espera que la permeabilidad de gases aumente a través de la membrana polimérica, es común encontrar en la literatura especializada que este es el parámetro más importante a tener en cuenta para este fin. Todo esto sin mencionar el hecho de que este tipo de membranas puede abrir paso a una investigación sobre la purificación de gas natural con todas las implicaciones en materia energética que esta conlleva.

Capítulo 3

OBJETIVOS.

3.1. Generales.

- Sintetizar, purificar y caracterizar diaminotrifenilmetano (DA-TPM), por las técnicas químicas más comunes, IR, RMN ^1H , y DSC para generar un patrón de comparación con su homólogo de *t*Bu-DA-TPM.
- Sintetizar, purificar y caracterizar tertbutildiaminotrifenilmetano (*t*Bu-DA-TPM), por las técnicas químicas más comunes, IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , DSC y TGA.
- Establecer el mecanismo de reacción para la formación de los trifenilmetanos utilizando clorhidrato de anilina como catalizador.

- Sintetizar, purificar y caracterizar las poliimidas (homopolímeros y copolímeros) de la familia *t*Bu-DA-TPM y DA-TPM utilizando 6FDA como anhídrido, por las técnicas químicas más comunes, IR, NMR ¹H, DSC, TGA, y viscosimetría.
- Evaluar las propiedades de permeabilidad de los polímeros sintetizados a los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂.

3.2. Particulares.

Evaluar la ruta de purificación existente para DA-TPM y encontrar alternativas que tengan ventajas, en lo que se refiere a tiempo de laboratorio y una menor utilización de reactivos.

Sintetizar y caracterizar los intermediarios necesarios para el establecimiento del mecanismo de reacción, para la formación de diaminotrifetilmetano y recrear las condiciones de reacción para el mismo fin.

Capítulo 4

PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos y equipo.

Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich. La anilina y el benzaldehído se destilaron antes de utilizar, en una destilación fraccionada con baja presión. El nitrobenzeno se destiló a baja presión y se guardó sobre malla molecular de 4 Å. El 6FDA se sublimó y guardó en un desecador ámbar al vacío, con malla molecular de 4 Å. El 4-tertbutilbenzaldehído se utilizó sin purificación adicional. El etanol y la acetona son grado reactivo (99.5 %), el resto de los disolventes orgánicos utilizados fueron grado HPLC.

Los espectros de RMN ^1H fueron adquiridos en un Bruker Advance III

HD 400 MHz, las adquisiciones de las diaminas fueron realizadas con 32 “scans”, en CDCl_3 , se usó DMSO D_6 para las sales a una temperatura de 25 °C, los polímeros fueron obtenidos con 128 “scans” en DMF ó CDCl_3 a 25 °C y todas están referidas a trimetilsilano. Las asignaciones se realizaron utilizando una simulación de espectro en el programa MestreReNova v 9.0.1.

Los espectros de infrarojo se adquirieron con un equipo Thermoscientific Nicolet 6700 infrared spectrometer (FT-IR) con un accesorio Smart Orbit AT.

Las espectroscopías de masas fueron adquiridas en un espectrómetro de masas Bruker Esquire 6000 ESI acoplado a cromatógrafo Agilent Model 1200.

Las viscosidades inherentes (η_{inh}) se midieron en un viscosímetro Cannon Ubbelohde número 0B K642 a 25 °C utilizando un baño de temperatura constante con una concentración de 0.5 g/dL en NMP.

Los análisis de termogravimetría fueron obtenidos en un equipo Thermogravimetric Analyzer TGA 2950, de alta resolución utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 800 °C con flujo de nitrógeno. Las temperaturas de transición vítrea (T_g), se determinaron utilizando un equipo TA Instruments Q200 con una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde 25 a 350 °C en atmósfera de nitrógeno

utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los difractogramas de rayos X de ángulo amplio se adquirieron en un equipo Siemens D500, con radiación Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Las difracciones de rayos x de monocristal fueron adquiridas en un equipo Bruker D8 Venture con radiación Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Las pruebas mecánicas fueron obtenidas en una máquina universal Instron 1125/5500R con una velocidad de 100mm/ min y una celda de 450 N.

Las medidas de permeabilidad y difusión fueron medidas en una celda de permeación de volumen constante a 30 ° y 3 atmósferas de presión. Las purzas de los gases fueron mayores de > 99.99% y se adquirieron de Praxair Corp.

4.2. Síntesis.

4.2.1. Obtención de *t*Bu-DA-TPM.

La obtención y purificación de *t*Bu-DA-TPM fue estudiada en una variedad de condiciones (se discute a detalle más adelante), que incluyeron la variación de: estequiometría, temperatura, cantidad de catalizador, etc.; en este sentido, podemos resaltar dos formas de obtención de *t*Bu-DA-TPM, las cuales se mencionan en los apartados siguientes.

4.2.1.1. Obtención de *t*Bu-DA-TPM con exceso de anilina.

A una mezcla de anilina (10 mL, 109 mmol) con hidrocloreuro de anilina (194 mg, 1.5 mmol), homogeneizado a temperatura ambiente, se adiciona gota a gota 4-tertbutilbenzaldehído (1.0 mL, 5.96 mmol). La mezcla se sumerge en un baño de aceite a 150 °C durante 4 h, utilizando flujo de gas inerte. Se deja enfriar la mezcla hasta 80 °C y se trasvasa la mezcla de reacción a un matraz de mayor tamaño.

Se agregan 10 mL de etanol y se precipita sobre 750 mL de agua¹, obteniéndose un precipitado color beige, este procedimiento se repite cuatro veces para obtener un producto casi blanco (1.4 g, rend. 71%), el precipitado se filtra por vacío. RMN ¹H: 7.3 ppm (m, 3H), 7.1 ppm (d, 2H), 6.9 ppm (d, 3H), 6.6 ppm (d, 4H), 5.3 ppm (s, 1H), 3.6 ppm (s, 4H), 1.34 ppm (s, 10H).

4.2.1.2. Obtención de *t*Bu-DA-TPM sin exceso de anilina.

La obtención sin exceso de anilina, se realizó en las mismas condiciones generales que para “*t*Bu-DA-TPM con exceso de anilina” utilizando: 4-tertbutilbenzaldehído (2.5 mL, 14.9 mmol), anilina (3.0 mL, 32.8 mmol) e hidrocloreuro de anilina (94 mg, 0.75 mmol). La mezcla se sumerge en un

¹Alternativamente se puede remover el gran exceso de anilina como se describe a continuación: se adapta a un equipo de destilación a presión reducida, sin columna vigreux, se destilan 8.0 mL de mezcla de reacción a 110-115 °C con un vacío máximo de 10⁻³ bar, destilándose alrededor de 8 mL presuntamente de anilina.

baño de aceite a 150 °C durante 4 h, utilizando flujo de argón. Se deja enfriar la mezcla hasta 80 °C, se le agregan 10 mL de etanol y se precipita, se agita la mezcla obtenida durante 10 min y se filtra obteniéndose un precipitado color blanco.

4.2.2. Obtención de DA-TPM.

Una mezcla de anilina (10 mL, 1.097 mol) se le agrega benzaldehído (12 mL, 0.0180 mol) e hidrocloreuro de anilina (1.6 g, 0.01 mol), bajo flujo de gas inerte, se sumergen en un baño de aceite precalentado a 150 °C, durante 4h, la mezcla se deja enfriar, se lava con una mezcla de etanol/agua (1/9 v/v), se filtra por vacío y se purifica por una serie de recristalizaciones de tolueno y benceno. Para finalmente ser tratado térmicamente a 110 °C con un vacío de alrededor de 10^{-3} bar.

La síntesis y caracterización detallada se puede encontrar en el trabajo de Lazo y Ortíz [62, 73].

4.2.3. Síntesis de N-benziliden anilina.

Este compuesto se obtuvo del tratamiento equimolar de anilina y benzaldehído a 130 °C por 1.5 h, con 1% de hidrocloreuro de anilina, en atmósfera de nitrógeno; se recristalizó de acetona y secó el producto al vacío como

purificación. RMN ^1H : 8.51 ppm (s, 1H), 7.98 ppm (d, 2H), 7.59–7.52 ppm (m, 5H), 7.47 ppm (t, 2H), 7.29 ppm (d, 3H); p.f.: 54 °C (obtenido por DSC).

4.2.4. Síntesis de 4,4'-bencilidenbis(N,N-dimetilanilina) (2Me-DA-TPM).

El 2Me-DA-TPM, conocido como verde de leucomalaquita (leucomalachite green), fue sintetizado en las mismas condiciones de *t*Bu-DA-TPM con exceso de anilina, sólo que se substituyó la anilina por dimetilanilina, con la misma estequiometría a 160 °C por 3 h, terminado el tiempo de reacción se dejó enfriar y se precipitó en agua, se filtró y se recristalizó de acetato de etilo/hexano 1/3 (v/v). Rendimiento 79-81% RMN ^1H : 7.28 ppm (m, 2H), 7.21 ppm (m, 1H), 7.17 ppm (m, 2H), 7.03 ppm (d, 4H), 6.71 ppm (d, 4H), 5.41 ppm (s, 1H), 2.95 ppm (s, 12H). p. f.: 81-83 °C (obtenido por DSC).

4.2.5. Síntesis de poliimidas.

En un matraz de tres bocas seco (120 °C, 24 h), provisto de una trampa Dean-Stark y un refrigerante, bajo flujo constante de nitrógeno, se preparó una mezcla con sólidos totales 20 % m/v de cantidades equimolares de 6FDA y de diamina total², en nitrotolueno, se debe solubilizar completa-

²Es decir: Y6FDA se mezcló con XDA-TPM y X'*t*Bu-DA-TPM donde Y= X+X', por ejemplo 9(6FDA) se mezcló con 6DA-TPM y 3*t*Bu-DA-TPM.

mente la mezcla de diaminas antes de agregar el 6FDA. Posteriormente se sumerge la solución en un baño de aceite a 185 °C, que a los pocos minutos se torna color rojo-morado, después de alrededor de una hora de reacción, este color desaparece para tornarse color amarillo muy claro. El tiempo de reacción es de entre 4.5 h y 6 h.

Terminado el tiempo de reacción se deja enfriar la solución y se vierte sobre metanol (volumen de al menos 20 veces del volumen del disolvente total de reacción), se filtra al vacío, después el polímero se disuelve en NMP y otra vez se precipita en metanol, este proceso se repite tres veces, para quitar el nitrobenzono. La recuperación total del polímero supera el 90% después de todo el proceso.

Ejemplo

A 1.5 mL nitrobenzono seco se agregó *t*Bu-DA-TPM (227.41 mg, 0.6881 mmol), posteriormente se agregó 6FDA (305.69 mg, 0.6881 mmol), adicionalmente se agregó 1.5 mL de nitrobenzono, se sumergió en un baño a 185 °C, durante aproximadamente 6 h, obteniéndose un líquido viscoso color amarillo muy claro. Después se retiró el calentamiento y se vació sobre 100 mL de metanol, se filtró por gravedad. Se redisolvió en NMP, se vació sobre 100 mL de metanol (tres veces) y se secó a 120 °C por 12 h con vacío de 10^{-3} bar, recuperándose 492 mg de producto, conversión del 92%.

4.2.5.1. Obtención de membranas poliméricas

Soluciones de las poliimidas 10 % en NMP, se filtraron en filtros de disco de poro 3.1 μm , el filtrado se extendió sobre discos de vidrio, el disolvente se removió en varios pasos primero se trata 4h a 60 °C, después de esto se forma la película, la cual se desprende y se lava la película con agua desionizada y se trata térmicamente por los tiempos y temperaturas que se enumeran a continuación:

- 5 h a 120 °C,
- 1 h a 150 °C,
- 1 h a 180 °C,
- 1 h a 200 °C
- 10 min a 250 °C.

Al terminar este proceso las películas tuvieron un espesor entre 50 y 65 μm , las películas fueron probadas a permeación de gases puros.

4.3. Purificación de las diaminas utilizadas

4.3.1. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de tolueno.

El producto *t*Bu-DA-TPM obtenido se trata de la siguiente forma: 5.0 g de *t*Bu-DA-TPM-crudo se disuelven en 25 mL de tolueno, esta solución se lleva a 110 °C en atmósfera de nitrógeno por 45 minutos, la mezcla se deja enfriar a 80 °C y se agregan 250 mL de agua al 3% de NaCl, formándose dos fases, estas fases se mantienen en agitación por 30 minutos, la mezcla se deja enfriar hasta 35-40 °C, se suspende el flujo de nitrógeno, se separa en un embudo, se recupera la fase orgánica, se agrega sulfato de magnesio hasta que se elimina la turbidez, se extrae el disolvente por vacío hasta obtener un polvo beige, el cual se lleva a sequedad a 90 °C y vacío de 10^{-3} torr, se recuperan 3.28 g (66% recup). RMN ^1H : 7.16 ppm (m, 2H), 6.95 ppm (m, 3H), 6.81 ppm (m, 3H), 6.51 ppm (m, 3H), 5.21 ppm (s, 1H), 3.55 ppm (s, 4H), 1.21 ppm (s, 9H).

4.3.2. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de benceno.

El producto *t*Bu-DA-TPM recristalizado de tolueno se trata de la siguiente forma: 1.5 g se disuelven en 10 mL de benceno, esta solución se lleva a 100 °C en atmósfera de nitrógeno por 45 minutos, la mezcla se deja enfriar

a 80 °C y se agregan 250 mL de una solución 3% m/v de NaCl en agua, formándose dos fases, estas fases se mantienen en agitación violenta por 30 minutos, se separa en un embudo, se recupera la fase orgánica, se agrega sulfato de magnesio hasta que se elimina la turbidez, se extrae el disolvente por vacío hasta obtener un polvo beige, el cual se lleva a sequedad a 90 °C y vacío de 10^{-3} torr, recuperándose 1.23 g (82% recup) p.f.: 150-154 °C, RMN ^1H : 7.29 ppm (d, 2H) , 7.06 ppm (d, 2H), 6.93 ppm (d, 3H), 6.63 ppm (d, 3H), 5.37 ppm (s, 1H) , 1.32 ppm (s, 15H).

4.3.3. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de hexano.

Se disuelve el crudo de reacción *t*Bu-DA-TPM en hexano (3 g producto en 600 mL de hexano) obteniéndose 1 g (recup 70%), RMN ^1H : 7.28 ppm (d, 2H), 7.04 ppm (d, 2H), 6.92 ppm (d, 4H) , 6.62 ppm (d, 4H) , 5.32 ppm (s, 1H) , 3.54 ppm (s, 4H) , 1.31 ppm (s, 11H); se realiza una segunda recristalización (2.1 g producto en 450 mL de hexano, 1.5 g, recup 71%); p. f.: 149-153 °C, RMN ^1H : 7.28 ppm (d, 2H), 7.04 ppm (d, 2H), 6.92 ppm (d, 4H), 6.62 ppm (d, 4H) , 5.32 ppm (s, 1H) , 3.54 ppm (s, 4H) 1.31 ppm (s, 10H).

4.3.4. Separación por columna cromatográfica.

Del compuesto recristalizado en hexano se realizó una solución de 3.0 g en acetato de etilo (3.0 g / 10 mL de acetato de etilo), los cuales se separaron en una columna de alúmina básica (poro de 58 Å, pH 9.5±0.5, Brockmann I). Las características de la columna son 2 cm de diámetro por 7 cm de largo, empacada por gravedad, por cada tres gramos de *t*Bu-DA-TPM para purificar, se eluye en una mezcla 80:20, hexano:acetato de etilo, para obtener dos fracciones, la primera se deja reposar obteniéndose un precipitado blanco. RMN ¹H: 7.29 ppm (d, 2H), 7.05 ppm (d, 2H), 6.93 ppm (d, 4H), 6.63 ppm (d, 4H), 5.33 ppm (s, 1H), 5.38 ppm (s, 4H), 1.32 ppm (s, 9H).

La segunda fracción se trató igual que la anterior (0.23 g, recup 15%). RMN ¹H: 7.29 ppm (d, 2H), 7.05 ppm (d, 2H), 6.93 ppm (d, 4H), 6.63 ppm (d, 4H), 5.33 ppm (s, 1H), 3.58 ppm (s, 4H), 1.32 ppm (s, 9H). La tercera fracción (60 mg, recup 4%) se obtiene de introducir a la columna etanol o metanol. RMN ¹H: 7.23 ppm (m, 5H), 6.97 ppm (m, 5H), 6.81 ppm (m, 4H), 6.56 ppm (m, 6H) 5.31 ppm (s, 1H) 3.50 ppm (s, 5H), 1.30 ppm (s, 28H).

4.3.5. Obtención de la sal de hidrocloreuro de *t*Bu-DA-TPM (*t*Bu-DA-TPM·HCl).

Se prepara una solución de *t*Bu-DA-TPM recristalizado de benceno de 1.5 g en 10 mL de etanol, a la cual se le agrega gota a gota una solución de HCl en agua (pH =2) bajo agitación constante, la solución se agrega hasta alcanzar un pH=3, obteniéndose un precipitado color blanco, el cual se filtra por vacío (1.6 g, 87% rend). Se adaptó una trampa de NaOH(s) para prevenir el daño de la bomba de vacío, se recristalizó de acetona (1.2 g recup 75%), o de THF (1.0 g, recup 63%), estas muestras posteriormente se trataron térmicamente a 135 °C con ayuda de una trampa de NaOH(s).

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Síntesis y purificación de monómeros.

Como ya se mencionó, la síntesis y purificación de DA-TPM, si bien es un proceso de varios pasos, es reproducible sin mayores inconvenientes experimentales y con rendimientos mayores al 70 %. La purificación de la *t*Bu-DA-TPM resultó un reto experimental, debido a la alta solubilidad de la molécula en disolventes comunes, lo cual impidió su recristalización y su subsecuente purificación.

El crudo de reacción no se pudo sublimar, recristalizar o destilar en condiciones normales de laboratorio.

Se exploraron múltiples formas de purificación, los cuales se pueden agrupar en varias series principales.

- Recristalizaciones del producto *t*Bu-DA-TPM.
- Recristalizaciones de hidrocloreuro de *t*Bu-DA-TPM.
- Cromatografía en columna.
- Tratamientos térmicos (destilación o sublimación).

Una de las principales diferencias entre la DA-TPM y la *t*Bu-DA-TPM, es que la primera se puede recristalizar de disolventes de diferentes polaridades, como son anilina, etanol, metanol, isopropanol, acetona, acetato de etilo, tolueno, benceno, THF, entre otros varios, en todos los casos es posible la obtención de polvo cristalino por cristalización/recristalización lenta (12-24 h). La purificación de la DA-TPM se puede lograr con buenos rendimientos en varios pasos, pasando por algunos intermediarios como se muestra en la Figura 5.1.1. Los complejos fueron propuestos por análisis termogravimétrico [73].

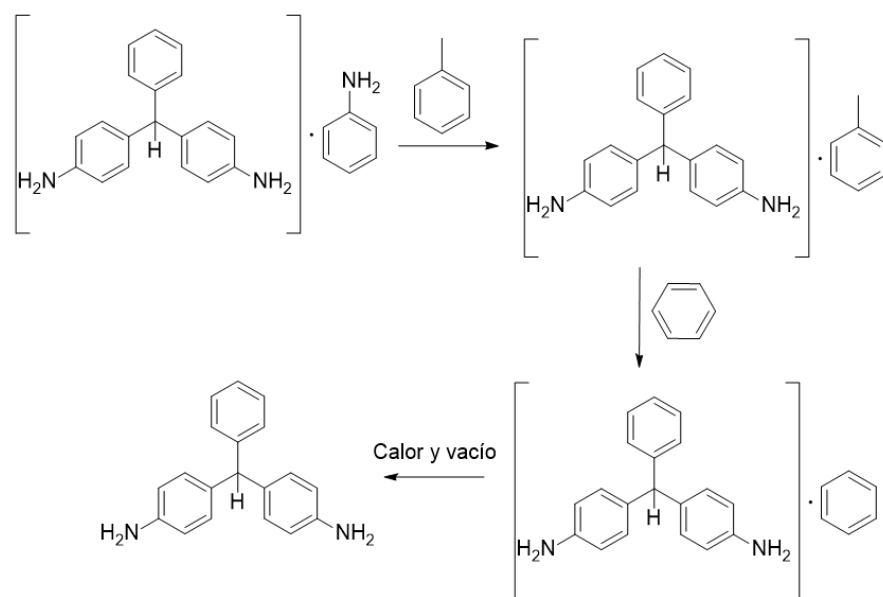


Figura 5.1.1: Esquema de purificación DA-TPM, utilizando recristalizaciones consecutivas en varios disolventes orgánicos [73].

En el presente trabajo se obtuvieron monocristales de DA-TPM que muestran la coordinación simétrica de los 6 carbonos del benceno y el carbono central de la DA-TPM, lo cual es sugerente de que todas las coordinaciones mostradas en la Figura 5.1.1 deberían darse de una manera similar a como se muestra en la Figura 5.1.2.

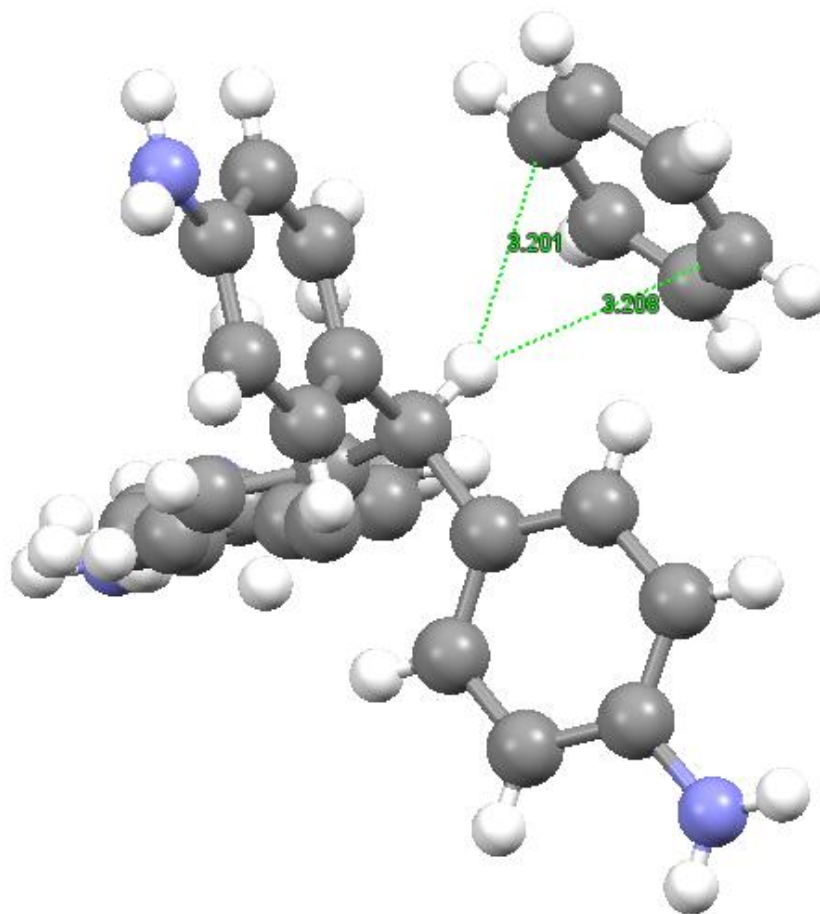


Figura 5.1.2: Rayos X de monocristal de DA-TPM después de recristalización de benceno.

La misma ruta de purificación que se usó para DA-TPM, se utilizó para el compuesto *t*Bu-DA-TPM. El crudo de reacción en la obtención de *t*Bu-DA-TPM fue caracterizado por RMN, en la Figura 5.1.3 podemos ver el espectro correspondiente, en el que se puede identificar que se encuen-

tra el producto deseado; sin embargo, las señales no están definidas. No obstante, no existe ninguna señal en la resonancia magnética nuclear con valores de más de 7.6 ppm que sugeriría la presencia de iminas aromáticas.

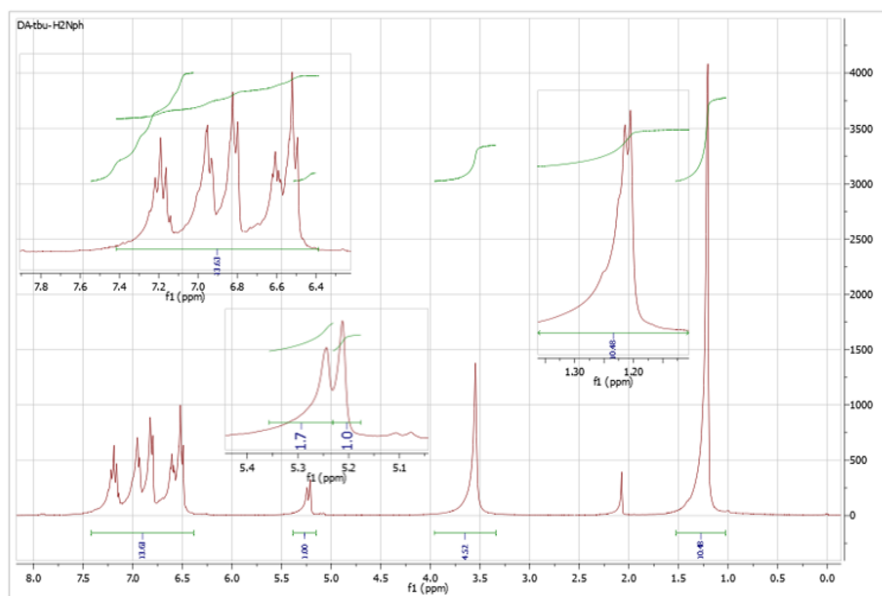
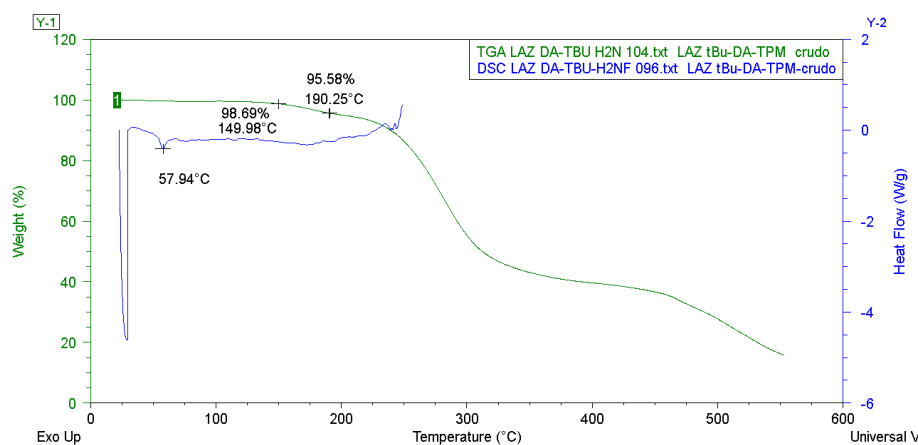


Figura 5.1.3: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM crudo.

El termograma en la Figura 5.1.4 muestra una pérdida de masa inicial por encima de los 135 °C, estabilizándose al perder aproximadamente 7% de masa, esta pérdida puede deberse a anilina, lo cual es coherente con la propuesta mostrada en la Figura 5.1.1, siendo la muestra termoestable hasta los 220 °C aproximadamente, para presentar una pérdida de masa de casi el 60% y una segunda pérdida de masa cerca de los 400 °C, de 24%. En la Figura 5.1.4 también podemos observar la curva del DSC en el cual no existe evidencia de un punto de fusión.

Figura 5.1.4: Termogramas de *t*Bu-DA-TPM crudo.

5.1.1. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de tolueno.

Para el producto *t*Bu-DA-TPM recristalizado de tolueno (Figura 5.1.5) podemos observar ligeros cambios en la espectroscopía de RMN ^1H , de las señales que se encuentran entre las principales (que pueden ser atribuidas a impurezas).

En este sentido, es observable una mejora significativa en la simetría de las señales, sobre todo en la zona aromática, además se observa un acercamiento de las señales que se encuentran en 5.21 ppm y 2.52 ppm, así como una mejora de la señal que se encuentra en 1.21 ppm.

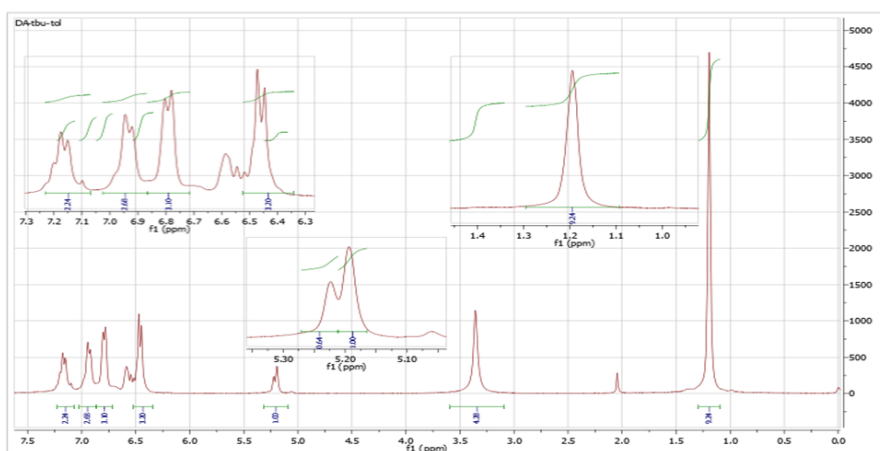


Figura 5.1.5: Espectro de RMN ¹H de *t*Bu-DA-TPM recristalizado de tolueno.

El DSC y el TGA de este producto se muestran en la Figura 5.1.6. Los dos termogramas se parecen mucho a los termogramas del producto crudo (ver Figura 5.1.4). En el TGA podemos observar que el producto es termoestable hasta los 200 °C, presentando el 5% de pérdida de masa a los 257 °C, una pérdida de masa de 75.43% cerca de los 390 °C, para finalmente tener una pérdida casi total del producto después de los 500 °C. Aquí es destacable que a diferencia de los efectos observados para DA-TPM, no se nota la pérdida de masa a 110 °C que corresponde a la destrucción del complejo con tolueno [73]. En el DSC no se puede observar ninguna transición correspondiente a un punto de fusión, lo que significa que el compuesto sigue con una gran cantidad de impurezas.

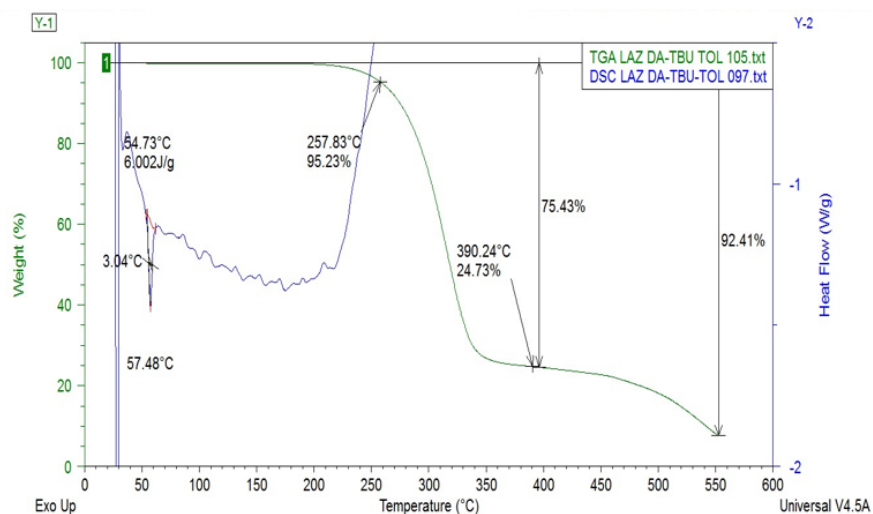


Figura 5.1.6: DSC/TGA de *t*Bu-DA-TPM recristalizado de tolueno.

5.1.2. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de benceno.

Se realizó la recristalización de benceno del producto obtenido después de la recristalización de tolueno, para posteriormente realizar un tratamiento del compuesto por vacío y calor (110 °C y al menos 10^{-4} bar); sin embargo, de acuerdo al análisis del espectro de RMN ^1H , el producto no muestra cambio significativo.

El TGA del producto recristalizado en benceno descarta la presencia de disolventes coordinados, debido a la ausencia de pérdidas de masa a temperaturas menores de 130 °C y no muestra un punto de fusión, como se observa en la Figura 5.1.7.

La repetición de todo el ciclo de purificación y el aumento del tiempo de precipitación, no generan cambio alguno en estos resultados, por lo que la impureza no se puede remover de esta manera.

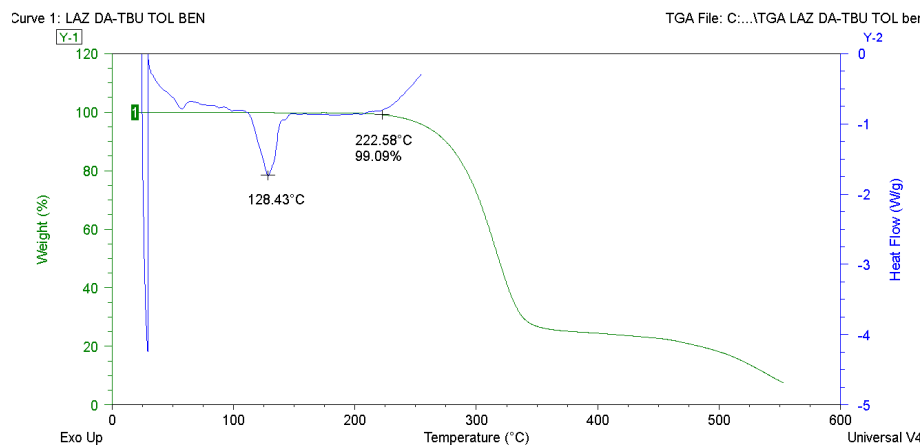


Figura 5.1.7: Termogramas de *t*Bu-DA-TPM recristalizado de benceno.

También se intentaron recristalizaciones en etanol, metanol, éter, acetato de etilo, acetona, cloroformo, diclorometano y THF, pero el producto no precipitó, formándose en todos los casos muestras oleosas que se tuvieron que secar con vacío y calentamiento.

El producto es insoluble en agua a diferencia de otras animas y muy poco soluble en hexano, por ello esperamos que la baja solubilidad en este disolvente pudiera ser buena para su purificación.

5.1.3. Recristalización de *t*Bu-DA-TPM de hexano.

A pesar de la baja solubilidad del compuesto *t*Bu-DA-TPM en hexano (3 g producto en 500 mL de hexano), se recristalizó en este disolvente, donde el espectro de RMN ^1H del producto obtenido muestra la disminución de manera apreciable de la cantidad de señales de impureza. El espectro se puede observar en la Figura 5.1.8.

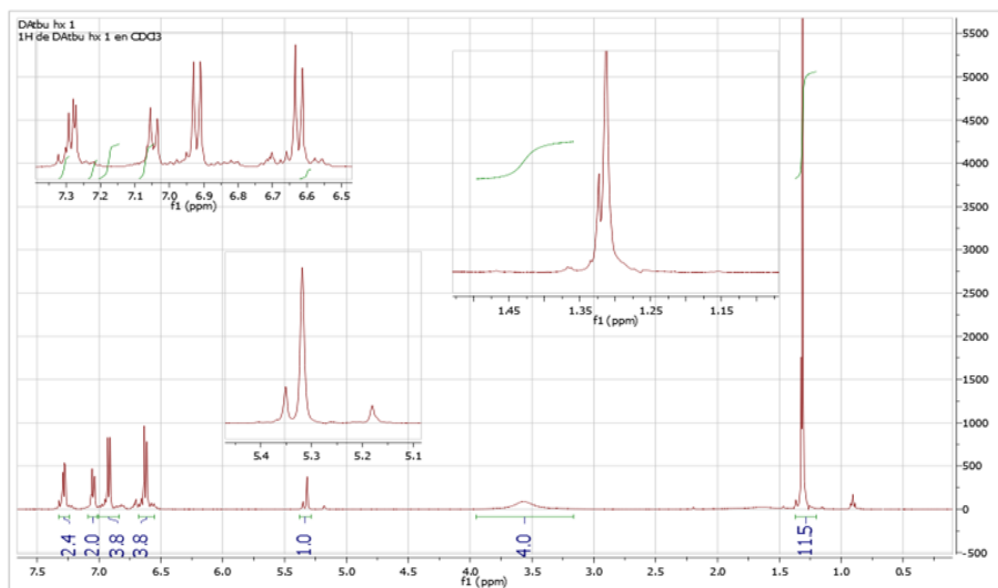


Figura 5.1.8: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM recristalizado de hexano.

Se realizó una segunda recristalización (mismas condiciones), el espectro de RMN ^1H del producto obtenido se muestra en la Figura 5.1.9. En este espectro podemos observar una ligera mejora con respecto a su antecesor,

con señales mejor definidas. Cabe resaltar la presencia de un multiplete en 6.69 ppm, un singulete en 5.35 ppm y un singulete en 1.32 ppm como señales exógenas al compuesto deseado, aunque estas son de menor intensidad en comparación a la muestra reprecristalizada una vez.

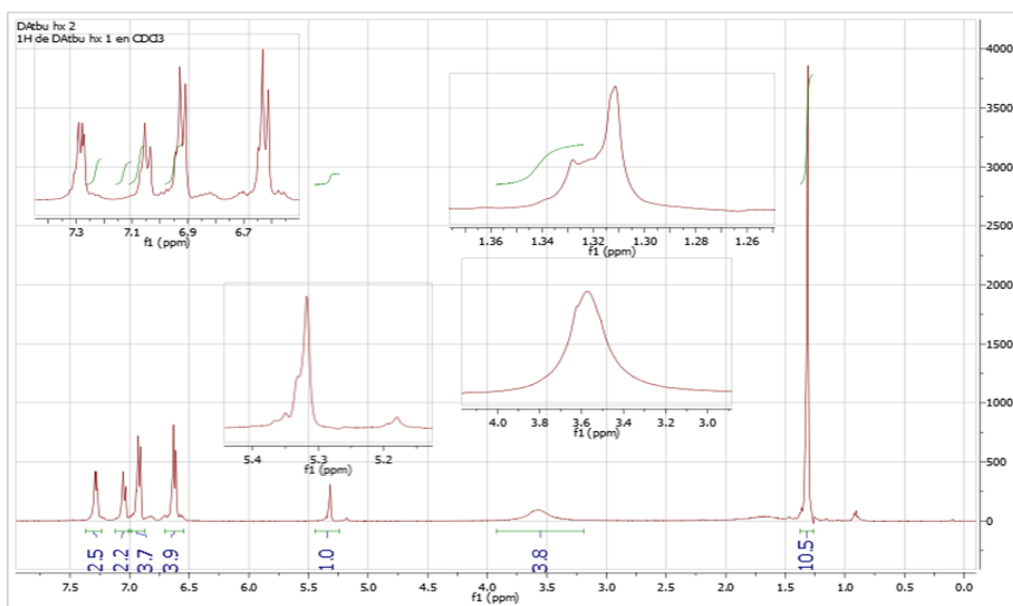


Figura 5.1.9: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM reprecristalizado de hexano dos veces.

5.1.4. Recristalizaciones de *t*Bu-DA-TPM·HCl.

Debido a que las sales derivadas de aminas tienen una solubilidad diferente, se sintetizó el *t*Bu-DA-TPM·HCl para intentar purificarlo, y se hicieron recristalizaciones de etanol y acetona; a pesar de ello, no hay mejora del producto. Se muestran los espectros de RMN ^1H de productos crudos y

tratados, con fines comparativos.

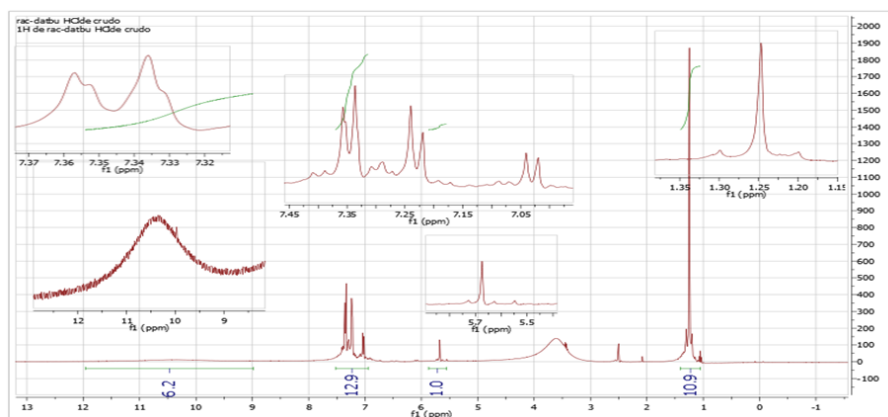


Figura 5.1.10: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM·HCl.

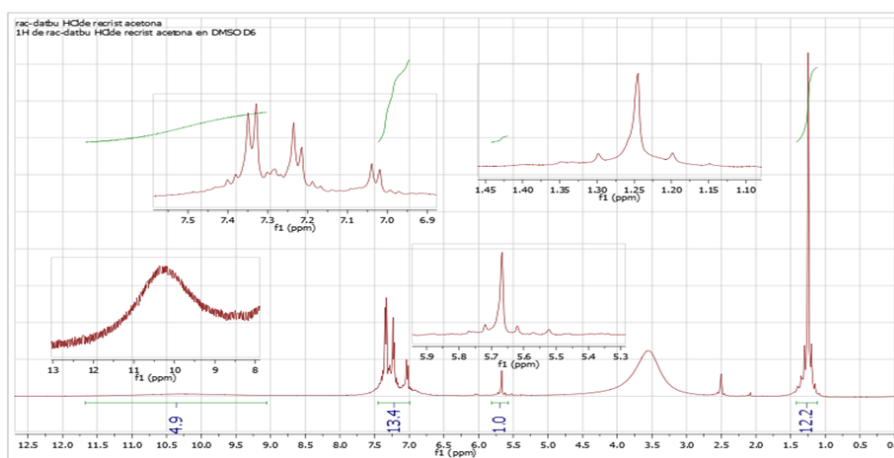


Figura 5.1.11: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM·HCl recristalizado de acetona.

En la Figura 5.1.12 y la Figura 5.1.11 podemos observar un singulete en 10.32 ppm, cuya geometría y ubicación corresponde con los protones de $(\text{NH}_3)^+$ de la sal; las señales en la zona aromática integran para 13H y se

observa un singlete en 5.67 ppm, correspondiente al protón metino del carbono central, y 10H en un singlete en 1.25 ppm correspondiente a los protones del grupo tertbutilo. Es decir, exactamente el mismo espectro que el producto sin recrystalizar en ambos casos, por lo cual se decidió hacer un tratamiento térmico para intentar sublimar el producto como sal.

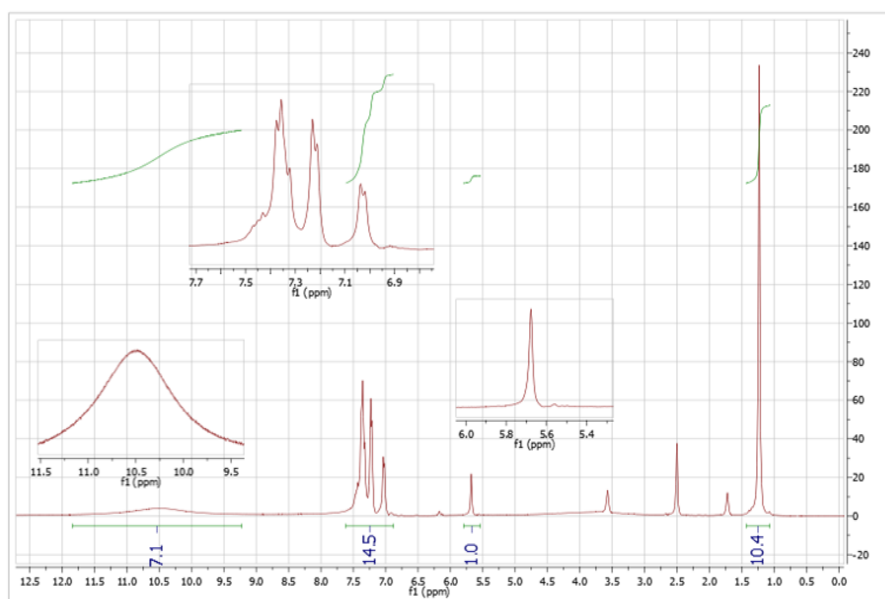


Figura 5.1.12: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM·HCl recrystalizado de THF.

5.1.5. Tratamientos térmicos de *t*Bu-DA-TPM·HCl.

La impureza presente en las muestras anteriores impidió que se pudiera sublimar o destilar con la amina libre; mientras que, las sales poseen diferentes propiedades térmicas, por esta razón el hidrocloreto de *t*Bu-DA-

TPM se llevó a un tratamiento térmico de 130 °C por una hora con un vacío de 10^{-6} bar. No se logró sublimar nada y el espectro de RMN ^1H del producto después del tratamiento se muestra en la Figura 5.1.13.

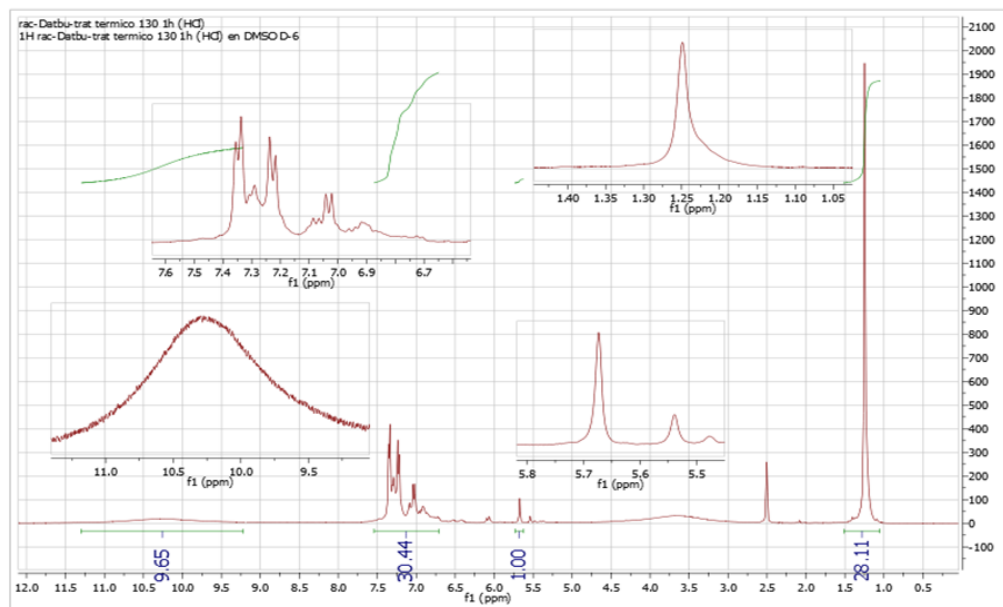


Figura 5.1.13: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM·HCl después del tratamiento térmico.

Como se observa en el espectro, el producto contiene aún mucha impureza y tampoco fue posible recuperar la diamina al neutralizar el compuesto con $\text{NaOH}(ac)$ $\text{pH} \geq 12$.

5.1.6. Purificación de *t*Bu-DA-TPM por columna cromatográfica.

Al producto recristalizado dos veces de hexano se separó por columna de alúmina básica, recuperándose 3 fracciones, las cuales se caracterizaron por espectroscopia de RMN ^1H . La primera fracción fue de color amarillo claro con un precipitado color blanco, el cual se secó y su espectro se muestra en la Figura 5.1.14.

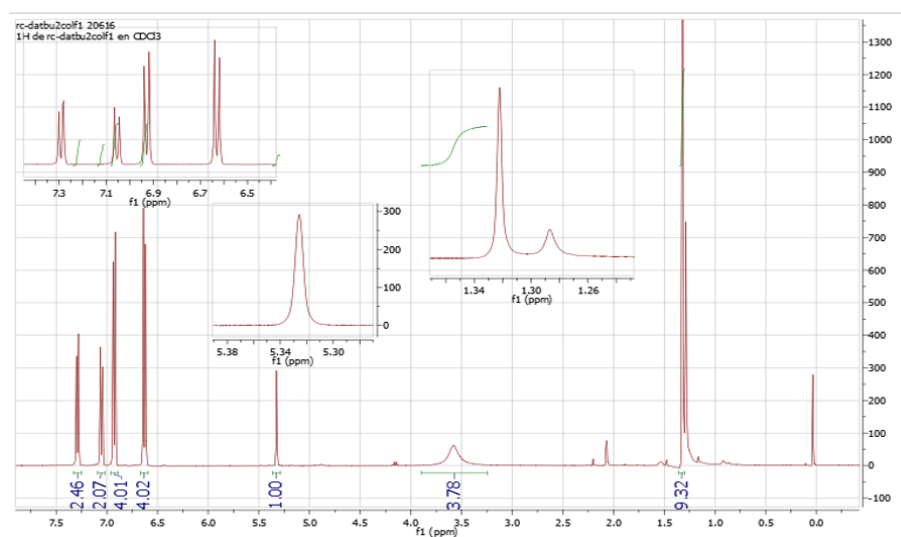


Figura 5.1.14: Espectro de RMN ^1H de la primera fracción.

La segunda fracción, de color ligeramente amarilla da un precipitado blanco después de la evaporación, el cual también fue caracterizado por espectroscopia de RMN ^1H , el espectro se muestra en la Figura 5.1.15. Las señales de este espectro corresponden a *t*Bu-DA-TPM que aparentemente es puro,

sobre todo por la presencia de un singulete en 1.3 ppm, sin ninguna señal adicional observada en la primera fracción.

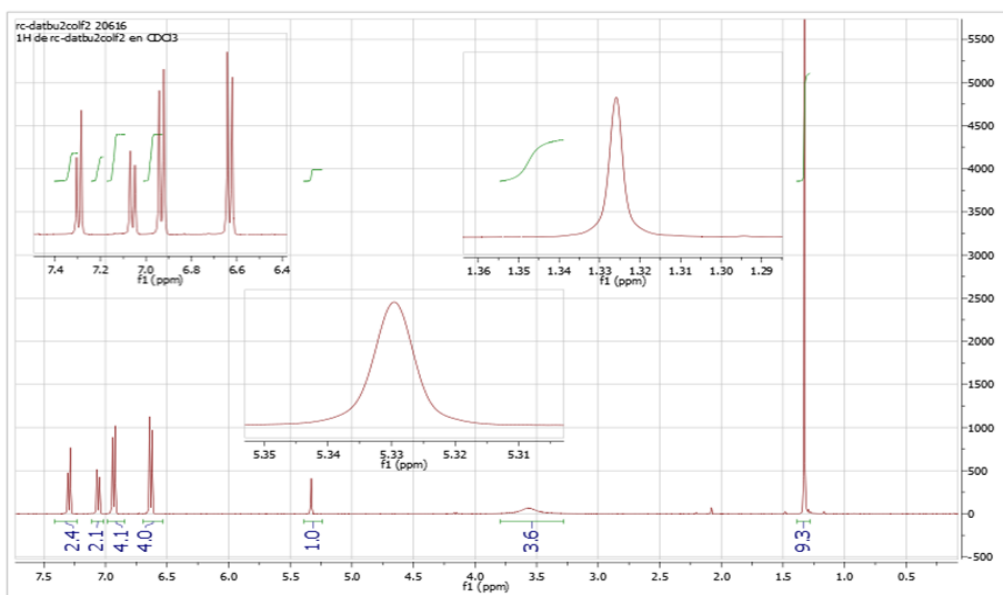


Figura 5.1.15: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM de la fracción dos.

Utilizando este monómero como tal, no logramos obtener polímeros de masa molecular suficientemente alta. La Figura 5.1.16 muestra los análisis térmicos de *t*Bu-DA-TPM que se obtuvo en la segunda fracción. Donde podemos observar que no existe descoordinación de disolvente de acuerdo al TGA y el producto no pierde masa hasta 220 °C. Es importante aclarar que en el DSC observamos una señal correspondiente al punto de fusión de la diamina, con un máximo en 160 °C, pero es asimétrica y tiene una base muy ancha para corresponder a un producto de alta pureza.

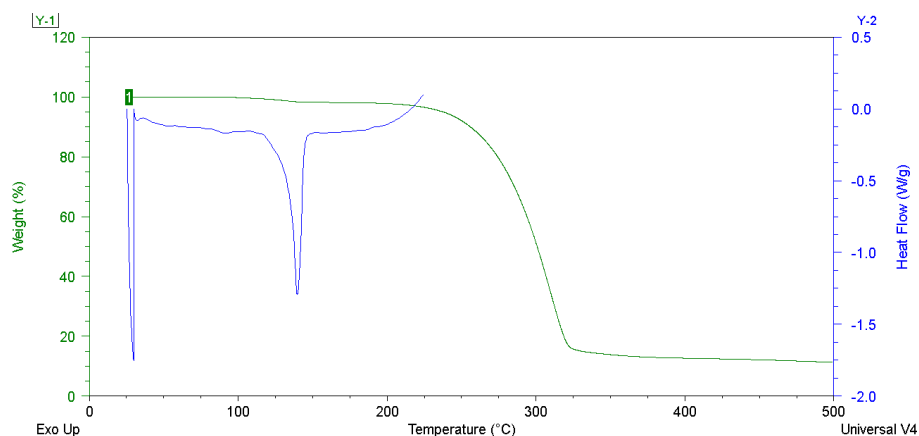


Figura 5.1.16: Termogramas de *t*Bu-DA-TPM de la fracción dos.

La última fracción recuperada con metanol, dio un precipitado de color café oscuro y su espectro de RMN ^1H se muestra en la Figura 5.1.17. Esta fracción a diferencia de las previas, muestra un color oscuro en su precipitado, también tiene una alta solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, como etanol, metanol, THF, acetato de etilo, acetona, éter, etcétera. En la Figura 5.1.17 podemos observar que existen 4 grupos de señales en la zona aromática, se puede identificar que estas señales se encuentran justo en las mismas zonas de aparición del compuesto *t*Bu-DA-TPM, por esta razón la espectroscopía de RMN ^1H no es una técnica de caracterización de pureza del todo confiable para este caso, dado la superposición de señales.

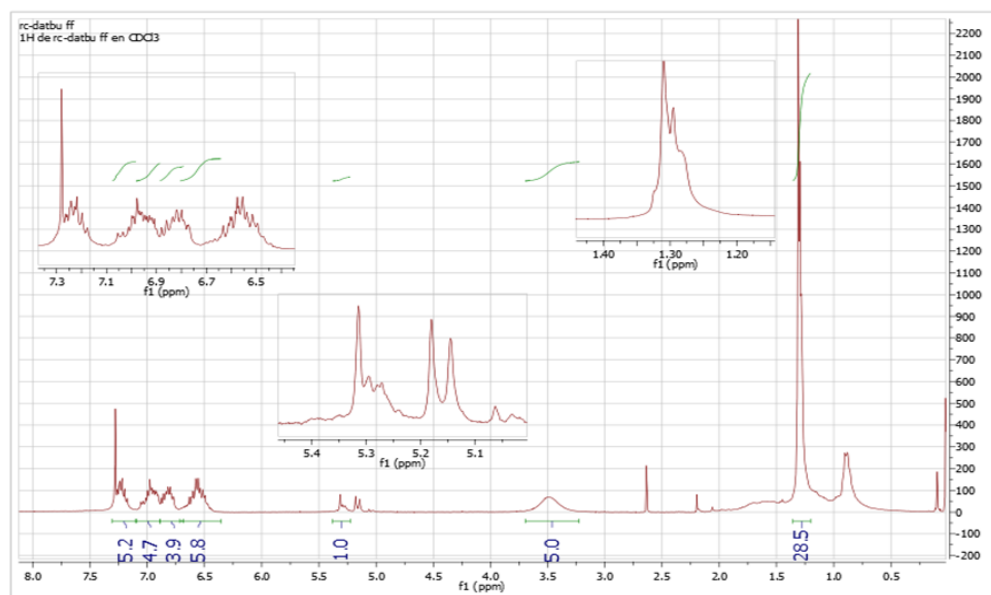


Figura 5.1.17: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM de la fracción tres.

5.1.7. Tratamiento térmico de las fracciones obtenidas por cromatografía.

La segunda fracción obtenida por cromatografía, mostró un espectro de RMN ^1H que corresponde a *t*Bu-DA-TPM más puro de todos, pero la pureza no fue lo suficientemente alta. Para mejorar la pureza sublimamos el producto a 140-160 °C en vacío de 10^{-6} bar con un dedo frío (enfriado por agua helada). Después de una hora se obtuvo alrededor del 5-7 % del producto sublimado, cuyo espectro de RMN ^1H se presenta en la Figura 5.1.18.

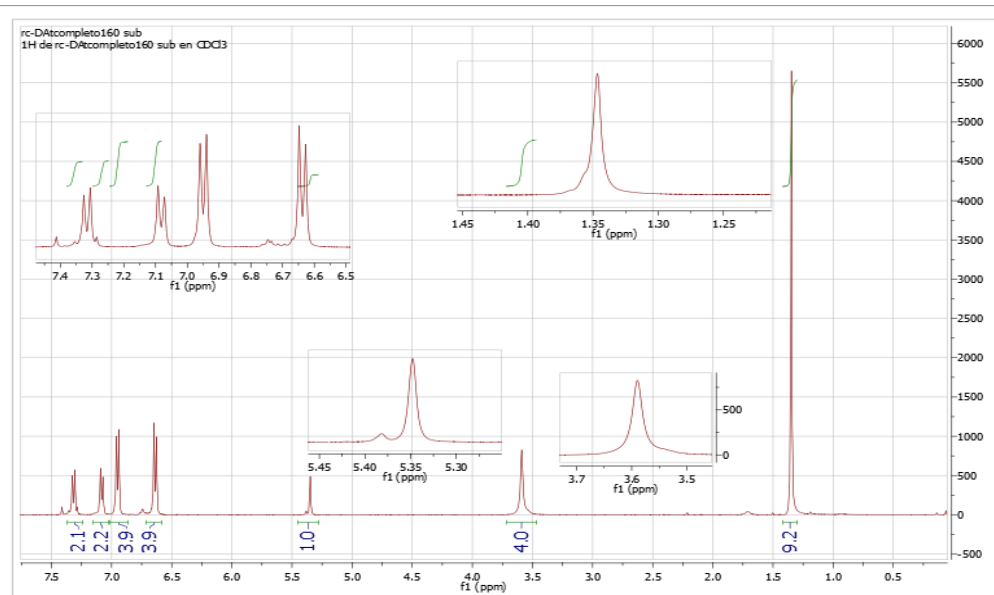


Figura 5.1.18: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM sublimado.

El espectro de RMN ^1H de la parte no sublimada se muestra en la Figura 5.1.19. Ambos espectros presentan señales del *t*Bu-DA-TPM, pero en la parte sublimada se presentan pequeñas señales de impureza. La parte que no sublimó se ve más pura, demostrando que el tratamiento térmico logró quitar las impurezas.

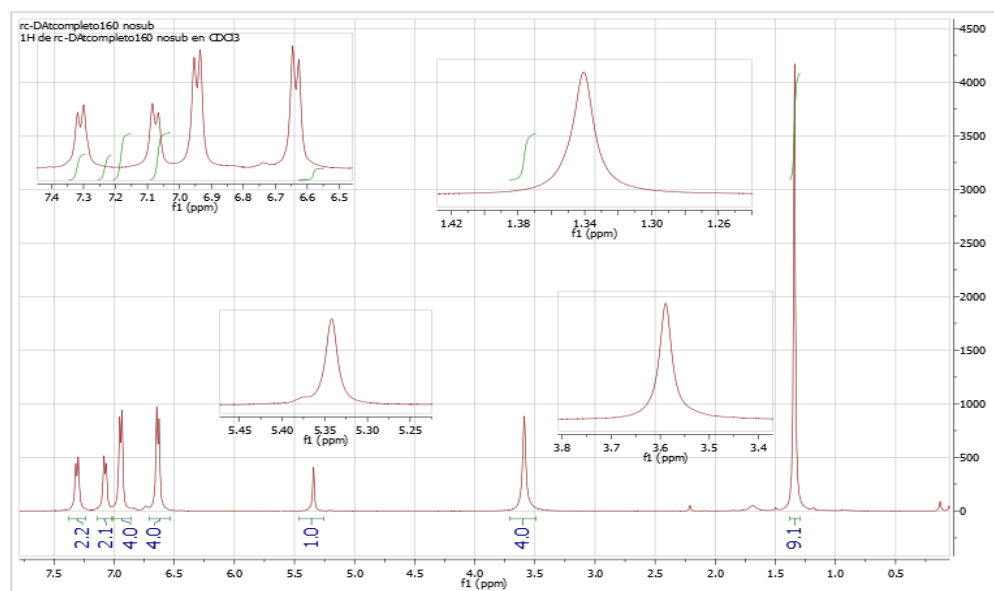
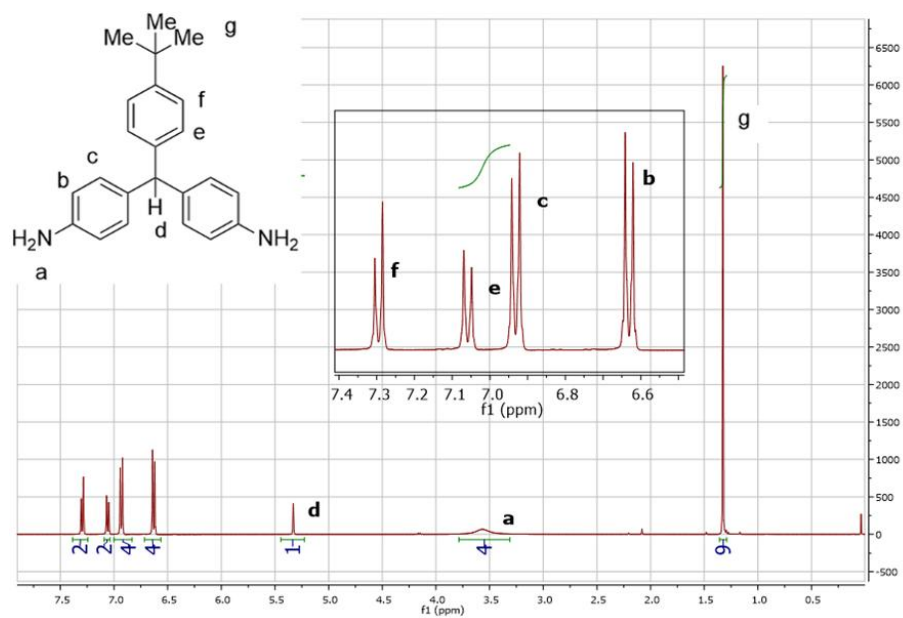
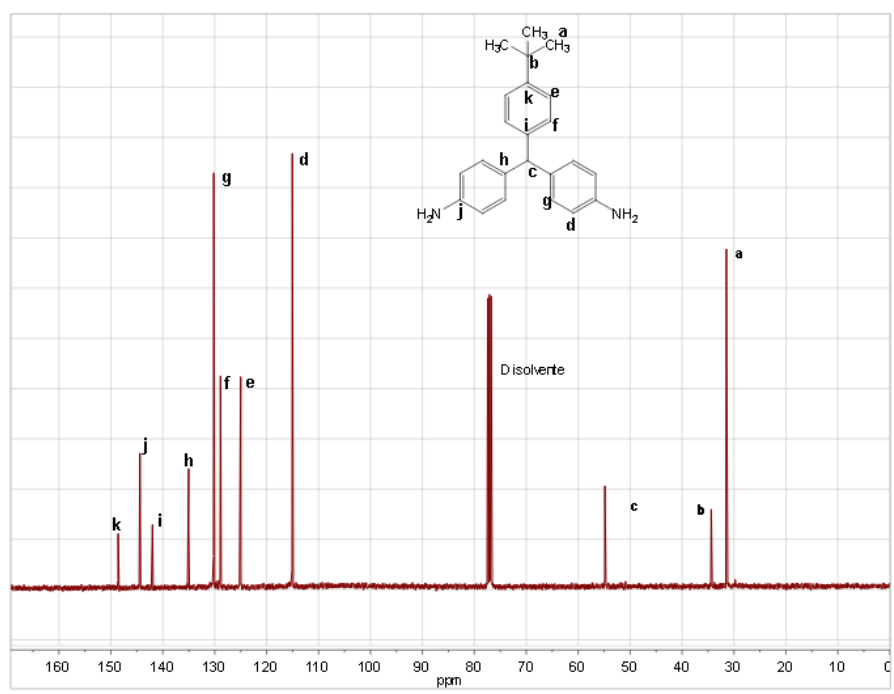


Figura 5.1.19: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM no sublimado.

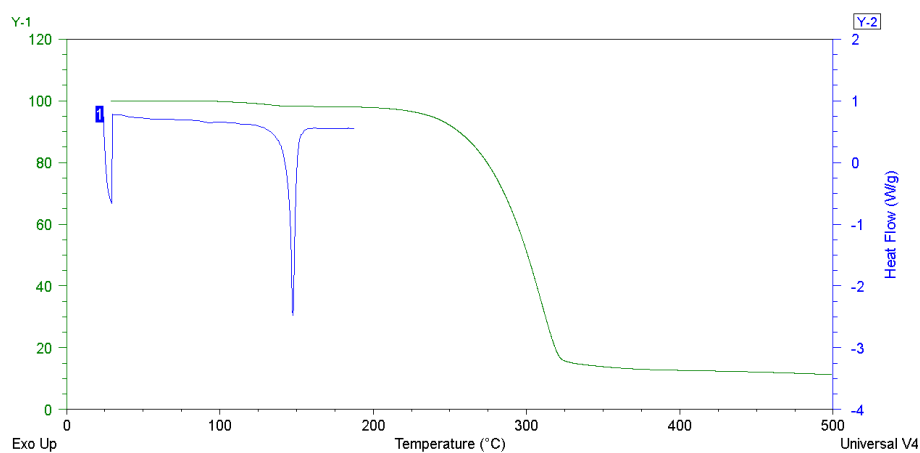
La parte no sublimada después se recrystalizó de MeOH y su espectro de RMN ^1H se muestra en la Figura 5.1.20. Como se puede observar en el espectro, se eliminan las pequeñas señales de impurezas y existe un cambio en la forma de los dobletes, además existe una mejora en la integración de señales; todo esto comparándolo con el caso anterior.

El espectro de RMN ^{13}C (Figura 5.1.21) muestra con claridad ocho señales en la zona aromática, sin la presencia observable de señales satélite. La asignación se encuentra en la Figura 5.1.21.

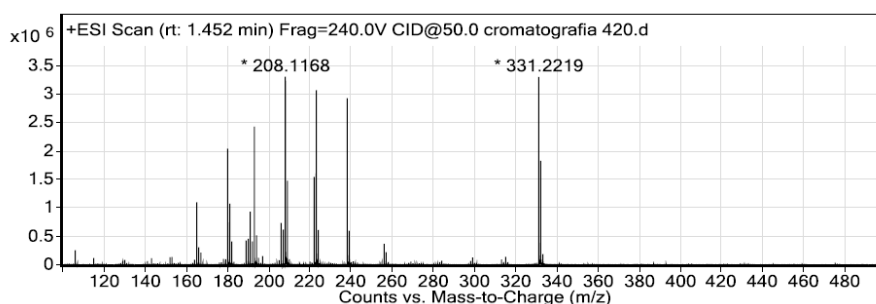
Figura 5.1.20: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM purificado.

Figura 5.1.21: Espectro de RMN ^{13}C de *t*Bu-DA-TPM.

Este producto purificado fue caracterizado por TGA, donde podemos observar una estabilidad térmica hasta 220 °C, y en el DSC se observa una señal simétrica y afilada en 159 °C asociada al punto de fusión.

Figura 5.1.22: Termogramas de *t*Bu-DA-TPM purificado.

Adicionalmente, en el espectro de masas de alta resolución (Figura 5.1.23), podemos observar el ión molecular en 331.2219 m/z correspondiente a $[M + H]^+$ mientras que el cálculo para $C_{23}H_{27}N_2$ está en 331.2174 m/z y una señal principal en 238.1604 m/z , es decir con pérdida de 93.0570 m/z , coherente con la pérdida de una molécula de anilina del ión molecular.

Figura 5.1.23: Espectro de masas de *t*Bu-DA-TPM.

El producto resultó mucho más fácil de recrystalizar, en relación a su ante-

cesor, pudiéndose recristalizar de etanol, metanol y acetona para obtener cristales, esto es contrastante con todos los productos anteriormente obtenidos, ya que se se obtenía polvo precipitado todos los casos. Se obtuvieron monocristales de metanol, por ello se pudo realizar la difracción de rayos X de monocristal, los cuales se muestran en la Figura 5.1.24.

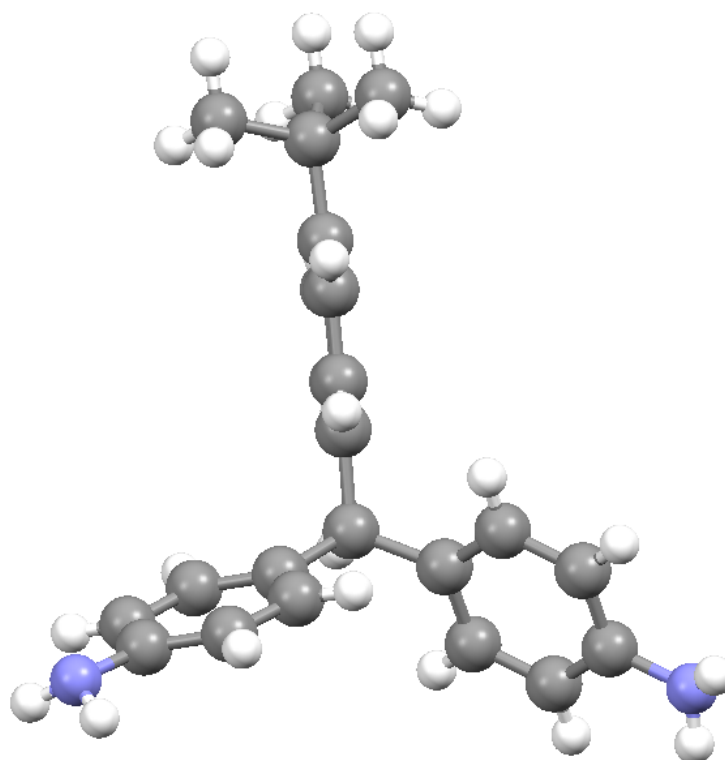


Figura 5.1.24: Estructura molecular de *t*Bu-DA-TPM de rayos X de monocristal.

Debido a las complicaciones que presentó la purificación de la *t*Bu-DA-TPM, para poder establecer una estrategia en la cual la síntesis evitara o disminuyera de una manera eficaz la formación de impurezas, empeza-

mos una búsqueda del mecanismo de formación de DA-TPM. La revisión bibliográfica presentó resultados poco alentadores, ya que no se encontró una si no dos propuestas de mecanismo de reacción [74, 75] con múltiples inconvenientes en cada una, además de ser de naturaleza contraria y no estar basados en cálculos teóricos o experimentales.

5.2. Mecanismos de formación de DA-TPMs reportados.

Como se mencionó con anterioridad, existen en la literatura dos propuestas de mecanismo de reacción para la formación de DA-TPMs [74, 75], estas propuestas se encuentran en las Figuras 5.2.1 y 5.2.2.

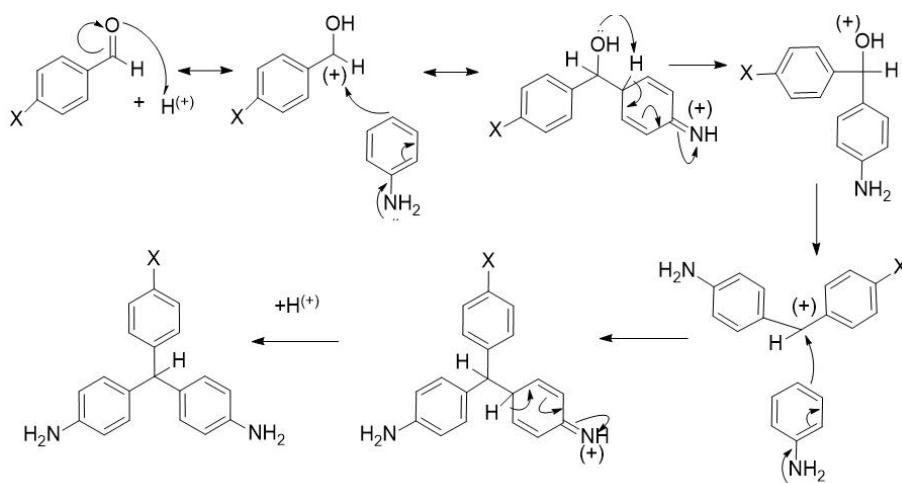


Figura 5.2.1: Esquema de formación de DA-TPM's informada por Ahmadi [74].

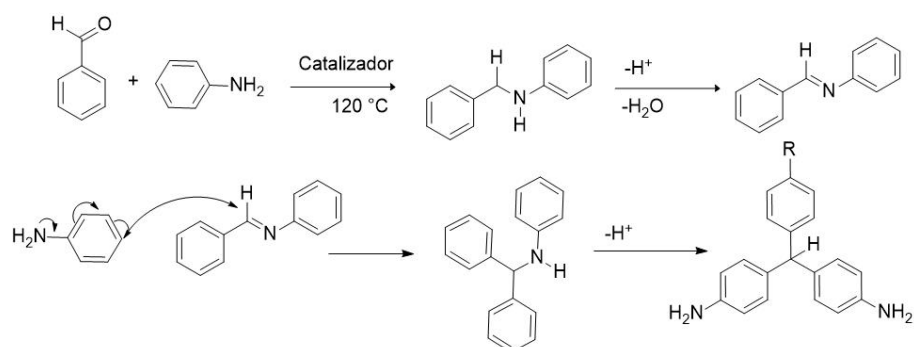


Figura 5.2.2: Esquema de formación de DA-TPMs, informada por Alinezhad [75].

La principal diferencia entre las propuestas es que en la propuesta de Alinezhad [75] se establece a las DA-TPMs como “un derivado de las iminas correspondientes”, es decir, establece que la formación de la imina es crucial para la formación de las DA-TPMs (Figura 5.2.2). En esta propuesta existe un número grande de pasos obviados, los cuales se discuten a detalle más adelante.

La segunda propuesta de mecanismo de reacción [74] está basada en ataques de la posición 4 del anillo aromático al aldehído activado. En esta propuesta se omiten menos pasos de reacción y no pasa por intermedios aislables de forma sencilla, como el caso de la propuesta basada en iminas.

Debido a las características de las propuestas anteriores se sintetizó la imina correspondiente. Adicionalmente se obtuvo DA-TPM para fines compa-

rativos. Se decidió hacer la mayor parte de los estudios mecanísticos con DA-TPM en lugar de *t*Bu-DA-TPM, debido a que los rendimientos y esquemas de purificación ya son conocidos y es más económico.

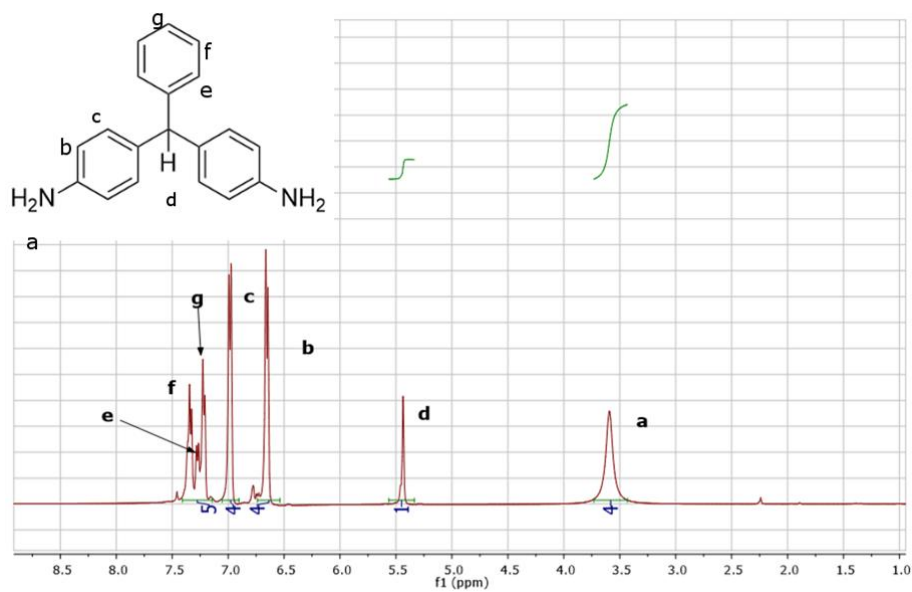


Figura 5.2.3: Espectro de RMN ¹H de DA-TPM.

Se presenta el espectro de la imina intermediaria clave en la reacción, se caracterizó por espectroscopía de RMN ¹H (Figura 5.2.4).

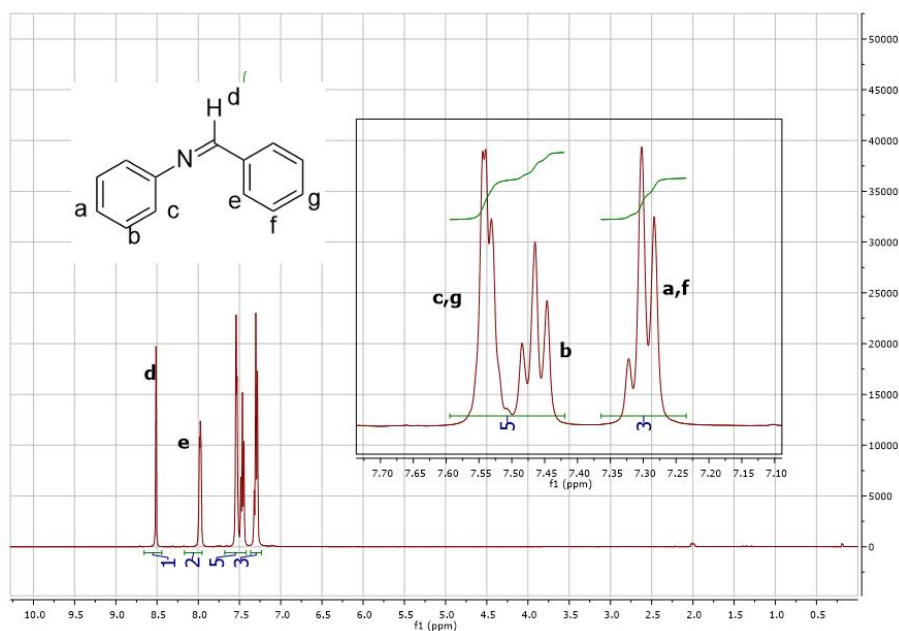


Figura 5.2.4: Espectro de RMN ^1H de la 4,4'-bencilimina.

5.3. Determinación del mecanismo de formación de DA-TPMs.

Debido a los reportes sobre dos posibilidades de mecanismo de formación de DA-TPMs, se hizo un estudio que incluyó una serie de experimentos que controlan variables en la reacción como: temperatura, exceso de cantidad de catalizador, cantidad de anilina y tiempo de reacción.

5.3.1. Cinética de la reacción de la formación de DA-TPMs.

Decidimos seguir el avance de la reacción entre anilina y tertbutilaldehído, bajo las condiciones descritas en la sección 4.2.1.2 a 180 °C vía espectroscopía de RMN ^1H , sacando muestras a diferentes tiempos de reacción. Este estudio fue realizado para ambos aldehídos con resultados similares, pero la señal del grupo tertbutilo es muy sensible a las impurezas, lo que nos ayudó a obtener información adicional y/o más precisa; el resultado se presenta en la Figura 5.3.1. Como podemos observar, en los primeros 5 minutos de reacción prácticamente desaparecen las señales de reactivos y las señales correspondientes a la imina se observan claramente, señales etiquetadas como im-e e im-d en la figura. No obstante, a tiempos más largos estas señales desaparecen.

De la misma forma, a tiempos superiores a los 35 min el espectro no presenta cambio alguno, por lo cual podemos decir que la reacción ha concluido.

La presencia de la imina al principio de la reacción y su subsecuente desaparición, indica que ésta ha reaccionado, por lo que con sólo esta evidencia es imposible inclinarse a favor de cualquiera de las propuestas de mecanismo.

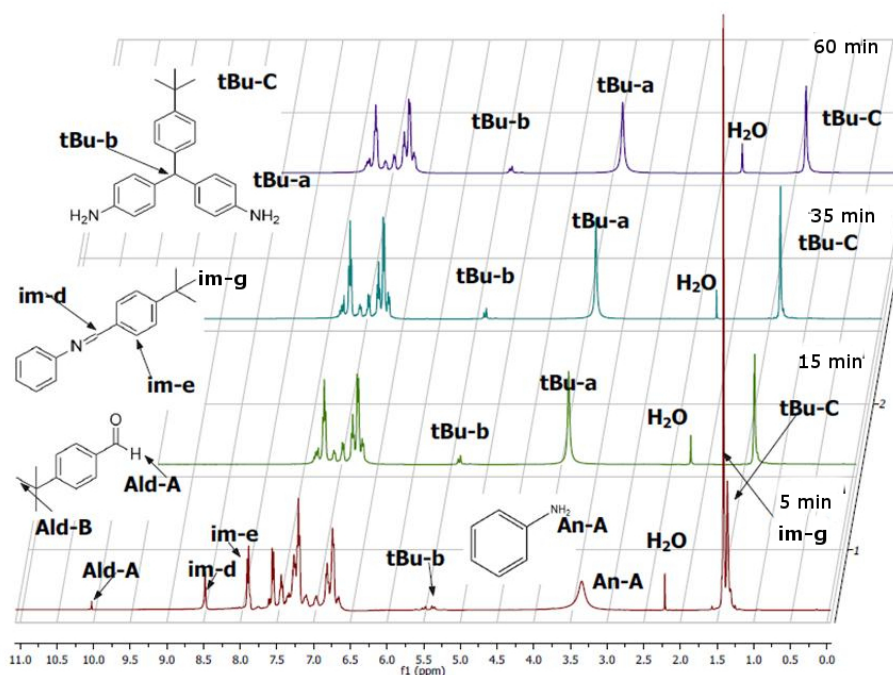


Figura 5.3.1: Espectro de RMN ^1H de cinética de formación de *t*Bu-DA-TPM.

La cinética obtenida con DA-TPM fue muy parecida.

5.3.2. Efecto de la temperatura.

Esta serie de experimentos, en los que variamos la temperatura desde 130 °C hasta 180 °C, nos ayudó a determinar si existe una región de temperaturas donde predomine un mecanismo de reacción sobre el otro, con este supuesto deberíamos ver el mismo producto principal, pero acompañado de diferentes proporciones de subproductos.

En la Figura 5.3.2 podemos observar el efecto de la temperatura, al terminar las 4 h de reacción, crudos de reacción poseían una composición idéntica, no importando la temperatura a la cual se llevaran a cabo, se muestran como ejemplos los casos extremos (130 °C y 180 °C) y el compuesto puro; la reacción a menor temperatura (se probó 115-125 °C) no se lleva a cabo. No se elevó más la temperatura debido a que la reacción se encuentra en reflujo (debido a la anilina).

La evidencia muestra que la temperatura no juega un rol importante en la obtención de la diamina, o en determinar un posible mecanismo de reacción sobre otro, esto debido a que en todos los casos llegamos a las mismas mezclas de reacción, es decir que no existe una región de temperatura donde se lleve a cabo un mecanismo de reacción preferente sobre otro, la temperatura sólo tiene un efecto en el tiempo total de reacción.

No debemos olvidar la presencia de imina a tiempos cortos que supondría que el mecanismo de reacción, que parte de la imina como un intermedio, está presente; sin embargo, esto no descarta el otro mecanismo.

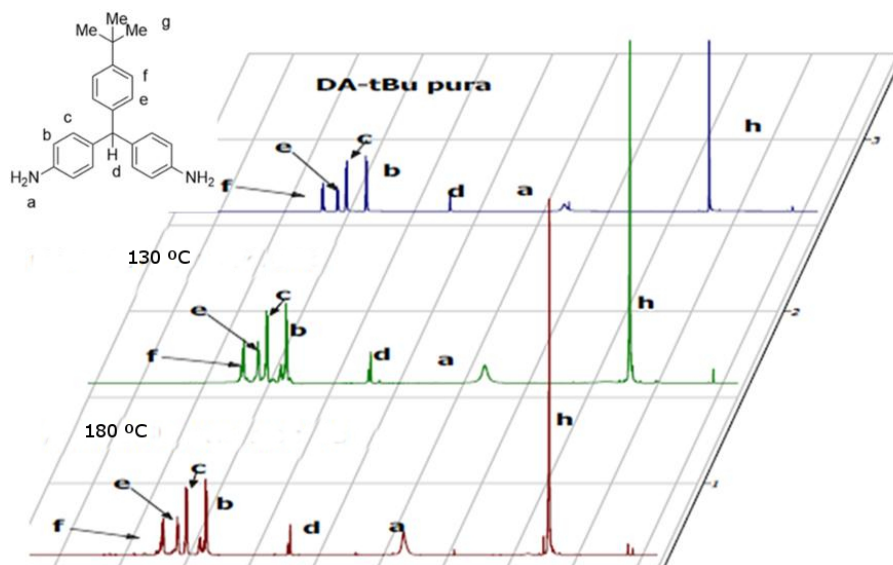


Figura 5.3.2: Espectro de RMN ^1H de *t*Bu-DA-TPM crudo a diferentes temperaturas de reacción.

5.3.3. Efecto del exceso de catalizador.

El hidrocloreto de anilina es una forma sencilla de acidificar la reacción, aunque también implica la inclusión de una molécula de anilina bloqueada. Considerando que uno de los pasos intermedios propuestos para la formación de DA-TPMs es la formación de imina, es importante considerar esta variable.

La utilización de otros ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico, se omitieron para evitar la utilización de ácidos tan fuertes.

La obtención del hidrocloreto de anilina es sencilla, incluso es un reactivo

disponible comercialmente.

Cabe resaltar los siguientes resultados:

- En ausencia de hidrocloreto de anilina no se lleva a cabo la reacción a ninguna temperatura, el espectro de RMN ^1H después de 24 h no muestra la formación de producto ni a nivel trazas.
- La reacción hecha sólo con clorhidrato de anilina muestra una formación de producto a nivel trazas después de 4h.

5.3.4. Efecto del exceso de anilina.

En experimentos previos se ha observado que la anilina juega un rol no sólo como reactivo, sino que además es el disolvente de la reacción, aunado a esto debemos considerar que si la estequiometría no es al menos 2:1 anilina:benzaldehído, en las condiciones de reacción el benzaldehído siempre es un reactivo limitante.

Debido a las proporciones estequiométricas de la reacción de formación de las DA-TPMs, es necesario el suponer que el exceso de anilina favorecería un mecanismo sobre otro.

En este sentido, en las reacciones realizadas a bajas concentraciones de anilina, se debería observar favorecido el mecanismo en el cual la imina

es el primer intermediario estable, esto se sustenta en la suposición de la disponibilidad de reactivos *in situ* generando un control tipo “reactivo limitante”.

La caracterización por espectroscopía de RMN ^1H (Figura 5.3.3)¹ nos muestra que el exceso de anilina no juega un papel importante en la selectividad de la reacción, dado que se llega productos similares.

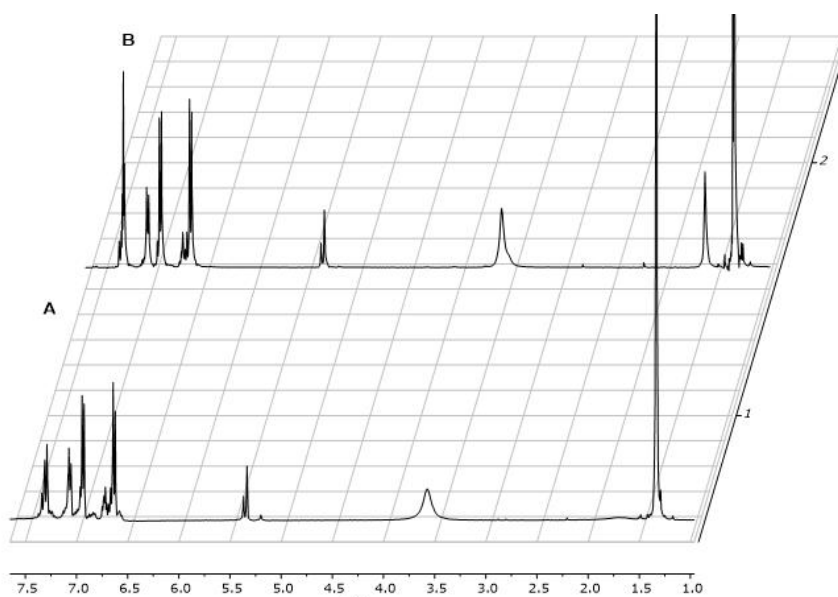


Figura 5.3.3: Espectro de RMN ^1H usando *t*Bu-aldehído:anilina en relaciones molares de 1.0:2.2 (A) y 1.0:6.0 (B).

En resumen, el exceso de catalizador y de anilina no poseen implicaciones sobre el control de la reacción, lo mismo podemos decir de la temperatura.

¹Ambas muestras se lavaron con agua abundante para remover el exceso de anilina.

5.3.5. Formación de DA-TPMs desde iminas.

La primera reacción fue entre la imina, la anilina y hidroloruro de anilina, y no conduce a la formación de productos controlados.

El análisis de los crudos de reacción muestra que en ningún caso expuesto (véase la Figura 5.3.1), se observa la formación de la DA-TPM.

En presencia de hidrocloreuro de anilina, se observa la conversión de la imina en otro producto, que presumimos no es la DA-TPM, debido a la ausencia de señales en 5.35 ppm (véase ampliación de la Figura 5.3.4).

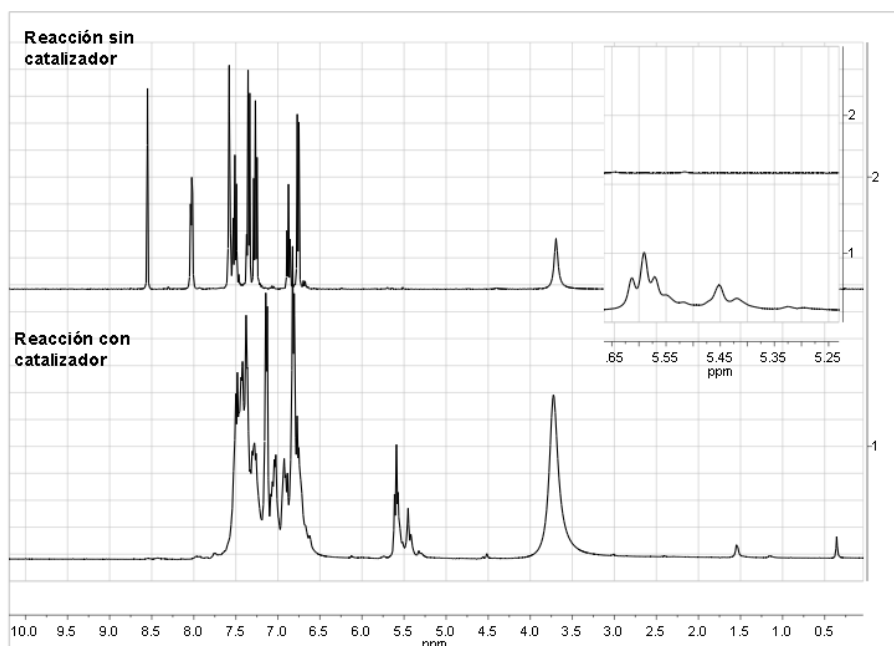


Figura 5.3.4: Espectro de RMN ^1H de los productos partiendo de imina.

5.3.6. Mecanismos de formación de DA-TPM reportados.

Un estudio de las condiciones de reacción en la literatura especializada nos condujo a la observación de que la reacción si bien no llevaba a la formación de DA-TPM, la imina reaccionaba en la formación de otro producto, conocido comúnmente como aminal, que es el producto de condensación entre una imina y una anilina en medio ácido [77, 78, 79].

Considerando las condiciones de reacción y la literatura disponible, podemos decir que la formación del aminal es una reacción que está presente durante la formación de DA-TPMs; en la Figura 5.3.5 se muestra el mecanismo de formación de aminales.

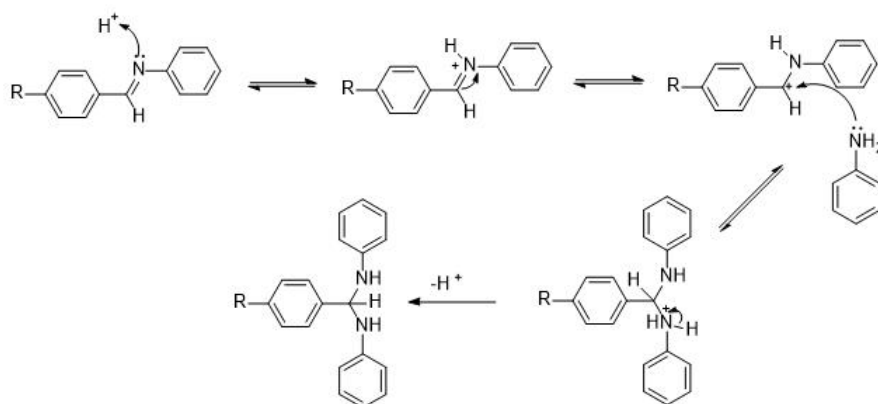


Figura 5.3.5: Mecanismo de formación de aminal.

El experimento llevado a cabo descarta totalmente la posibilidad de la formación de la diamina vía imina, ya que no se lleva a cabo este paso, además

no existe evidencia de la formación del último intermediario propuesto en el mecanismo (etiquetado como Int-A en la Figura 5.3.6).

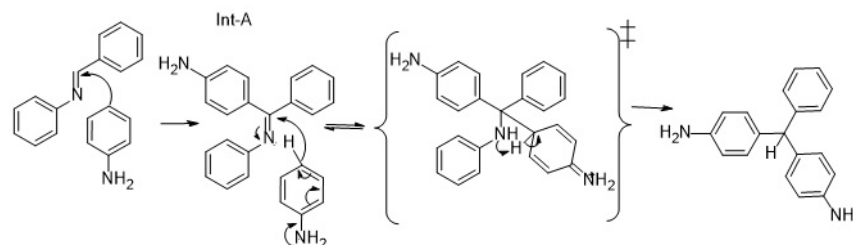


Figura 5.3.6: Pasos teóricos de reacción para la formación de DA-TPM partiendo de imina.

La misma reacción fue llevada a cabo en 5% de hidrocloreuro de anilina y muchos productos fueron encontrados, la DA-TPM no es uno de ellos; esto se puede deber a dos razones, no se forma el “Int-A” o el paso final de la formación de la diamina, que incluye la transposición, no se lleva a cabo.

En la Figura 5.3.7 podemos observar la hipotética transposición para formar el producto diamina, esta es una transposición a 5 enlaces de distancia (Ruta A), adicionalmente, es una ruta que implica una transición de una molécula estéricamente impedida y rígida. El segundo ataque, marcado como “ruta B”, si bien energéticamente parece más factible, no se lleva a cabo, por una de dos razones; primero, puede no estarse formando el “Int-A” o la regeneración de la anilina como grupo saliente es complicada, debido a la ausencia de un protón que catalice la reacción.

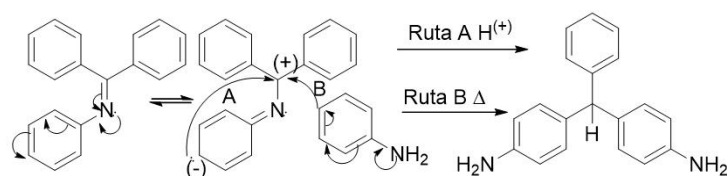


Figura 5.3.7: Último paso hipotético para la formación de DA-TPMs con imina como materia prima.

La utilización de dimetilánilina en lugar de la anilina previene la formación de la imina derivada, debido a que esta anilina está totalmente impedida, la reacción es bastante más lenta², la espectroscopía de RMN ¹H muestra, a pesar de ello, la formación de un sólo producto y ningún otro compuesto de manera significativa.

Adicionalmente, el control de los ataques en posición *para* resulta más efectivo, la presencia de posibles productos en posición *orto* se previene por presencia del grupo metilo que genera un impedimento estérico, como se puede observar en la Figura 5.3.8. Esta molécula está plenamente caracterizada en la literatura y es conocida comúnmente como leuco verde de malaquita [76, 80, 81, 82].

²Esto se puede deber a la mayor basicidad de las aminas terciarias frente a las secundarias, generando una competencia por el protón catalizador

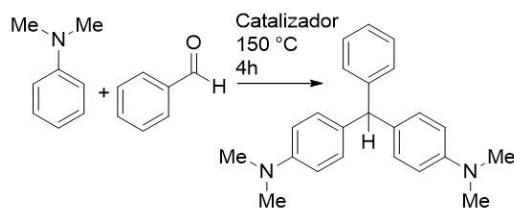


Figura 5.3.8: Esquema de reacción de N,N-dimetildiaminotrifenílmetano.

Para comprobar la idea de la amina en posición *para*, hicimos la reacción entre el hidrocloreuro de anilina y benzaldeído, para ello se utilizó NMP y DMSO para dos ensayos diferentes, en ningún caso se observó reacción. Esto es un claro indicativo de la necesidad de la presencia de un par de electrones libre en la imina, para generar el ataque que produce la reacción, como se mencionó con anterioridad.

Toda esta información apunta que la imina no es un intermediario en la formación de la DA-TPM, por lo cual se buscaron condiciones en las cuales se suprimiera de una manera significativa o total la formación de la imina derivada, para ello, aunado a los experimentos ya realizados, se hizo un experimento donde se aumentó agua a la reacción para prevenir la formación de imina, esto debido al principio de L^e Chatelier y aprovechando la reversibilidad de la reacción de formación de imina [74, 83, 84].

5.3.7. Efecto de agua en la reacción.

La formación de la imina en las condiciones de reacción es imposible de evitar, pero podemos ajustar las condiciones de reacción para que este producto lateral se vea disminuido; evitar rampas de calentamiento por debajo de los 130 °C es una manera, aunque, la adición de agua a la mezcla de reacción es otra forma de disminuir la presencia de imina en el seno de reacción [83, 84], esto debido a que el agua es capaz de desplazar el equilibrio de formación de la imina un poco hacia reactivos. Esto a pesar de que la mayor parte del agua se encuentra en forma de vapor circulando en el matraz de reacción. Esto se puede observar en la ampliación de la Figura 5.3.9, donde podemos monitorear la pureza de la reacción de una manera rápida.

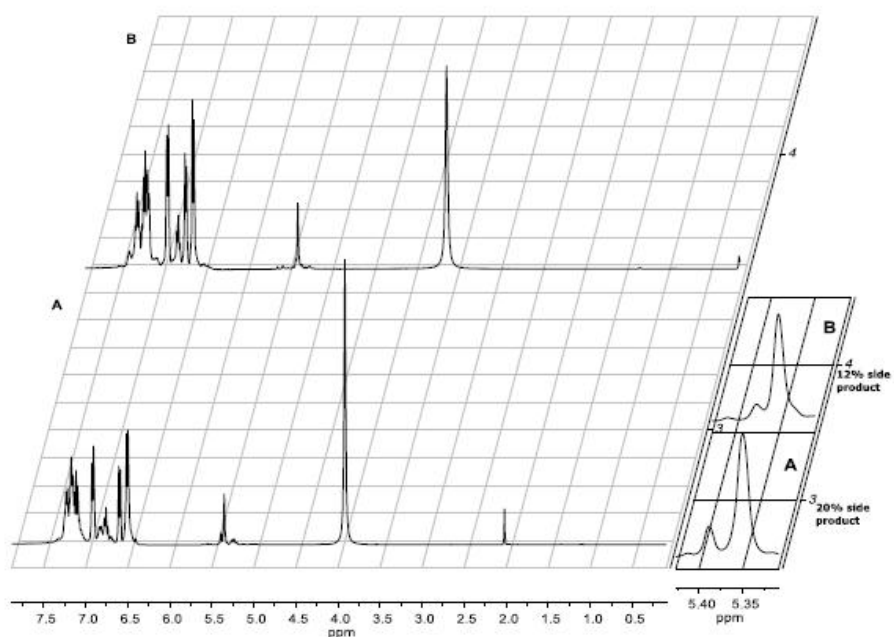


Figura 5.3.9: Espectro de RMN ^1H de DA-TPMs obtenidos sin adición de agua (A) y con la adición de 10% de agua (B).

Dado lo presentado en esta sección, las propuestas de mecanismo de reacción para la formación de las DA-TPMs que incluyen la imina como intermediario, pueden ser descartadas. Pues los experimentos que la utilizan como materia prima no llevaron a la formación de DA-TPMs, aunado a esto, cuando se previene la formación de la imina bloqueando la anilina, tampoco se forman las DA-TPMs. Por lo que podemos descartar este mecanismo.

Considerando las condiciones de reacción podemos concluir que la impureza formada es un aminal [77], la formación del aminal resultó imposible

de evitar en las condiciones de reacción, además, es muy difícil de remover para purificar la *t*Bu-DA-TPM.

5.4. Síntesis de poliimidas.

Como se mencionó en la sección 1.4 existen dos rutas principales para la síntesis de poliimidas: (1) de dos pasos y (2) de un sólo paso.

La ruta de dos pasos es común y normalmente se utiliza en la síntesis de un gran número de PIs, en esta ruta se forma un prepolímero sin la formación del ciclo de la imida (ácido poliámico), el cual es más soluble y procesable que el producto final. De este prepolímero se forman películas y después vía calentamiento térmico (imidización térmica) o utilizando agentes deshidratantes, como mezclas de aminas y anhídridos (imidización química), se cierra el ciclo imídico directamente en la película formada. Para detalles ver el esquema 1.2.2.

La principal desventaja de esta ruta, además de que es de dos pasos, es que durante la imidización normalmente baja la masa molecular, particularmente al utilizar la imidización térmica. Adicionalmente, el tratamiento térmico puede conllevar a otras reacciones no deseadas.

En la ruta de un sólo paso, la formación del polímero y cierre del ciclo imídico ocurre simultáneamente utilizando disolventes de alta temperatura

de ebullición (alrededor de 200 °C). Este método es mucho menos sensible a los cambios de relaciones estequiométricas entre el dianhídrido y la diamina, y también conlleva a polímeros de estructura homogénea y mayor masa molecular, en comparación con los obtenidos en la ruta de dos pasos. Para utilizar esta ruta el polímero debe ser soluble en el disolvente utilizado, requisito que cumplen un número muy restringido de PIs. Además, fue demostrado que los disolventes amídicos en los que este tipo de polímero son más solubles, como DMF o DMA (dimetilacetamida), no se pueden utilizar porque afectan significativamente la masa molecular del polímero[49].

De acuerdo con los datos obtenidos en nuestro grupo de trabajo, en relación a la síntesis de PIs utilizando como base DA-TPM, la ruta de un paso resulta en polímeros de más alta masa molecular y mejores propiedades mecánicas. En el estudio llevado a cabo por nuestro grupo de trabajo, donde se comparan las poliimidas sintetizadas utilizando las formas de imidización anteriormente mencionadas (un paso y dos pasos con imidización térmica y química), demostró que las PIs obtenidas por el método de un paso, presentan mayor durabilidad en condiciones ambientales severas[49].

Debido a estas razones y tomando en cuenta que el polímero obtenido con *t*Bu-DA-TPM debería ser más soluble gracias a los grupos voluminosos de *tert*butilo, decidimos utilizar en este trabajo la ruta de síntesis de un paso.

Se probaron varias condiciones para obtener el polímero, las cuales se enumeran a continuación.

5.4.1. Disolventes

Se probaron como medios de reacción al NMP y al ácido benzoico sin éxito alguno, con temperaturas de 200 °C y soluciones de 20% masa/masa, en ambos casos nunca se llegó a una masa molecular adecuada para la formación de la película. La NMP a altas temperaturas degrada al polímero, mientras que el ácido benzoico sublima en las condiciones de reacción, por que no logra un control adecuado de la cantidad en masa de las soluciones. Las reacciones óptimas se obtuvieron en nitrobenzono seco y desoxigenado

5.4.2. Temperatura.

Se varió la temperatura de reacción entre 180 °C y 200 °C (temperatura del baño de aceite), cerca de los 200 °C las reacciones presentaron gelación, mientras que las reacciones a llevadas a cabo 190 °C precipitaron, por otro lado, las reacciones llevadas a cabo a 185 °C no presentaron ninguno de estos fenómenos.

5.4.3. Efecto de la trampa Dean-Stark.

Las reacciones informadas en la literatura generalmente hablan de arrastrar el agua o de atraparla en malla molecular, sin embargo, en el presente trabajo estas condiciones llevaron a polímeros de más baja masa molecular, por ésta razón se vio la necesidad de utilizar una ligera modificación al equipo de vidrio, adaptando una trampa Dean-Stark³.

La trampa Dean-Stark nos permite retener el líquido, en lugar de que éste regrese al seno de la reacción y la posible reintroducción de agua al sistema, también nos ofrece la posibilidad de cuantificar la cantidad de líquido arrastrado, adicionalmente, no genera residuos como es el caso de utilizar malla molecular.

³No confundir con el aparato de destilación del mismo nombre.

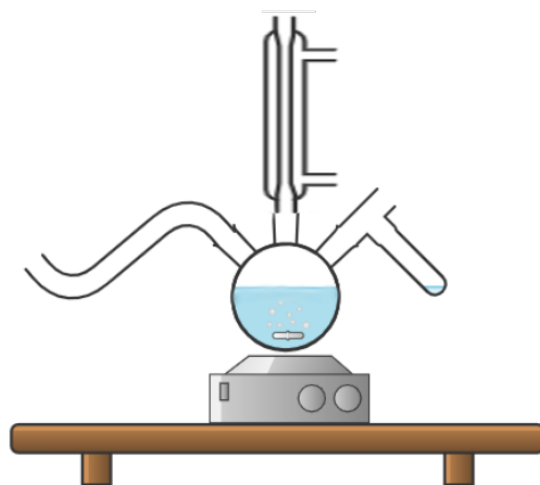


Figura 5.4.1: Equipo de vidrio utilizado para las reacciones de polimerización.

Las precipitaciones para remover el nitrobenzeno de reacción se hicieron en metanol y sólo se decantó el disolvente, o se filtró sobre algodón o gasa, en todos los casos se formaron hilos, estos visualmente eran parecidos al algodón mojado.

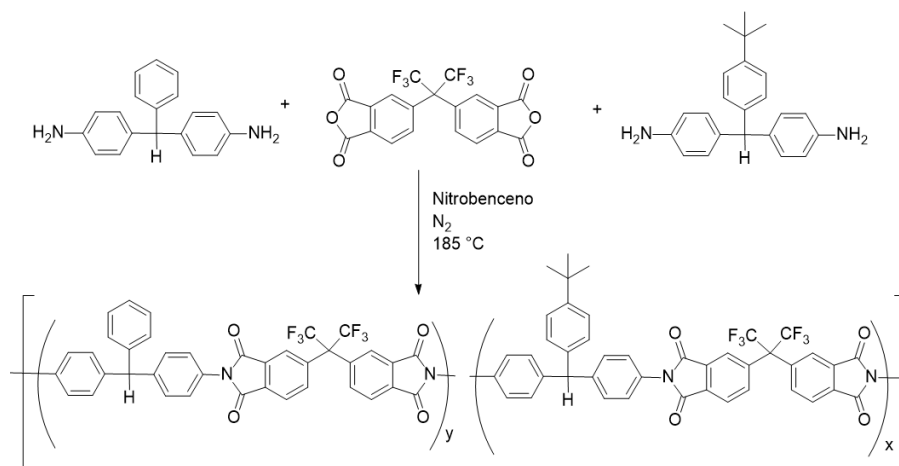


Figura 5.4.2: Esquema de síntesis de los polímeros.

Por tanto los polímeros fueron sintetizados a 185 °C en nitrobenzono, con flujo de gas inerte y utilizando una trampa Dean-Stak (Figura 5.4.2). Una vez sintetizados los polímeros y libres de nitrobenzono, se caracterizaron por las técnicas comunes y esta caracterización se presenta a continuación.

5.5. Caracterización de poliimidas.

Los polímeros se caracterizaron por espectroscopías de RMN ^1H y FT-IR, pruebas mecánicas, viscosimetría, DSC, TGA, difracción de rayos X de ángulo amplio (WA-XR) y solubilidad. Los copolímeros se nombran de la siguiente forma, se nombra a la diamina y la fracción mol utilizada homi-

tiendo su contra parte, por ejemplo *t*Bu-DA-TPM 100 se refiere al poliimida donde solo se utilizó *t*Bu-DA-TPM como monomero; *t*Bu-DA-TPM 75 se refiere a la copoliimida donde se utilizó 75% de *t*Bu-DA-TPM y 25 % de DA-TPM, etc.

5.5.1. Pruebas mecánicas

Los polímeros fueron suficientemente buenos para obtener membranas poliméricas con propiedades mecánicas suficientes, para preparar películas densas.

Las pruebas mecánicas se realizaron sobre los homopolímeros. Se formaron películas delgadas con un espesor de entre 30 y 100 μm , estas fueron secadas como se describe en 4.2.5.1, una vez libres de disolventes y espesor conocido, fueron cortadas probetas (conocidas como “hueso de perro”) y evaluadas según la norma ASTM: D 638 - 99. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Propiedades mecánicas de las homopoliimididas sintetizadas.

	Modulo de Young [MPa]	Carga máx. [MPa]	Deformación en la carga máx. [%]	Tensión en punto rotura [MPa]
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	2620.49	73.96	3.5	67.62
DA-TPM 100	3070.51	96.31	5.9	76.10

5.5.2. Pruebas de solubilidad.

Se midió la solubilidad de los polímeros a los diferentes disolventes orgánicos comunes, estos resultados se presentan en la Tabla 5.2. Los polímeros fueron caracterizados por viscosimetría inherente obteniéndose valores entre 0.45 y 0.80 dL/g, los valores de las viscosidades los podemos observar en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Solubilidad y viscosidad de las poliimidas sintetizadas.

Poliimida	DMF	NMP	THF	CH ₃ Cl	η_{inh} [dL/g]
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	+	+	±	+	0.45
<i>t</i> Bu-DA-TPM 75	+	+	-	+	0.56
<i>t</i> Bu-DA-TPM 50	+	+	-	±	0.64
<i>t</i> Bu-DA-TPM 10	+	+	-	-	0.81
DA-TPM	+	+	-	-	0.80

Todas las pruebas se realizaron con 10 mg en un mililitro.

En la Tabla 5.2 podemos observar que las poliimidas sintetizadas son solubles en varios disolventes orgánicos de laboratorio, para el caso del cloroformo se puede observar que conforme va aumentando el contenido de grupo tertbutilo aumenta la solubilidad en éste.

5.5.3. Caracterización por espectroscopía de Infrarrojo.

Se adquirieron los espectros de infrarrojo de películas delgadas de los polímeros, los datos crudos fueron exportados a origen, lo cual permite una normalización⁴ de datos. Se presentan los espectros solapados sin suavizado, corrección de ruido o de línea base en la Figura 5.5.1.

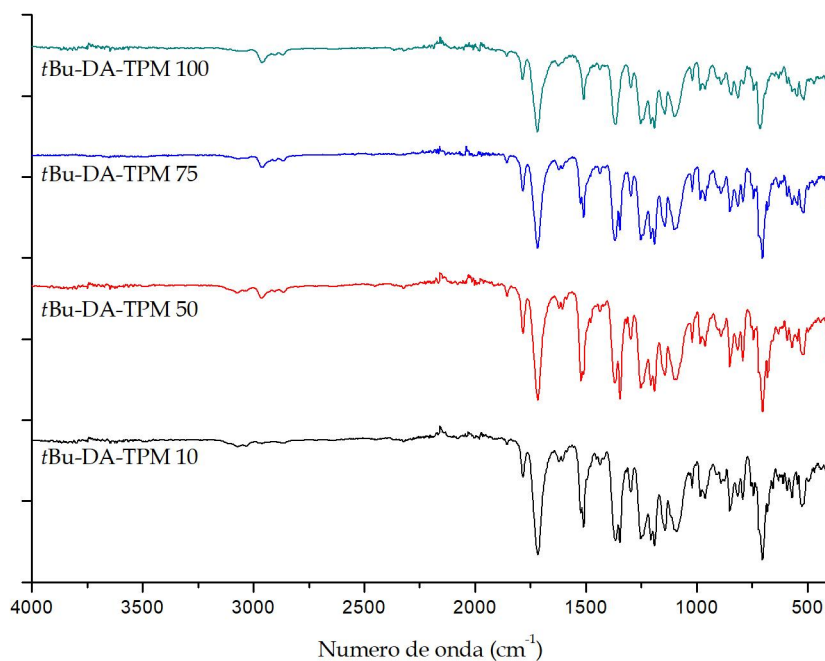


Figura 5.5.1: Espectro de FT-IR de los polímeros y copolímeros sintetizados.

Todos los polímeros presentan bandas características correspondientes al grupo imida, estas señales están perfectamente caracterizadas en la literatura.

⁴Este proceso se hizo con las funciones automáticas de Origin.

tura [85], Imida 1: (C=O) asimétrica 1718 cm^{-1} , simétrica 1782 cm^{-1} ; Imida 2 (CNC) axial 1371 cm^{-1} ; Imida 3 (CNC) transversal 1252 cm^{-1} ; Imida 4 (CNC) 714 cm^{-1} . Lo que confirma la presencia del grupo funcional imida.

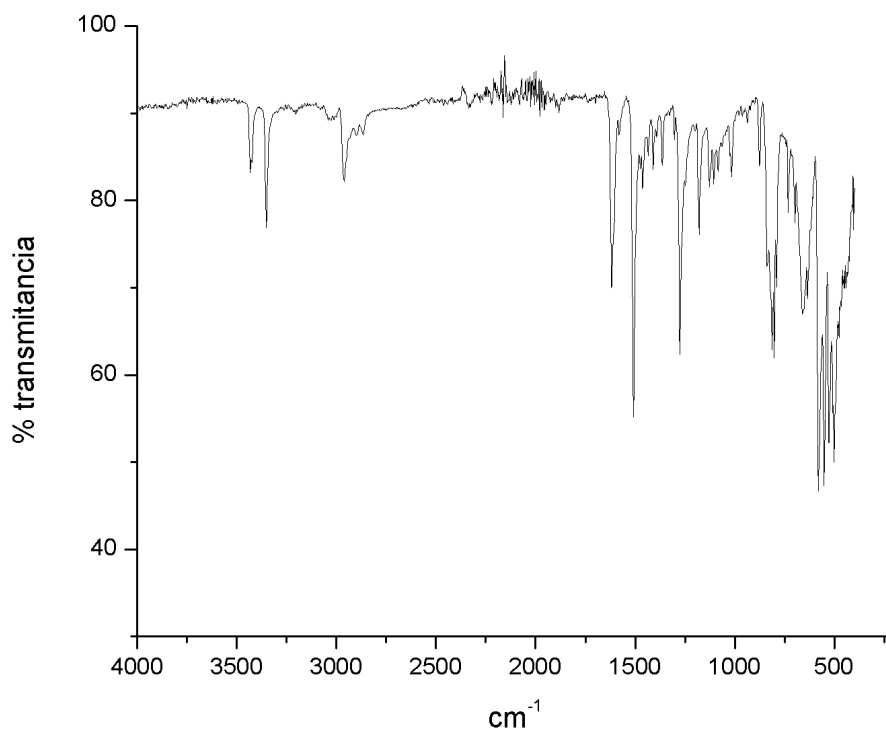
No se observa la señal del carbonilo de ácido en 1690 cm^{-1} , tampoco se observa ninguna señal alrededor de 2800 cm^{-1} correspondiente al puente de hidrógeno de un alcohol, ni hidrógenos de amina de las DA-TPMs en la zona de $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, esto se puede observar en la Figura 5.5.2 confirmando un cierre de ciclo y por tanto que la reacción se ha llevado completamente. Se presenta el espectro de FT-IR de *t*Bu-DA-TPM (Figura 5.5.2) para fines comparativos.

El aumento de señales $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ C-H simétrica se observa conforme aumenta el contenido del grupo tertbutilo en la muestra.

Las señales de las vibraciones C-F en $1252, 1207, 1191\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al grupo del hexafloropropileno[85] están presentes.

Se pueden observar todas las señales correspondientes a imida claramente, además de las señales correspondientes a los C-H alifáticos.

En la Figura 5.5.2 se presenta el espectro de IR de *t*Bu-DA-TPM para fines comparativos.

Figura 5.5.2: Espectro de FT-IR de *t*Bu-DA-TPM.

5.5.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear

Los polímeros sintetizados tuvieron una solubilidad suficiente en disolventes deuterados comunes para ser caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón, en la figura 5.5.3 podemos observar las señales para el polímero *t*Bu-DA-TPM 100, en el espectro no existe evidencia alguna de la presencia de protones de los fragmentos N-H y OH; la señal que corresponde a los protones del grupo tertbutilo (señal a) es un singulete

y su integración es de 9:1 con respecto al CH de de metino (señal b), todo indica la ausencia de ácido poliámico.

En la Figura 5.5.4 podemos observar que la señal del fragmento tertbutilo aumenta conforme el contenido de éste es mayor en el polímero, se puede apreciar que la señal de CH no sufre un desplazamiento en ningún caso, justo como se observa también para los monómeros de la familia de los DATPMs [86].

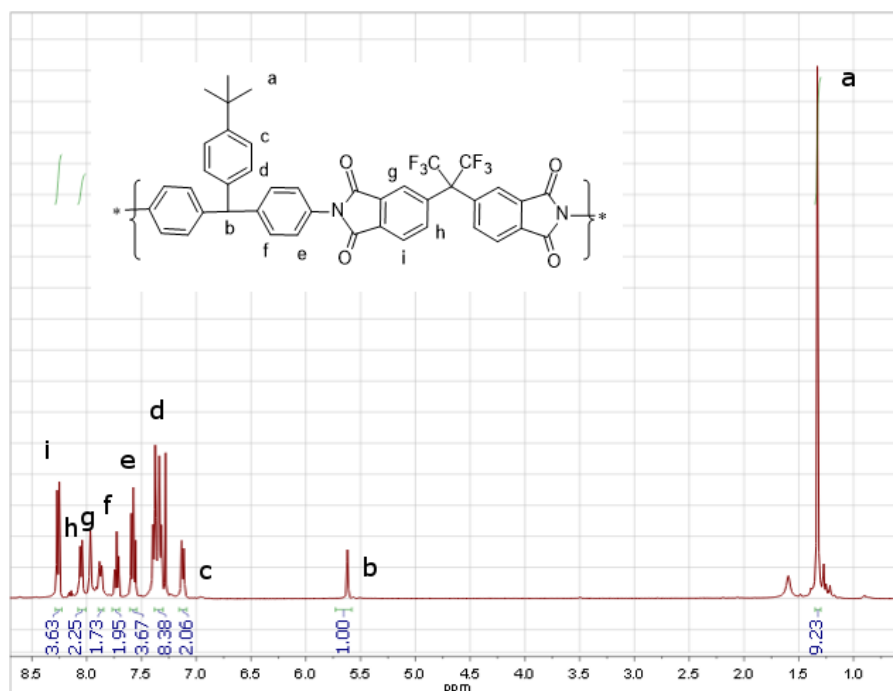


Figura 5.5.3: Espectro de RMN ¹H del polímero *t*Bu-DA-TPM 100.

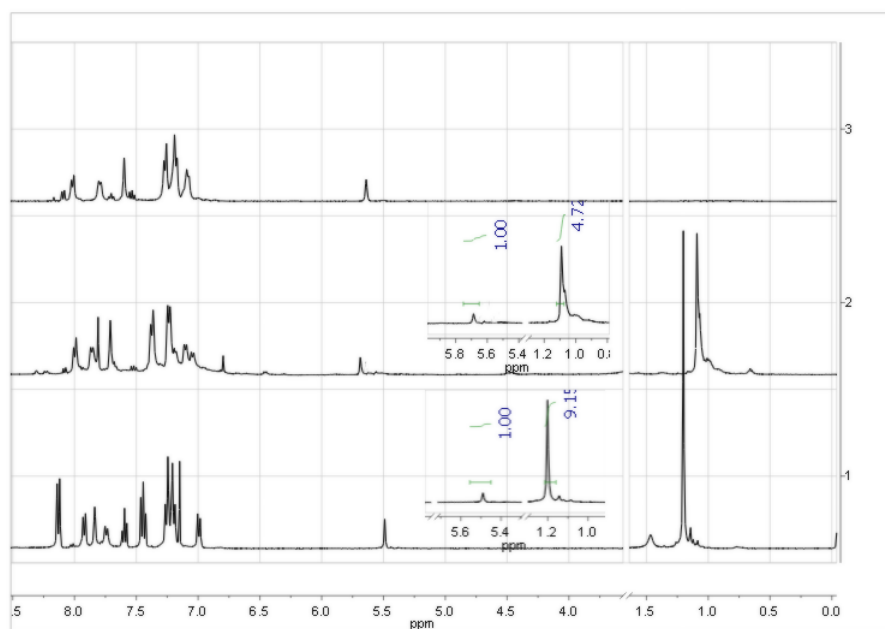


Figura 5.5.4: Espectros de RMN ^1H de los polímeros sintetizados.

Como se mencionó en la introducción, la solubilidad de las PIs aromáticas es comúnmente muy baja, por tanto la alta solubilidad de las PIs presentadas, para algunos casos incluso en cloroformo, es de remarcarse como un logro del diseño del material.

5.5.5. Análisis térmicos.

Los polímeros se trataron como se describe en 4.2.5.1 antes de realizar los análisis térmicos.

En el análisis termogravimétrico se puede observar la ausencia de disolvente, esto debido a que no se presentan pérdidas de masa por debajo de los 300 °C, lo cual confirma que el método de secado es adecuado.

La estabilidad térmica de todos los polímeros es superior a los 500 °C y sus pérdidas superiores al 5% de oscilan los 520 °C de acuerdo con sus TGA, esto se puede observar en la Figura 5.5.5. En esta figura también se puede observar que existen dos inicios de degradación de los polímeros, en los casos donde existe la presencia de grupo tertbutilo, mientras que en el caso del polímero donde no está presente, sólo existe un inicio de degradación. Por tanto, podemos asociar esto a la pérdida inicial de grupo tertbutilo y la segunda al inicio de degradación de la cadena polimérica.

En todos los casos se observan residuos de carbón a temperaturas mayores de 800 °C, producto de una degradación incompleta de la cadena polimérica.

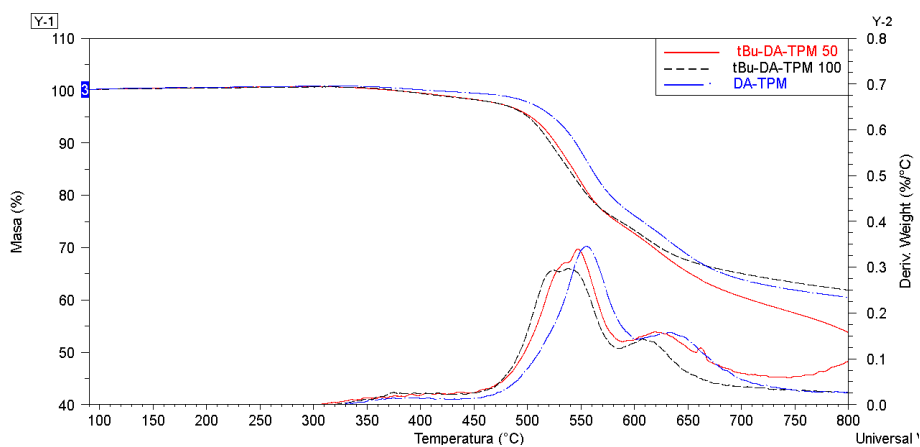


Figura 5.5.5: Análisis termogravimétrico de los polímeros estudiados.

Los polímeros sintetizados también fueron caracterizados por DSC para obtener sus temperaturas de transición vítrea, la cual se encuentra en la Tabla 5.3, donde se puede observar la T_g a una menor temperatura conforme aumenta el contenido de grupo tertbutilo.

Tabla 5.3: Propiedades térmicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	5% de pérdida en masa	T_g [°C]
DA-TPM	520	312
<i>t</i> Bu-DA-TPM 10	513	295
<i>t</i> Bu-DA-TPM 50	508	288
<i>t</i> Bu-DA-TPM 75	501	272
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	498	253

Podemos observar claramente en la Tabla 5.3 que la T_g de los polímeros aumenta conforme disminuye el contenido de tertbutilo, en el intervalo de

los 255 °C hasta los 312 °C, es comúnmente conocido que con el aumento de la rigidez de la cadena principal de los polímeros está relacionado con el aumento de la T_g debido a la inhibición de la rotación y vibración de la cadena principal [87], al mismo tiempo esta restricción de movilidad resulta en una mejor selectividad [88], como se observa en la Tabla 5.6; en este sentido la cantidad de grupo tertbutilo debe de aumentar el espacio entre cadenas, generando menores restricciones de movimiento, lo que se refleja en una disminución en la T_g . (Tabla 5.3).

La pérdida de 5% en masa se encuentra a más baja temperatura, esto es un indicativo de la menor estabilidad térmica del grupo tertbutilo; para el homopolímero sustituido con tertbutilo se encuentra a 498 °C mientras que para su contraparte de DATPM está a 520 °C.

5.5.6. Difracción de Rayos X.

Los rayos x de ángulo amplio nos permiten dos cosas: la primera muestra la naturaleza amorfa de los polímeros y la segunda nos dan un estimado del espacio entre cadenas poliméricas.

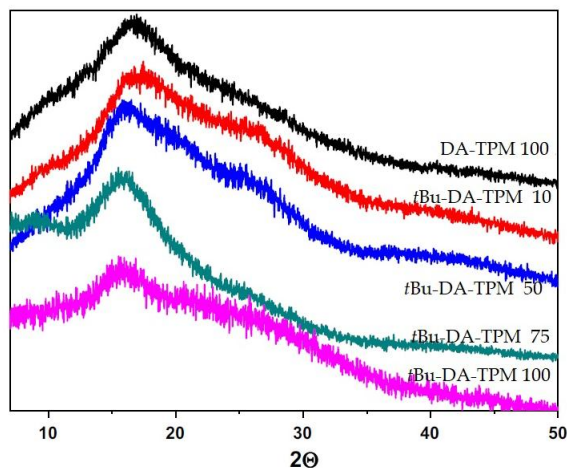


Figura 5.5.6: Difractogramas de ángulo amplio de las muestras poliméricas.

Los difractogramas se muestran en la Figura 5.5.6, en todos los casos podemos observar la ausencia de reflexiones definidas (picos), la forma de los difractogramas es muestra de que no existen planos definidos en el material, los máximos pueden ser relacionados con las distancias promedio intersegmentales.

El máximo que se muestra para cada difractograma de la Figura 5.5.6 nos permite estimar el preferencial entre cadenas utilizando la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Donde: λ es la longitud de onda de la lampara emisora , n es un número

entero, d es la distancia promedio y θ es el ángulo de reflexión, considerando $n=1$, las distancias típicas entre cadenas se encuentran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Distancias intersegmentales de las cadenas poliméricas sintetizadas

Polímero	d [nm]
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	0.57
<i>t</i> Bu-DA-TPM 75	0.56
<i>t</i> Bu-DA-TPM 50	0.55
<i>t</i> Bu-DA-TPM 10	0.53
DA-TPM	0.53

La naturaleza amorfa de los polímeros es observada en los rayos X, esto debido a que tienen una forma que corresponde a una campana de Gauss, por lo que existe una distribución aleatoria de las distancias intersegmentales de las cadenas poliméricas, el máximo de esta campana corresponde a la distancia intersegmental más común, esta distancia tiene una relación directa con la permeabilidad [94]. La distancia intersegmental (d -spacing) y el volumen libre fraccional son indicadores del espacio disponible en el polímero, este espacio representa el volumen donde potencialmente el gas puede ser transportado a través de la membrana polimérica [96], en este sentido se puede relacionar de manera que conforme aumenta el espacio intersegmental la permeabilidad también aumenta, véase tablas 5.4 y 5.6.

5.6. Cálculo del volumen libre fraccional.

El empaquetamiento del polímero nos indica la cantidad de volumen libre fraccional, que es un parámetro de suma importancia para la permeación de gases [89, 90, 91], esto se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V}$$

Conde V es el volumen específico (inverso de la densidad), mientras que el volumen de Van der Waals (V_w) se estimó utilizando el modelo semi-empírico Austin Model 1 en el programa Hyperchem version 8.0.[71].

Para el caso de los copolímeros el volumen de Van Der Walls se estimó con la siguiente expresión:

$$Vw = (W_{tBu-DA-TPM} \cdot Vw_{tBu-DA-TPM}) + (1 - (W_{tBu-DA-TPM})) \cdot Vw_{DA-TPM}$$

Donde $W_{tBu-DA-TPM}$ es la fracción masa de $tBu-DA-TPM$, $Vw_{tBu-DA-TPM}$ es el volumen de Van Der Waals de $tBu-DA-TPM$ y Vw_{DA-TPM} es el volumen de Van Der Waals de $DA-TPM$.

Tabla 5.5: Densidad y FFV de los polímeros.

Polímero	densidad [g/cm ³]	FFV	1/FFV
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	1.3064	0.215	4.6543
<i>t</i> Bu-DA-TPM 75	1.3212	0.214	4.6659
<i>t</i> Bu-DA-TPM 50	1.3482	0.207	4.8282
<i>t</i> Bu-DA-TPM 10	1.3908	0.197	5.0656
DA-TPM	1.4074	0.192	5.2120

Existen estudios en los que se aluden que el uso de grupos voluminosos que aumenten el FFV pueden incrementar la cantidad de gas permeado [94], el uso de grupos laterales voluminosos en este sentido pueden incrementar el FFV [95]. En la Tabla 5.7.4 se puede observar de manera general que a mayor cantidad de grupo tertutilo existe un mayor volumen libre fraccional, dado que el FFV es una forma de estimar el espacio libre por donde las moléculas de gas serán transportadas a través de la membrana polimérica, en este contexto la cantidad de grupo tertbulito está relacionado con el aumento de gas permeado.

5.7. Pruebas de permeabilidad.

Se obtuvieron películas delgadas de los diferentes polímeros sintetizados, como se describe en la sección 4.2.5.1, los resultados los podemos observar en la Tabla 5.6 y en la Figura 5.7.2.

En la Figura 5.7.1 podemos observar que las permeabilidades siguen el siguiente orden $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$, es decir la cantidad de gas permeado aumenta conforme decrece el volumen cinético de los gases, también a medida que aumenta la permeabilidad la selectividad decrece. Esto está de acuerdo a las observaciones realizadas por Robeson de que existe compensación entre la permeabilidad del gas y la selectividad, estableciendo un máximo para estas propiedades [92, 93, 94].

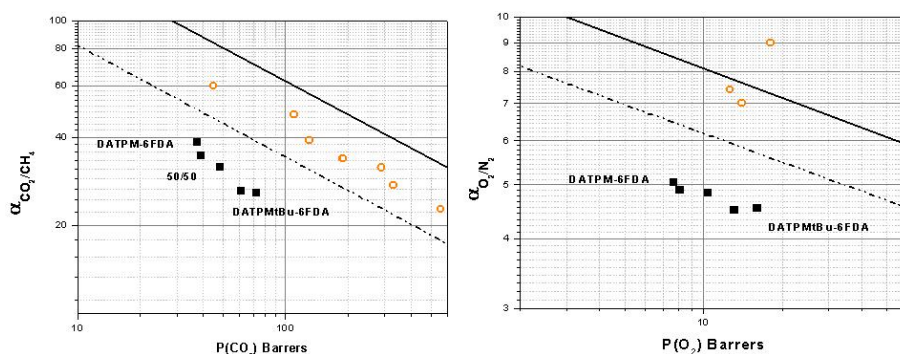


Figura 5.7.1: Gráficas de selectividad, donde las líneas representan los límites establecidos por Robeson.

Tabla 5.6: Propiedades de permeación de las PIs.

	Permeabilidad (P) [barrer]					Selectividad	
	P(He)	P(O ₂)	P(N ₂)	P(CH ₄)	P(CO ₂)	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
<i>t</i> Bu-DA-TPM 100	90	16	3.53	2.83	72.7	4.53	25.7
<i>t</i> Bu-DA-TPM 75	85	13.1	2.91	2.34	61.4	4.5	26.2
<i>t</i> Bu-DA-TPM 50	79	10.4	2.14	1.53	48.5	4.83	31.7
<i>t</i> Bu-DA-TPM 10	67	8.1	1.65	1.13	39.2	4.9	34.6
DA-TPM	61	7.68	1.52	0.98	37.6	5.05	38.37

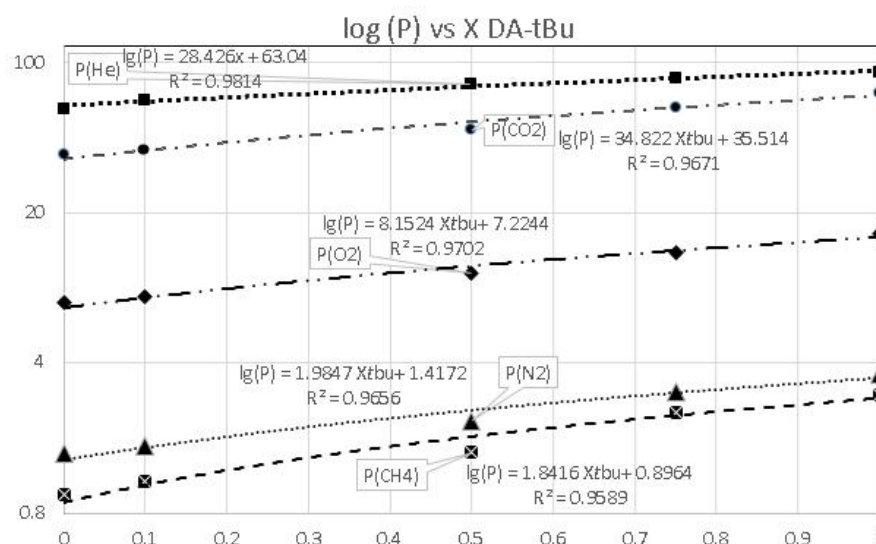


Figura 5.7.2: Relación entre la permeabilidad y la fracción mol presente de *t*Bu-DA-TPM.

El aumento del espaciamiento entre cadenas y el volumen libre fraccional, consecuencia de la cantidad de grupo tertbutilo presente, aumenta la cantidad de gas permeado. La inclusión de grupo tertbutilo no genera un cambio drástico en el ambiente químico en la matriz polimérica, por lo que la disminución de la selectividad de los gases permeados se debe a que al existir una mayor cantidad de espacio dentro de la membrana no genera una exclusión por tamaño.

El orden preferente de la cantidad de gas permeado sigue el inverso del volumen cinético del gas, pues el aumento del FFV y la distancia intersegmental promedio da como resultado que la selectividad en la permeación sea un parámetro donde, tanto el tamaño del gas y el volumen libre sean

las variables más importantes, debido a que el ambiente químico entre las diferentes membranas está prácticamente sin cambios, lo cual no afecta de manera significativa la fuerza de interacción gas-polímero.

En la Figura 5.7.2 podemos observar el comportamiento de permeación de los gases de estudio, se muestran los coeficientes de correlación al cuadrado donde se observa que para todos los casos son superiores al 0.95.

Si comparamos los datos de la Tabla 5.6, podemos observar que para el polímero basado en DA-TPM exclusivamente, tiene una permeabilidad a dióxido de carbono 37.6 barrer y una selectividad (CO_2/CH_4) de 38.37, mientras que el polímero *t*Bu-DA-TPM 100 presenta 72.7 barrer y 25.7 de selectividad (CO_2/CH_4), es decir la selectividad disminuye en alrededor de 33% mientras que la permeabilidad aumenta en 93%, en relación de un polímero con otro, sin embargo, este comportamiento no es lineal, como se observa en la Figura 5.7.3.

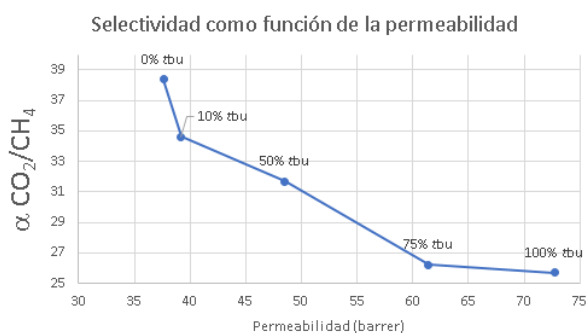


Figura 5.7.3: Selectividad como función de la permeabilidad para los polímeros sintetizados.

Como podemos observar en la Figura 5.7.4, la permeación para cada gas estudiado sigue un comportamiento que puede ser atribuido a la presencia del grupo tertbutilo, para todos los gases el logaritmo de la permeabilidad aumenta conforme va aumentando el contenido de grupo tertbutilo. Conforme el volumen cinético de la molécula de estudio aumenta, la linealidad de la gráfica decrece, para todos los casos comparados con el He, en este sentido para el caso de las moléculas diatómicas este coeficiente de correlación es el menor.

Para todos los casos la permeabilidad aumenta conforme aumenta el volumen libre fraccional, siendo éste un comportamiento típico para este tipo de estudios, es decir conforme aumenta el FFV de manera general el gas permea más [97, 98, 99, 100], un efecto similar es atribuible al tamaño o cantidad (en este caso) de grupos laterales voluminosos [101, 102, 103, 104].

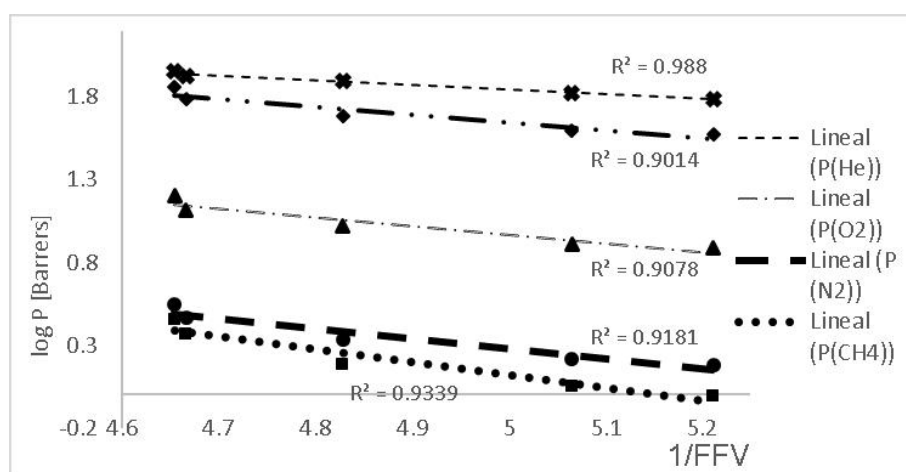


Figura 5.7.4: Permeación en función del inverso del volumen libre fraccional.

Capítulo 6

CONCLUSIONES.

6.1. Mecanismo de formación de DA-TPMs

En la Figura 6.1.1 se presenta de una manera resumida las reacciones que ocurren en la formación de la DA-TPM, en la cinéticas presentadas (Figura 5.3.1), se observa la formación de la imina sin lugar a dudas, sin embargo, las propuestas de mecanismo de reacción para la formación de las DA-TPMs, que incluyen la imina como intermediario, pueden ser descartadas. Estopor la serie de experimentos en los que, utilizando imina como materia prima, en ningún caso dieron lugar a la formación de DA-TPMs.

Adicionalmente, el experimento con N,N-dimetilanilina, que impide totalmente la posible formación de la imina, da mayor soporte a esta teoría, en

este caso la mezcla de reacción presenta un producto único. Por lo tanto la formación de la imina y todos sus derivados son equilibrios no deseados en la reacción de formación de DA-TPM.

Los resultados experimentales y la literatura citada en la misma sección, sugieren que en realidad se forma el aminal derivado, ruta D (Figura 6.1.1), siendo el aminal una impureza difícil de remover del sistema por recristalizaciones, además, es inevitable en las condiciones de reacción presentadas.

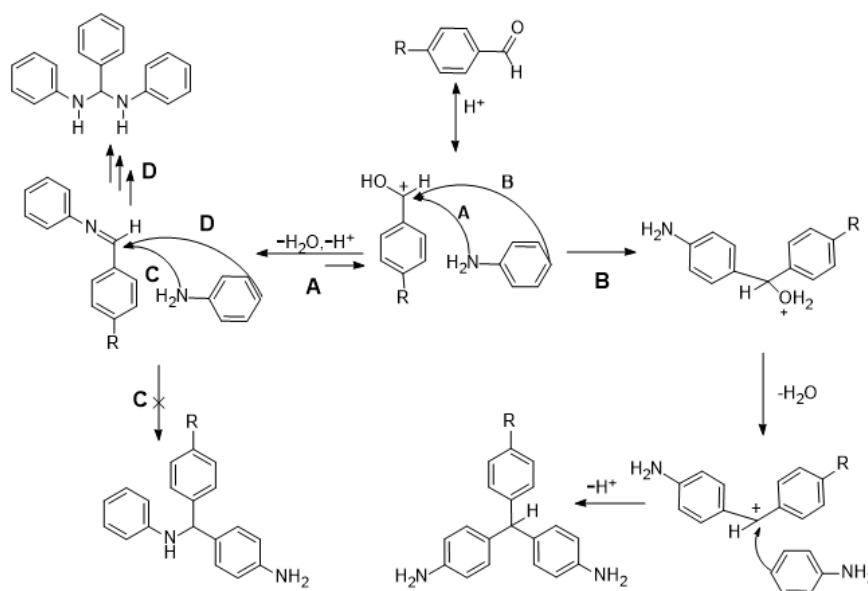


Figura 6.1.1: Reacción de formación de DA-TPM, con sus equilibrios parasitos.

Considerando esto, la formación de las DA-TPM ocurre por la ruta B de la Figura 6.1.1; debido a ello, para lograr sistemas donde la DA-TPM sea un

producto único, se debe proteger (bloquear) al grupo amino de la anilina sin desactivar al anillo aromático, como lo mostró el experimento con la N,N-dimetil-anilina; aunque se pueden disminuir un poco los efectos colaterales agregando agua, como se puede observar en la ampliación de la Figura 5.3.9. Puesto que la formación de imina es reversible.

6.2. Polímeros

Se establecieron condiciones experimentales para la síntesis de las poliimididas (homopolímeros y copolímeros) utilizando *t*Bu-DA-TPM y DA-TPM, y utilizando 6FDA como dianhídrido, con masa molecular suficiente para las pruebas de permeación de gases.

Aunque las poliimididas basadas en *t*Bu-DA-TPM presentan la mayor permeabilidad, también tienen selectividades más bajas, las selectividades ideales disminuyen con la cantidad de *t*Bu-DA-TPM en el polímero. Robeson descubrió que existe una compensación entre la permeabilidad del gas y la selectividad [92, 93, 94]; por lo tanto, a medida que aumentan los coeficientes de permeabilidad del gas, disminuye la selectividad o el factor de separación del gas para un par de gases dado.

El rendimiento de separación de CO₂/ CH₄ y O₂/ N₂ para todos los materiales están por debajo del límite superior de 1991 de Robeson.

La introducción del grupo tertbutilo en el polímero mejora los valores de las permeabilidades, pero no fue suficiente para superar este límite. A pesar de ello, los valores reportados por las poliimidas comerciales Matriamid y Kapton en la literatura [105, 106], tienen permeabilidades de 9.52 y 4.46 barrer respectivamente, son valores más bajos a los presentados en este trabajo, 7 y 16 veces menor, en relación al polímero *t*Bu-DA-TPM 100. En este sentido, el polímero basado en DA-TPM, tiene una permeabilidad a dióxido de carbono 37.6 barrer y una selectividad (CO_2/CH_4) de 38.37, y el polímero *t*Bu-DA-TPM 100 presenta 72.7 barrer y 25.7 de selectividad (CO_2/CH_4), es decir la selectividad disminuye en alrededor de 33% mientras que la permeabilidad aumenta en 93%, por lo que la inclusión del grupo tertbutilo mejora las propiedades de permeación del polímero sin un gran sacrificio de selectividad.

La permeabilidad de los polímeros y de los copolímeros se puede describir de manera general como un comportamiento lineal, como es usual en los gráficos de Robeson, a pesar de ello, la linealidad del modelo decae cuando aumenta el diámetro cinético de los gases permeados, esto puede ser explicado ya que se presenta interacción molécula de gas-polímero mayor.

En los extremos de la línea predicha (cerca de ambos homopolímeros) pierde drásticamente la linealidad, esto se comprueba haciendo un análisis de residuos de regresión lineal. Esto se debe a la ligera falta de linealidad de las ecuaciones presentadas en la Figura 5.7.2, a bajas concentraciones la

tendencia lineal posee valores aberrantes; sin embargo, es necesario tener más los datos estadísticos, para evaluar esta observación con una prueba de hipótesis, para profundizar en el tema.

Bibliografía

- [1] Barr LW (1997) The origin of Qualitative Diffusion measurements in Solids: A Centenary View. Defect and Diffusion Forum 143-147,3.
- [2] Huang SH, Hu CC, Lee KR, Liaw DJ, Lai JY (2006) Gas separation properties of aromatic poly(amide-imide) membranes. European Polymer Journal 42, 140-142.
- [3] Wippt H (2001) Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloy. Physica Scripta T 94, 43-51.
- [4] Uemiya S (1999) State-of-the-art of Supported Metal Membranes for Gas Separation. Separation and Purification Methods 28(1), 51-85.
- [5] Morooka S, Kusakabe K (1999) Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation. MRS Bulletin 24(3), 25-29.
- [6] Ockwig NW, Nenoff TN (2007) Membranes for Hydrogen Separation. Chemical Reviews 107, 4078-4110.
- [7] Sánchez GS (2007) Evaluación de las Propiedades de Transporte de Gases en Nuevos Cardopoliarileno. Tesis Universidad Iberoamericana.
- [8] Baker RW (2012) Membrane Technology and Applications. Wiley, Newark California.

- [9] <http://www.praxair.com.mx/gases/gas-handling-equipment/gas-generators> consultado en septiembre de 2018.
- [10] Ockwig NW, Nenoff TN (2007) Membranes for Hydrogen Separation. *Chemical Review*. 107, 4078-4110.
- [11] Lin H, Freeman BD (2005) Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *Journal of Molecular Structure* 739, 57-74.
- [12] Wiston Ho WS, Sirkar KK (1992) *Membrane Handbook*. New York Van Nostrand Reinhold, New York.
- [13] Weiland RH, Dingman JC (1995) Effect of blend formulation on selectivity in gas treating. Presented at the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Oklahoma, USA.
- [14] Zhou YT, Liu XL, Wei MH, Song C, Huang ZZ, Sheng SR (2019) New fluorinated copoly(pyridine ether imide)s derived from 4,4'-oxydianiline, pyromellitic dianhydride and 4-(4-trifluoromethylphenyl)-2,6-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]pyridine. *Polymer Bulletin* 76, 4139-4155.
- [15] Qibin H, Le Z, Renjie D, Jinghong R, Hongkui W (2017) Study on application of soluble polyimide in two-layer flexible copper clad laminate. *Insulating Materials* 50(2), 30-34.
- [16] Aydın C, Sacide AA (2018) A facile approach for preparation of positively charged nanofiltration membranes by in-situ crosslinking between polyamide-imide and polyethylenimine. *Separation and Purification Technology* 207(22), 353-362.
- [17] Bell VL, Stump BL, Gager H (2010) Polyimide structure-property relationships. ii. polymers from isomeric diamines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 14(9), 2275-2291.

- [18] Baker RW, Lokhandwala K (2008) Natural gas processing with membranes: An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 2109-2121.
- [19] Lin H, Freeman BD (2005) Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *Journal of Molecular Structure* 739, 57-74.
- [20] Robertson GD, Dulyea LM, Files TM (1987) Coupled transport membranes incorporating a polymeric crown ether carboxylic acid, *Journal of Membrane Science* 34, 87-108.
- [21] Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, Lee KR, Lai JY, Ha CS (2012) Advanced polyimides materials: Synthesis, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science* 37, 907-974.
- [22] Mittal V (2011) High performance polymers and engineering plastics. Wiley-Scrivener, New Jersey.
- [23] Ree M (2006) High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays. *Macromolecular Research* 14, 1-33.
- [24] Huang X (2015) Novel Non-Coplanar and Tertbutyl-Substituted Polyimides: Solubility, Optical, Thermal and Dielectric Properties. *Chinese Journal of Chemistry* 33, 277-284.
- [25] Xiao Y, Low BT, Hosseini SS, Chung TS, Paul DR (2009) The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas -A review. *Progress in Polymer Science* 34, 561-580.
- [26] Lozano AE, de Abajo J, de La Campa JG (1997) Synthesis of Aromatic Polyisophthalamides by in Situ Silylation of Aromatic Diamines. *Macromolecules* 30, 2507-2508.

- [27] Kang KA, Chung IS, Kakimoto M, Kim SY (2001) Synthesis and Characterization of Polyimides from Unsymmetrical Diamine with Cyano Groups; *Polymer Journal* 33, 284-289.
- [28] Baker RW (2002) Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial & Engineering Chemical Research* 41, 1393-1411.
- [29] <http://www.airproducts.com/~media/Files/PDF/products/supply-options/prism-membrane/en-prism-process-gas-brochure.pdf?la=en> ; ficha técnica consultada en Septiembre de 2018.
- [30] <https://unitedfiltration.com/wp-content/uploads/1500-PSIG-Stainless-Steel-Housings.pdf> ficha técnica consultada en septiembre de 2018.
- [31] <https://www.uop.com/> consultada en septiembre de 2018.
- [32] <https://www.ube.com/> catálogo de productos consultado en septiembre 2018.
- [33] Bernardo P, Drioli E, Golemme G (2009) Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial & Engineering Chemical Research* 48, 4638-4663.
- [34] Huang YC, Wang KL, Liao YA, Liaw DJ, Lee KR, Lai JY (2015) Novel heterocyclic poly(pyridine-imide)s with unsymmetric carbazole substituent and noncoplanar structure: High thermal, mechanical and optical transparency, electrochemical, and electrochromic properties. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 53, 405-412.
- [35] Kusakabe K, Ichiki K, Hayashi Ji, Maeda H, Morooka S (1996). Preparation and characterization of silica-polyimide composite membranes coated on porous tubes for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science* 115, 65-75.

- [36] Koros WJ, Coleman MR, Walker DRB (1991) Controlled permeability polymer membranes. *Annual Review of Materials Science* 22, 47-89.
- [37] Schell WJ, Wensley CG, Chen MSK, Venugopal KG, Miller BD, Stuart JA (1989) A. Recent advances in cellulosic membranes for gas separation and pervaporation. *Gas Separation & Purification* 3, 162-169.
- [38] Liaw DJ, Liaw BY, Yang CN (1999) Synthesis and Properties of New Polyamides Based on Bis(4-(4 aminophenoxy)phenyl diphenylmethane. *Macromolecules* 32, 7248-7250.
- [39] Kaneda T, Katsuta T, Nakagawa K, Makino H, Horio M (1986) High-strength-high-modulus polyimide fibers II. Spinning and properties of fibers. *Journal of Applied of Polymer Science* 32, 3151-3176.
- [40] Liaw DJ, Hsu PN, Chen WH, Lin SL (2002) High Glass Transitions of New Polyamides, Polyimides, and Poly(amide-imide)s Containing a Triphenylamine Group: Synthesis and Characterization. *Macromolecules* 35, 4669-4676.
- [41] Zhuo L, Kou K, Wang Y, Yao P, Wu G (2014) Synthesis of soluble and thermally stable polyimides with phthalimide as pendent group from pyridine-containing triamine. *Journal of Materials Science* 49, 5141-5150.
- [42] Zeng K, Zhou S, Fan H, Yang G (2012) Synthesis and Characterization of Highly Organosoluble Polyimides Based on a New Asymmetric Dianhydride. *Designed Monomers and Polymers* 15, 53-62.
- [43] Yi L, Li C, Huang W, Yan D (2014) Soluble aromatic polyimides with high glass transition temperature from benzidine containing tert-butyl groups. *Journal of Polymer Research* 21, 572(1-10).

- [44] Kin SD, Lee S, Heo J, Kim SY, Chung IS (2013) Soluble polyimides with trifluoromethyl pendent groups. *Polymer* 54, 5648-5654.
- [45] Leu TS, Wang CS (2003) Synthesis and properties of polyimides containing bisphenol unit and flexible ether linkages. *Journal of Applied Polymer Science* 87(6), 945-952.
- [46] Li YQ, Fang RC, Zheng AM, Chu YY, Tao X, Xu HH, Ding SJ, Shen YZ (2011) Nonvolatile memory devices based on polyimides bearing noncoplanar twisted biphenyl units containing carbazole and triphenylamine side-chain groups. *Journal of Materials Chemistry* 21(39), 15643-15654.
- [47] Yao P, Gu J, Lei X, Sun W, Chen Y, Zhang Q (2015) Highly soluble and thermally stable copolyimides modified with trifluoromethyl and siloxane. *Journal of Applied Polymer Science* 132, 41713(1-6).
- [48] Wilks BR, Chung WJ, Ludovice PJ, Rezac ME, Meakin P, Hill AJ (2006) Structural and freevolume analysis for alkyl-substituted palladium-catalyzed poly(norbornene): A combined experimental and Monte Carlo investigation. *Journal of Polymer Science Part B: Polym Physics* 44, 215-233.
- [49] Aguilar-Lugo C, Perez-Martinez AL, Guzmán-Lucero D, Likhatchev D, Alexandrova L (2012) Polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. In: Medard Abadie JM (ed) *High performance polymers - polyimides based - from chemistry to applications*, 1st edn. InTech, Croatia. 3-14.
- [50] Saya I, Damaceanu MD, Constantin CP, Asandulesa M, Wolinska-Grabczyk A, Jankowski A (2018) Structure-promoted high performance properties of triphenylmethane-containing polyimides and copolyimides. *European Polymer Journal* 108, 554-569.

- [51] Aguilar-Lugo C, Santiago-García JL, Loría-Bastarrachea MI, Guzmán-Lucero D, Alexandrova L, Aguilar-Vega M (2016) Synthesis, characterization, and structure-property relationships of aromatic polyimides containing 4,4'-diaminotriphenylmethane. *Journal of Polymer Research* 23, 49(1-8).
- [52] Guzmán-Lucero D, Palomeque-Santiago JF, Camacho-Zúñiga C, Ruiz-Treviño FA, Guzmán J, Galicia-Aguilar A, Aguilar-Lugo C (2015) Gas permeation properties of soluble aromatic polyimides based on 4-Fluoro-4,4'-diaminotriphenylmethane. *Materials* 8, 1951-1965
- [53] Likhatchev D, Alexandrova L, Tlenkopatchev M, Martinez-Richa A, Vera-Graziano R (1996) One-step synthesis of aromatic polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. *Journal of Applied Polymer Science* 61, 815-818.
- [54] McBride JM (1974) The Hexaphenylethane Riddle. *Tetrahedron* 30, 2009-2022.
- [55] Rösel S, Balestrieri C, Schreiner PR (2017) Sizing the role of London dispersion in the dissociation of all-meta tert-butyl hexaphenylethane. *Chemical Science* 8, 405-410.
- [56] Grimme S, Schreiner PR (2011) Steric Crowding Can Stabilize a Labile Molecule: Solving the Hexaphenylethane Riddle. *Angewandte Chemie International Edition* 50, 12639-12642.
- [57] Azmi W, Sani RK, Banerjee UC (1998) Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology* 22, 185-191.
- [58] Khania R, Roostaeia B, Bagherzadea G, Moudib M (2018) Green synthesis of copper nanoparticles by fruit extract of *Ziziphus spina-christi* (L.) Willd.: Application for adsorption of triphenylmethane dye and antibacterial assay. *Journal of Molecular Liquids* 255, 541-549.

- [59] Srivastava S, Sinha R, Roy D (2004) Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 66, 319-329.
- [60] Behbahani FK, Khademloo E (2014) Solvent-free Synthesis of 4,4'-Diaminotriarylmethanes-Leuco Malachite Materials in the Presence of FePO_4 . *Russian Journal of Applied Chemistry* 87, 1507-1510.
- [61] Guzman-Lucero D, Guzmán J, Likhatchev D, Martínez-Palou R (2005). et al, Microwave-assisted synthesis of 4,4'-diaminotriphenylmethanes. *Tetrahedron letters* 46, 1119-1122.
- [62] Lazo Jiménez L (2004) Efecto de la estructura Química sobre las Propiedades Ópticas de Poliimidias Aromáticas. Tesis UNAM.
- [63] Wang C, Guang L (2009) Novel Soluble Polyimide Containing 4-tert-Butyltoluene Moiety: Synthesis and Characterization. *Chinese Journal of Chemistry* 27, 2255-2260.
- [64] Liu C, Pei X, Huang X, Wei C, Sun X (2015) Novel Non-Coplanar and Tertbutyl-Substituted Polyimides: Solubility, Optical, Thermal and Dielectric Properties, *Chinese Journal of Chemistry* 33, 277-284.
- [65] Tanaka K, Kita H, Okano M, Okamoto Ki (1992) Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides. *Polymer* 33, 585-592.
- [66] Xiao Y, Low BT, Hosseini SS, Chung TS, Paul DR (2009) The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO_2 removal from natural gas -A review. *Progress in Polymer Science* 34, 561-580.
- [67] Stern SA, Mi Y, Yamamoto H, St Clair AK (1989) Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 27, 1887-1909.

- [68] Loría-Bastarrachea MI, Aguilar-Vega M (2013) Membranes from rigid block hexafluoro copolyaramides: Effect of the block lengths on gas permeation and ideal separation factors. *Journal of Membrane Science* 443, 36-44.
- [69] Cheng SX, Chung TS, Wang R, Vora RH (2003) Gas-sorption properties of 6FDA-durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) and 6FDA-durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimides. *Journal of Applied Polymer Science* 90, 2187-2193.
- [70] Lin WH, Vora RH, Chung TS (2000) Gas transport properties of 6FDA-durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) copolyimides. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 38, 2703-2713.
- [71] Liu SL, Wang R, Chung TS, Chng ML, Liu Y, Vora R (2002) Effect of diamine composition on the gas transport properties in 6FDA-durene 3,3'-diaminodiphenyl sulfone copolyimides. *Journal Membrane Science* 202, 165-176.
- [72] S. Sridhar, B. Smitha b & T. M. Aminabhavi. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes – A Review, *Separation & Purification Reviews, Separation & Purification Reviews*, 36: 113–174, 2007.
- [73] Ortiz Gallardo G (1997) Síntesis y caracterización de poliimidas aromáticas basadas en 4,4'-diaminotriphenilmetano. Tesis UNAM.
- [74] Ahmadi SJ, Hosseinpour M, Sadjadi S (2012) Non-catalytic condensation of aromatic aldehydes with aniline in high temperature water. *Green Chemical Letters and Reviews* 5(3), 403-407.
- [75] Alinezhad H, Ardestani E, Noroozi S (2009) Synthesis of 4,4'-diaminotriphenylmethane derivatives using $H_3PW_{12}O_{40}$ and HZSM₅ zeolite under solvent-free conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society* 6(4), 816-822.

- [76] An LT, Ding FQ, Zou JP (2008) The polymer-supported sulfonic acid catalyzed one-step synthesis of diaminotriphenylmethanes. *Dyes and Pigments* 77, 478-480.
- [77] Cui Y, Ni Y (2001) Preparation of N,N-diphenyl-toluene. *Synthetic Communications* 31(2), 257-261.
- [78] Landge SM, Atanassova V, Thimmaiah M, Török B (2007) Microwave-assisted oxidative coupling of amines to imines on solid acid catalysts. *Tetrahedron Letters* 48, 5161-5164.
- [79] Rowland GB, Zhang H, Rowland EB, Chennamadhavuni S, Wang Y, Antilla JC (2005) Brønsted acid-catalyzed imine amidation. *Journal of American Chemical Society* 127(45), 15696-15697
- [80] Kwan PP, Banerjee S, Shariff M, Ishak NAS, Yusoff FM (2018) Quantitative analysis of malachite green and leucomalachite green residues in fish purchased from the markets in Malaysia. *Food Control* 92, 101-160.
- [81] Goff TL, Wood S (2008) Production of malachite green oxalate and leucomalachite green reference materials certified for purity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391, 2035-2045.
- [82] Cho BP, Yang T, Blakenship LP, Moody JD, Churchwell M, Beland FA, Culp SJ (2003) Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green. *Chemical Research in Toxicology* 16, 285-294.
- [83] Godoy-Alcántar C, Yatsimirsky AK, Lehn JM (2005) Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. *Journal of Physical Organic Chemistry* 18, 979-985.
- [84] Saggiomo V, Lüning U (2009) On the formation of imines in water – a comparison. *Tetrahedron Letters* 50, 4663-4665.

- [85] Sulub-Sulub R, Loría-Bastarrachea MI, Vázquez-Torres H, Santiago-García JL, Aguilar-Vega M (2018) Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: synthesis, characterization and gas transport. *J Membr Sci* 563:134–141
- [86] Guzmán-Lucero D, Palomeque-Santiago JF, Camacho-Zúñiga C, Ruiz-Treviño FA, Guzmán J, Galicia- Aguilar A, Aguilar-Lugo C (2015) Gas permeation properties of soluble aromatic polyimides based on 4-Fluoro-4,4'-diaminotriphenylmethane. *Materials* 8:1951–1965
- [87] Hirayama Y, Yoshinaga T, Kusuki Y, Ninomiya K, Sakakibara T, Tamari T (1996) Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I. *Journal of Membrane Science* 111, 169-182.
- [88] McHattie JS, Koros WJ, Paul DR (1991) Effect of Isopropylidene Replacement on Gas Transport Properties of Polycarbonates. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics* 29, 731-746.
- [89] Nagel C, Gunther-Schade K, Fritsch D, Strunskus T, Faupel F (2002) Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes. *Macromolecules* 35, 2071-2077.
- [90] Budd PM, McKeown NB, Fritsch D (2005) Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry* 15, 1977-1986.
- [91] Thran A, Kroll G, Faupel F (1999) Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics* 37, 3344-3358.
- [92] Robeson LM (1991) Correlation of separation versus permeability for polymeric membranes. *Journal Membrane Science* 62, 165-185.

- [93] Robeson LM (2008) The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 320, 390-400.
- [94] Freeman BD (1999) Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules* 32, 375-380.
- [95] Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, Ebert K, Fritsch D, Ohlrogge K, Paul D, Peinemann KV, Pereira-Nunes S, Scharnagl N, Schossig M (2006) Developments in membrane research: from material via process design to industrial application. *Advanced Engineering Materials* 8, 328-358.
- [96] Stern SA, Liu Y, Feldt WA (1993) Structure/Permeability Relationships of Polyimides with Branched or Extended Diamine Moieties. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics* 31, 939-951.
- [97] Ishida H, Wellinghoff ST, Baer E, Koenig JL (1980) Spectroscopic studies of poly(N,N'-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide). Structures of the polyimide and three model compounds. *Macromolecules* 13, 826-834.
- [98] Sulub-Sulub R, Loría-Bastarrachea MI, Vázquez-Torres H, Santiago-García JL, Aguilar-Vega M (2018) Highly Permeable Polyimide Membranes with a Structural Pyrene Containing tert-butyl groups: Synthesis, Characterization and Gas Transport. *Journal of Membrane Science* 563, 134-141.
- [99] Schmaljohann D, Häussler L, Pötschke P, Voit BI, Loontjens TJ (2000) Modification with alkyl chains and the influence on thermal and mechanical properties of aromatic hyperbranched polyesters. *Macromolecular Chemistry and Physics* 201, 49-57.
- [100] Ragosta G, Abbate M, Musto P, Scarinzi G (2012) Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties. *Journal of Material Science* 47, 2637-2647.

- [101] Liu SL, Wang R, Liu Y, Chng ML, Chung TS (2001) The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer* 42, 8847-8855.
- [102] Kothawade SS, Kulkarni MP, Kharul UK, Patil AS, Vernekar SP (2008) Synthesis, characterization, and gas permeability of aromatic polyimides containing pendant phenoxy group. *Journal Applied of Polymer Science* 108, 3881-3889.
- [103] Zhang J, Kang H, Martin J, Zhang S, Thomas S, Merkel TC, Jin J (2016) The enhancement of chain rigidity and gas transport performance of polymers of intrinsic microporosity via intramolecular locking of the spiro-carbon. *Chemical Communication* 52, 6553-6556.
- [104] Pixton MR, Paul DR (1994) Relationships between structure and transport properties for polymers with aromatic backbones. In: Paul DR, Yampolskii YP (eds) *Polymeric Gas Separation Membranes*, 1st edn. CRC press, Boca Raton.83-154.
- [105] Ordonez MJC, Balkus KJ, Ferraris JP, Musselman IH (2010) Molecular sieving realized with ZIF-8/ Matrimid® mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science* 361, 28-37.
- [106] Soleymanipour SF, Saeedi-Dehaghani AH, Pirouzfard V, Alihosseini V (2016) The morphology and gas-separation performance of membranes comprising multiwalled carbon nanotubes/polysulfone- Kapton. *Journal of Applied Polymer Science* 133, 43839-43847.

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) 147XYZ18

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: 147XYZ18

Bond precision: C-C = 0.0250 A Wavelength=0.71073

Cell: a=11.7006(8) b=11.7006(8) c=26.689(4)
 alpha=90 beta=90 gamma=120

Temperature: 298 K

	Calculated	Reported
Volume	3164.3(7)	3164.3(7)
Space group	R -3	R -3 :h
Hall group	-R 3	-R 3
Moiety formula	C19 H13, C6 H6, 2(H2 N), H	C19 H18 N2, C6 H6
Sum formula	C25 H24 N2	C25 H24 N2
Mr	352.43	352.46
Dx,g cm-3	1.110	1.110
Z	6	6
Mu (mm-1)	0.065	0.065
F000	1127.9	1128.0
F000'	1128.27	
h,k,lmax	14,14,33	14,14,33
Nref	1435	1415
Tmin,Tmax	0.974,0.980	0.687,0.745
Tmin'	0.974	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.687 Tmax=0.745
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.986 Theta(max)= 26.354

R(reflections)= 0.1216(518) wR2(reflections)= 0.4506(1415)

S = 1.127 Npar= 153

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level A

PLAT331_ALERT_2_A Small Average Phenyl C-C Dist C8 -C9_d 1.34 Ang.

Alert level B

PLAT026_ALERT_3_B Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low .. 37% Check
PLAT084_ALERT_3_B High wR2 Value (i.e. > 0.25) 0.45 Report
PLAT340_ALERT_3_B Low Bond Precision on C-C Bonds 0.025 Ang.

Alert level C

PLAT082_ALERT_2_C High R1 Value 0.12 Report
PLAT088_ALERT_3_C Poor Data / Parameter Ratio 9.25 Note
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 36.076 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 3.928 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 12.079 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 3.034 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.164 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.406 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 3.518 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.899 Check
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 20 Report

Alert level G

PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 18 Note
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... 18 Report
PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 4 Report
PLAT019_ALERT_1_G _diffrn_measured_fraction_theta_full/*_max < 1.0 0.998 Report
PLAT042_ALERT_1_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check
PLAT068_ALERT_1_G Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... Please Check
PLAT072_ALERT_2_G SHELXL First Parameter in WGHT Unusually Large 0.20 Report
PLAT175_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SAME Records 2 Report
PLAT177_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DELU Records 1 Report
PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records 2 Report
PLAT186_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records 1 Report
PLAT187_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records 1 Report
PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 1) 100% Note
PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 2) 100% Note
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 4) 100% Note
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 5) 100% Note
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 1 19.65 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 2 12.35 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 4 1.23 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 5 0.77 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 6 0.20 Check
PLAT304_ALERT_4_G Non-Integer Number of Atoms in Resd 7 0.13 Check
PLAT764_ALERT_4_G Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . 1.38 Ratio
PLAT811_ALERT_5_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ! Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints 544 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1 Note
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF 1 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... 17 Note
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 1 Info

- 1 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
3 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
11 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
29 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
7 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
18 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
14 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
2 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

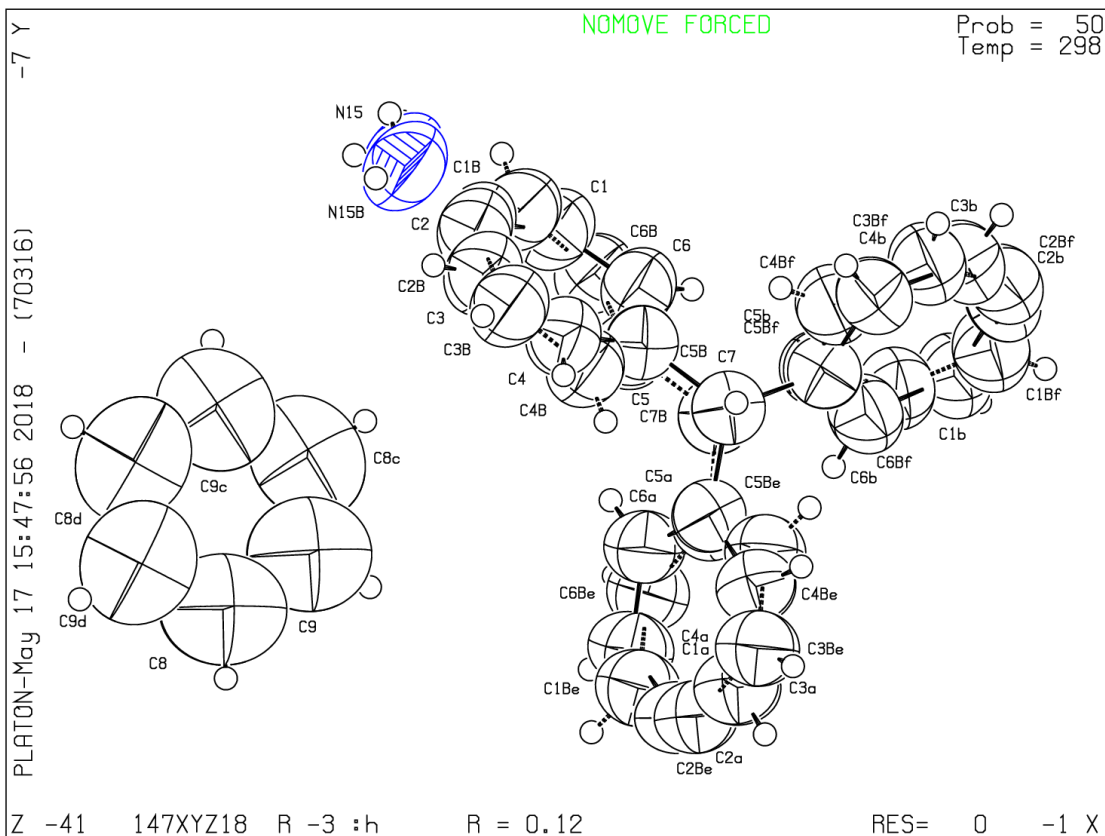
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 23/04/2018; check.def file version of 23/04/2018



checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) 148XYZ18

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: 148XYZ18

Bond precision: C-C = 0.0034 A Wavelength=0.71073

Cell: a=13.8103(18) b=13.4512(16) c=10.2906(13)
 alpha=90 beta=90.178(4) gamma=90

Temperature: 298 K

	Calculated	Reported
Volume	1911.6(4)	1911.6(4)
Space group	P 21/c	P 21/c
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc
Moiety formula	C23 H26 N2	C23 H26 N2
Sum formula	C23 H26 N2	C23 H26 N2
Mr	330.46	330.46
Dx,g cm-3	1.148	1.148
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.067	0.067
F000	712.0	712.0
F000'	712.23	
h,k,lmax	19,18,14	19,18,14
Nref	5255	5212
Tmin,Tmax	0.981,0.992	0.682,0.746
Tmin'	0.976	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.682 Tmax=0.746
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.992 Theta(max)= 29.353

R(reflections)= 0.0774(1965) wR2(reflections)= 0.1426(5212)

S = 1.000 Npar= 241

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level B

PLAT026_ALERT_3_B Ratio Observed / Unique Reflections (too) Low .. 38% Check

Alert level C

RINTA01_ALERT_3_C The value of Rint is greater than 0.12
Rint given 0.148
PLAT020_ALERT_3_C The Value of Rint is Greater Than 0.12 0.148 Report
PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of C22 Check
PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N15 --H15A Please Check
PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N15 --H15B Please Check
PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N16 --H16A Please Check
PLAT420_ALERT_2_C D-H Without Acceptor N16 --H16B Please Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 42.150 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.356 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 3.308 Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance 2.257 Check
PLAT911_ALERT_3_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600 7 Report
PLAT978_ALERT_2_C Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 0 Info

Alert level G

PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 2 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 35 Note
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... 7 Note

- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
- 1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
- 13 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
- 3 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

- 0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 - 7 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 - 9 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 - 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 - 0 ALERT type 5 Informative message, check
-
-

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

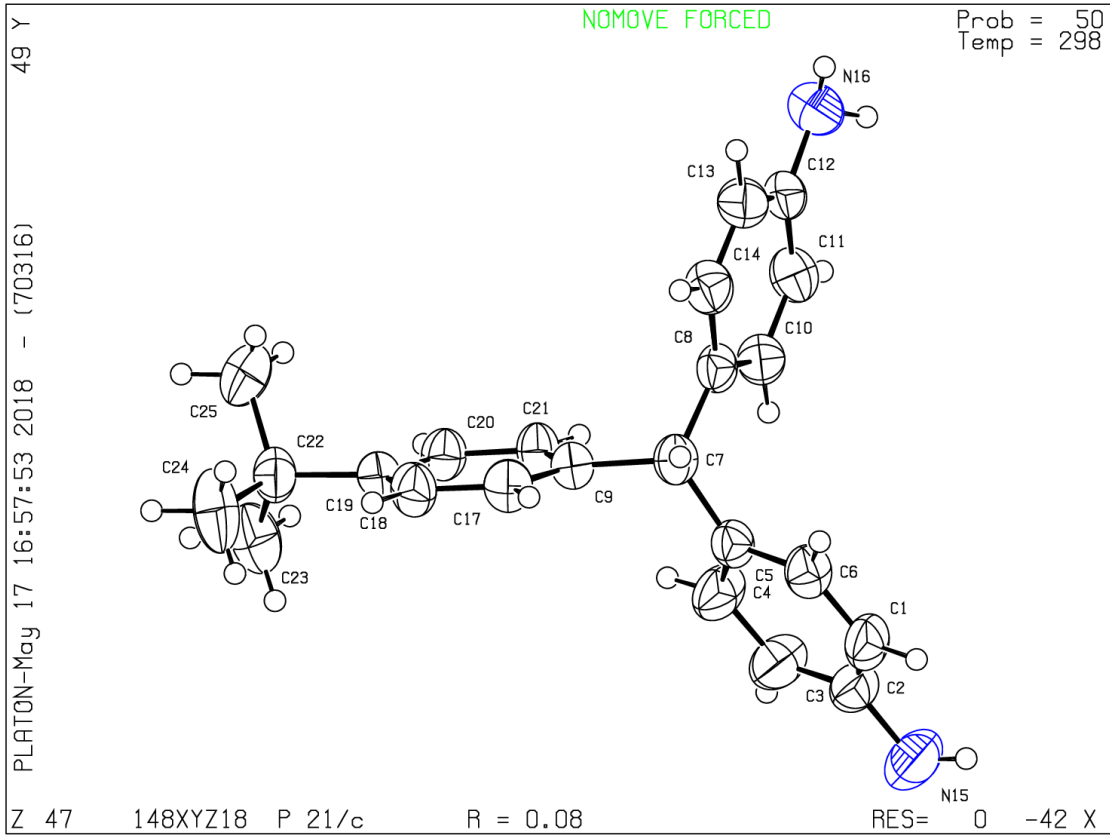
Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 23/04/2018; check.def file version of 23/04/2018





Aromatic polyimides and copolyimides containing bulky *t*-butyltriphenylmethane units

Rafael A. Castro-Blanco, et al. [full author details at the end of the article]

Received: 26 February 2019 / Revised: 15 October 2019 / Accepted: 23 October 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Triphenylmethane-based polyimides and copolyimides containing bulky *t*-butyl group (*t*Bu) were obtained by one-step high temperature polycondensation of 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride with diamines of triphenylmethane (TPM) family. The polymers were obtained in quantitative yields with inherent viscosities of 0.45–0.80 dL/g. They exhibited high thermal stability with 5% weight loss above 500 °C and were cast in films with good mechanical properties capable of testing as gas separation membranes. All polyimides were readily soluble in polar aprotic solvents, and the solubility enhanced with the increase in *t*Bu-group content. The amorphous, free-standing membranes were prepared from these polymers, and their permeabilities and selectivities to several gases were measured and discussed with respect to the structural differences in the polymers. It was shown that the presence of bulky *t*Bu-units made the chain packing less efficient; free volume and d-spacing in the polyimides grew accordingly. As a consequence, the membranes with higher content of *t*Bu-groups demonstrated improved permeabilities, showing 1.5–3.0 times higher permeability coefficients depending on the gas tested. The membranes' separation performance was improved for CO₂/CH₄ gas pair in comparison with that of structurally similar polyimides, while it did not change for O₂/N₂ pair. Additionally, the mechanism of formation of triphenylmethane diamines in the reaction between aniline and benzaldehydes was investigated in order to optimize the monomer synthesis and to minimize possible side reactions. It was established that the secondary diamines, so-called aminals, were inevitable side products, particularly important in the condensation between aniline and *t*Bu-benzaldehyde.

Keywords Polyimides · Soluble polyimides · Diamine triphenylmethane · Gas permeation

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00289-019-03003-7>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Introduction

Aromatic polyimides (PIs) are considered as high performance materials because of their outstanding thermo-mechanical properties, chemical stability and good dielectric strength [1–3]. These properties make PIs suitable for a wide range of applications in dielectrics, coatings and composite materials capable of resisting harsh environmental conditions. PIs are also known as promising materials for gas separation membranes due to their high intrinsic separation for several gas pairs [4, 5] and, therefore, are used or may be used for the nitrogen generation (O_2/N_2 separation) and for the natural gas purification (CO_2/CH_4 separation). The membrane separation technologies are environmentally friendly, much more compact and easy to operate, with low energy requirements and low carbon footprint, in comparison with the traditional ones [6–8]. However, due to the presence of rigid and polar imide rings, the fully aromatic PIs show strong interchain interactions that results in a dense molecular packaging, while the stiffness of the main chain reflects in their low solubility and processability. To overcome these disadvantages, different approaches have been established, most of them based on the modification of the chemical structure of the polymers. These modifications include the introduction of flexible links ($-O-$, SO_2- , $-CH_2-$) [9, 10], bulky substituents (*t*-butyl, adamantyl, etc.) [11–16] and non-coplanar biphenylene moieties [17, 18] in the backbone. Such modifications also influenced their gas permeability and selectivity, the key elements for the membrane performance. In this instance, to be considered for the industrial gas separation PIs should demonstrate high permeability and selectivity to ensure high production and quality of the separation. Nevertheless, it is well known that these two key parameters for gas separation exhibit an inverse relationship. Robeson suggested that there was a hypothetical upper bound between permeability and selectivity [19, 20]. Recent studies have shown that this trade-off could be resolved by careful monomer design focused on the introduction of the appropriate substituents providing an enhancement in the free fractional volume (FFV), which appears to have an important influence on the permeation properties [21]. The presence of bulky pendant groups increases interchain spacing and therefore reduces the packaging efficiency and enhances FFV in the polymer matrix [22–25] that should also improve the gas permeability.

Our research group had previously reported the synthesis and properties of PIs based on 4,4'-diaminotriphenylmethane (DATPM) [26–30]. This diamine contains a pendant phenyl ring that significantly increased the solubility of the PIs and simultaneously allowed to maintain their good thermal and mechanical properties. Besides, the synthesis of DATPM is efficient and easily modifiable using commercially available materials [31]. For this reason, DATPM-based PIs have attracted attention from different research groups and several articles have been published on the synthesis and properties of such polymers in the last few years [32–35]. Moreover, we noted that the introduction of the pendant phenyl ring permitted not only improving solubility of PIs but also resulted in materials with reasonably good gas transport properties [28, 29]. This observation was confirmed

recently by investigation of the gas transport properties of other PIs based on different DATPM derivatives [32]. All mentioned above factors lead us to search for a further modification of such PIs in order to increase more the FFV and, thus, improve the gas permeability as the most crucial parameter for the rigid-chain polymeric membranes [19–21]. The most promising and straightforward modification could consist in the introduction of a bulky group such as *t*-butyl at *para* position in the pendant phenyl ring of the diamine, i.e., to obtain 4,4'-diamino-4''-*t*-butyltriphenylmethane (*t*Bu-DATPM). We expected that the incorporation of this bulky group would enlarge the distance between polymer chains and, additionally, due to the steric hindrance, restrict more the rotation of the pendant moiety, and thus, the polymers with higher free volume and better gas separation properties would be obtained. In this work, we report the synthesis of polyimides and copolyimides based on *t*Bu-DATPM and DATPM. A comparative study of the effect of the supplementary bulky group on the thermal, mechanical and gas transport properties has been performed. Additionally, due to difficulties in the purification of the *t*Bu-substituted diamine, the reaction between aniline and corresponding aldehydes has been investigated and the mechanism of formation of such diamines has been proposed.

Experimental

Materials

All reagents were purchased from Aldrich Chemical Co. Aniline (99%) and benzaldehyde (99%) were distilled prior to use and stored in dark flasks in water-free environment. 2,2'-Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA) was sublimed under high vacuum at 200 °C prior to use. Nitrobenzene was distilled at reduced pressure and stored over molecular sieves. All other reagents were used as received.

Synthesis of 4,4'-diamino-4''-*t*-butyltriphenylmethane (*t*Bu-DATPM)

2.5 mL (14.9 mmol) of 4-*tert*-butylbenzaldehyde was added dropwise to a mixture of 3.0 mL of aniline (32.8 mmol) with 94 mg (0.75 mmol) of aniline hydrochloride at room temperature under nitrogen flow. Then, 0.5 mL of water was added and the mixture was immersed in an oil bath previously heated at 160 °C with stirring for 1 h. Then, the reaction mixture was allowed to cool and 20 mL of ethanol was added to the reactor; the mixture was stirred for another 10 min and then poured into a cold water. The precipitate was filtered off affording a light brown powder which was dissolved in 25 mL of ethanol and again precipitated in water. When a larger amount of aniline was used in the synthesis (synthesis with excess of aniline), this procedure had to be repeated several times until the final precipitate was obtained as a white powder. Finally, the product was recrystallized from hexane and dried under reduced pressure till a constant weight. Yield of 52–55% was obtained (on isolated product).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.31 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.94 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.64 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 5.34 (s, 1H), 3.59 (s, 4H), 1.34 (s, 9H). ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ : 148.6, 144.4, 142.0, 135.0, 130.2, 128.9, 125.0, 115.1, 54.9, 34.4, 31.5. HRMS (ESI) (m/z) calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 331.2174, found 331.2219. Melting point 158–160 °C (obtained by DSC).

Synthesis of 4,4'-diaminotriphenylmethane (DATPM)

DATPM monomer was prepared by reaction of aniline with benzaldehyde and purified according to the method described elsewhere [26, 27].

N-Benzyldene aniline

N-Benzyldene aniline was prepared by condensation of aniline with benzaldehyde according to a well-known procedure [36]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.51 (s, 1H), 7.98 (d, $J=6.8$ Hz, 2H), 7.59–7.52 (m, 5H), 7.47 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=7.8$ Hz, 3H) [37]. Melting point 54 °C (obtained by DSC).

4,4'-Benzyldenebis(*N,N*-dimethylaniline) (2Me-DATPM)

2Me-DATPM, also known as leucomalachite green, was synthesized similar to *t*Bu-DATPM using dimethyl aniline instead of aniline. The reaction was heated to 160 °C for 3 h and then precipitated in cold water; the precipitate was filtered off and recrystallized from ethyl acetate/hexane = 1/3 (v/v). Yield of 79–81% ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.28 (m, 2H), 7.21 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.03 (d, $J=8.6$ Hz, 4H), 6.71 (d, $J=8.7$ Hz, 4H), 5.41 (s, 1H), 2.95 (s, 12H), melting point 81–83 °C (DSC).

Synthesis of polyimides and copolyimides

The polymers were synthesized using one-step high temperature polycondensation as described below. A solution of the diamine in nitrobenzene under a nitrogen atmosphere was placed into a three-necked round-bottomed flask, equipped with a reflux condenser. Subsequently, a stoichiometric amount of 6FDA was added to the solution (total 15–25 wt% solids). The reaction mixture was then immersed in a preheated oil bath at 180 °C under intensive stirring and nitrogen flow for 4–6 h. The resulting viscous polymer solution was precipitated in methanol, then filtered off, dissolved in NMP and again precipitated in methanol. This purification procedure was repeated twice in order to eliminate most of nitrobenzene. Polymers were then dried at 80 °C under reduced pressure for 24 h. For synthesis of the co-PIs, the mixture of diamines, *t*Bu-DATPM and DATPM, was used in appropriate molar proportions.

Films were prepared from 10 wt% polyimide solutions in NMP, filtered through a 3.1- μm glass fiber syringe filter and cast onto a clean, flat and levelled glass plate. The solvent was removed using stepwise heating to 60 °C; then, the film was peeled off from the glass plate, rinsed with deionized water and dried in a vacuum oven for 5 h

at 120 °C, 1 h at 150 °C, 1 h at 180 °C, 1 h at 200 °C and 10 min at 250 °C. Solvent removal was confirmed by thermogravimetric analysis. Film thicknesses were between 50 and 65 μm.

Characterization

¹H NMR spectra were recorded on Bruker Advance III HD 400 MHz. A Thermoscientific Nicolet 6700 infrared spectrometer (FT-IR) with Smart Orbit ATR Sampling Accessory was used to characterize the polyimide films. HRMS spectra were obtained with Agilent Model 1200 liquid chromatographer coupled to Bruker Esquire 6000 ESI mass spectrometer. Inherent viscosities of all PIs (η_{inh}) were determined in 0.5 g/dL NMP solutions in a Cannon Ubbelohde viscometer No. 0B K642 at 25 °C. Thermal analyses were performed on a Du Pont, high-resolution Thermogravimetric Analyzer, TGA 2950, at a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 800 °C in nitrogen flow. The glass transition temperatures, T_g , were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using TA Instruments Q200 at 20 °C/min from 25 to 350 °C in nitrogen atmosphere. Densities were measured in a jacketed density gradient column filled with a well-degassed aqueous potassium iodide solution at 23.0 ± 0.1 °C. Each dried polymer sample was first wetted in the low-density solution and then transferred to the column. Two samples of each material were used to determine the density. Although they passed rapidly through the column, the measurements were performed after 12 h to ensure that the equilibrium had been reached. Wide-angle X-ray scattering, WAXS, measurements were performed on a Siemens D500 X-ray diffractometer (Ni-filtered Cu- α radiation graphite monochromator). The average d-spacing was obtained from the Bragg's equation:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

where d is the d-spacing, θ is the scattering angle and n is an integer number related to the Bragg order.

Gas permeability and diffusion were determined in a gas permeation cell of the constant volume. All gases had purities >99.99% and were obtained from Praxair Corp. Gas permeability coefficients were determined under steady-state conditions at 3 atm. upstream pressure [38]. The measurements were made at 30 °C for each pure gas. Permeability values were determined from the slope of downstream pressure versus time plot ($dp(t)/dt$) when steady state had been achieved, according to the expression:

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{ATp_o} \frac{dp(t)}{dt} \quad (2)$$

where A (cm²), V (cm³) and l (cm) are, respectively, the effective area, the downstream volume and the thickness of the film, T is the temperature in K and p_o (cmHg) is the pressure of the feed gas in the upstream chamber. P is usually expressed in Barrer [1 Barrer = 10^{-10} (cm³(STP)cm)/(cm²scmHg)]. The ideal selectivity for a gas pair was calculated from the ratio of their pure gas permeabilities.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

where P_A and P_B are the permeability coefficients of pure gases A and B, respectively.

Results and discussion

Synthesis of *t*Bu-DATPM and the reaction mechanism

Monomer (*t*Bu-DATPM) synthesis

The diamine monomer, 4,4'-diamino-4''-*t*-butyltriphenylmethane (*t*Bu-DATPM), was prepared by condensation of 4-*tert*-butylbenzaldehyde with aniline in the presence of an acidic catalyst (aniline hydrochloride) using a procedure similar to that used for the synthesis of unsubstituted DATPM [26, 27]. However, due to the high solubility of the final product, the purification by a straightforward recrystallization from aromatic solvents, as in the case of DATPM, was not possible. Instead, several cycles of precipitations were necessary in order to obtain a monomer with required grade of purity. The purification procedure produced an important decrease in the final yield. Such situation made us to search for more efficient conditions of the monomer synthesis and to look more insight into the reaction mechanism.

Mechanistic studies

In spite of our long-term experience in the study of DATPM-based polymers, we did not involve in the mechanistic investigation of the diamine formation because the synthesis and isolation of unsubstituted DATPM were highly effective and easily performed. Although the condensation between aniline and benzaldehyde is well known, to our surprise, only a little information on the reaction mechanism was referenced [39, 40]. In summary, two mechanisms were proposed for this reaction, even though none of these proposals was based on the formal kinetic study or theoretical simulations. Both proposed mechanisms involved nucleophilic attack on carbonyl carbon of benzaldehyde by aniline molecule as schematically shown in Fig. 1 with A and B pathways. The difference between these pathways relies on the molecule sites of aniline involved in the attack, nitrogen atom (mechanism A) or *p*-positioned carbon of the phenyl ring (mechanism B). The pathway A consists in a formation of the imine structure as an intermediate, which, eventually after the reaction with another molecule of aniline, supposed to be transformed into the target diamine. The mechanism B looks more straightforward and does not consider formation of any possible isolated intermediates.

In order to evaluate the influence of these pathways and to find more efficient reaction conditions, the reaction between aldehyde and aniline was carried out under different conditions, varying the temperature, stoichiometry and the amount of catalyst. Some of the reactions were performed using unsubstituted benzaldehyde since it was much more economic and the resulting DATPM was completely characterized before.

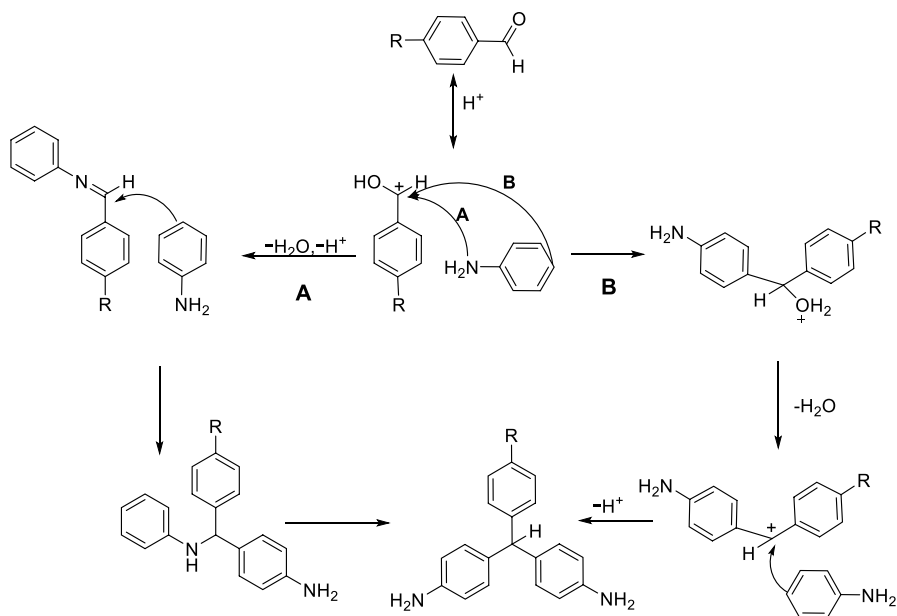


Fig. 1 Plausible mechanisms of formation DATPMs according to [39, 40]

Generally, the reactions were carried out in the presence of 5% of the aniline hydrochloride as a catalyst. It was observed that the increase in the amount of catalyst did not improve significantly the product yield and the kinetic of the process (similar reaction times). However, when the catalyst was not added, the reaction did not proceed. Also, when the aniline hydrochloride was used instead of aniline as an acid promotor and reagent, the reaction did not take place.

The optimization process was performed in the temperature range from 120 to 160 °C. It should be noted that at temperatures below 130 °C only imine was formed and no traces of the diamine were observed after 6 h of the reaction at 120°. The formation of the target diamine was observed at temperatures started from 130 °C. The only difference between the reactions proceeded at 130 and 160 °C was the reaction time; the reaction was complete in 1 h at 160 °C while it required 6.5 h at 130 °C. The ^1H NMR spectra of the complete reactions using almost stoichiometric amounts of the reagents (*t*Bu-aldehyde:aniline = 1.0:2.2) at these temperatures are presented in Fig. 2. As can be seen from the figure, the spectra were practically identical, meaning that both crude diamines contained the same side products in the same proportions; no signals from unreacted materials or residual imine were observed in the spectra.

When a threefold excess of aniline was added into the reaction mixture, no notable differences in both, the reaction yield and the purity of the diamine, were observed; the ^1H NMR spectrum of the crude product was very much the same as that depicted in Fig. 2. Direct comparison of the spectra of the crude products synthesized at 160 °C using a 10% excess and a threefold excess of aniline is given in Supporting Information (Fig. 1S).

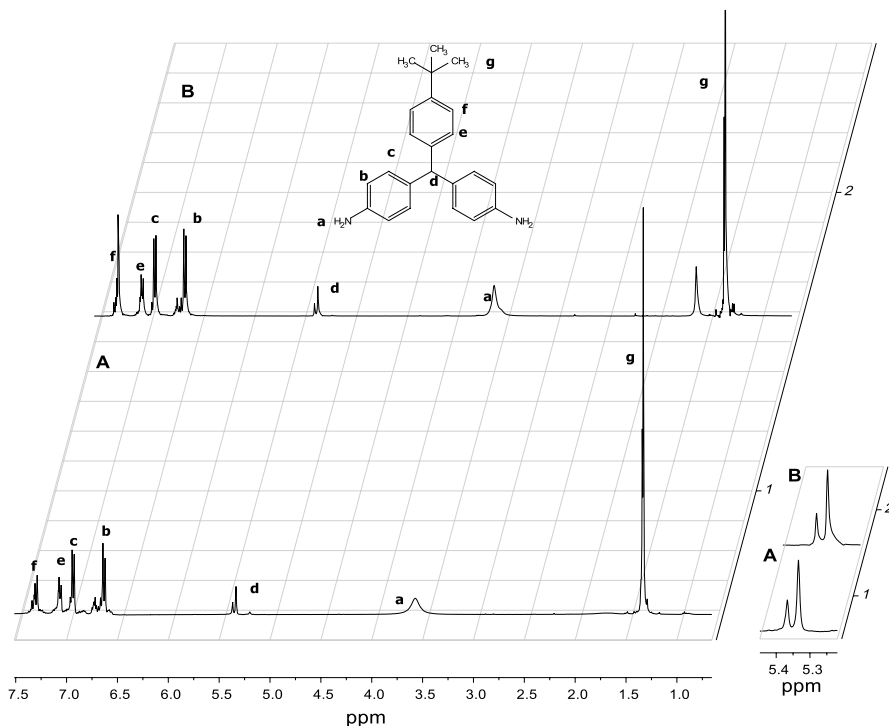


Fig. 2 ^1H NMR (CDCl_3) spectra of untreated *t*Bu-DATPM samples obtained **A** at 130 °C and **B** at 160 °C

In addition, the progress of the reactions of formation of DATPM and *t*Bu-DATPM at 160 °C was monitored by ^1H NMR technique as a function of time. The spectra are presented in Fig. 3.

Interestingly, the signals from *t*Bu-aldehyde disappeared within the first 5 min, and the characteristic signals from the imine protons were detected pointing imine as the principal product at this reaction time (Fig. 3A). However, the imine signals also vanished rapidly and were not detectable after 15 min of reaction (Fig. 3B). When the reaction was carried out at 130 °C, the imine signals were observed during the first 30 min. Similar results were obtained during the ^1H NMR monitoring the reaction of formation of unsubstituted DATPM.

Careful analysis of the ^1H NMR spectra of the crude diamine obtained under different reaction conditions revealed that another singlet, except for the singlet from the central methine proton at 5.34 ppm, appeared at 5.38 ppm which was denoted as a side product (inserts in Figs. 2 and 3). As was shown, the methine proton in DATPMs was not sensitive to the *p*-substituted group in the pendant ring; it practically always appeared at 5.34 ppm independently on the nature of the substituent [30]. The impurity related singlet at 5.38 ppm was noted in the spectra of both crude products, *t*Bu-DATPM and unsubstituted DATPM (compare Figs. 2 and 4A). The integral ratio between the impurity and methine singlets was ranged from 1.0:2.0 to 1.0:2.3 for the crude *t*Bu-DATPM demonstrating a negligible dependence on the

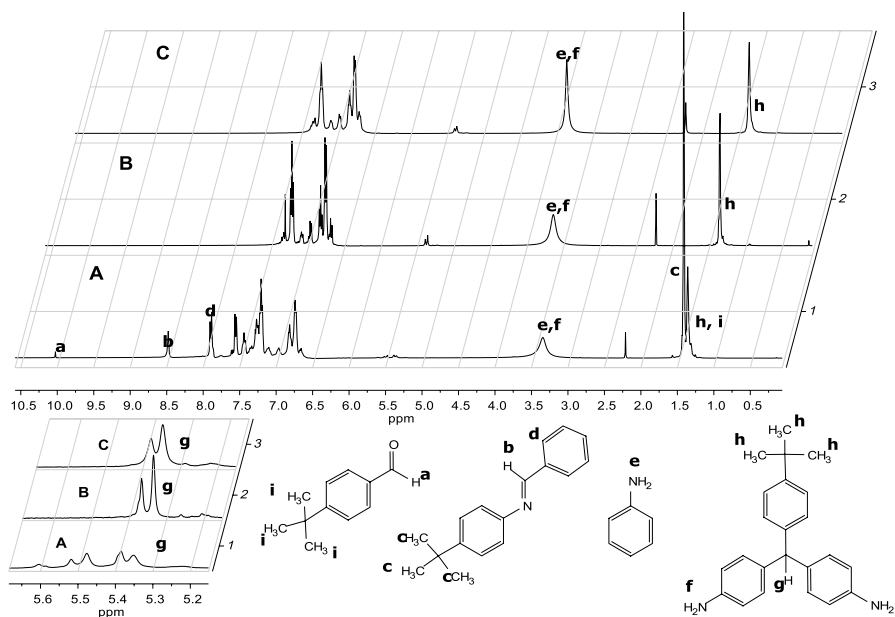


Fig. 3 Evolution of the ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of the reaction mixture during the synthesis of *t*Bu-DATPM. **A** spectrum after 5 min of reaction; **B** after 15 min of reaction; **C** after 45 min of reaction. The reaction conditions: *t*Bu-aldehyde: aniline = 1:3, 160 °C

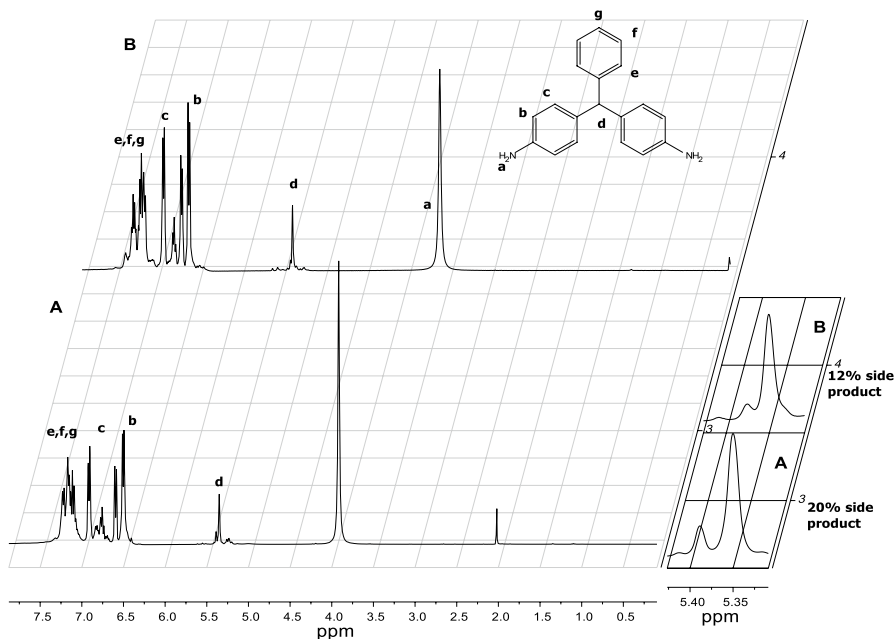


Fig. 4 ^1H NMR (CDCl_3) spectra of crude samples of DATPMs obtained **A** under conditions reported in [26, 27] and **B** with the addition of 10% water in the reaction

reaction conditions. The ratio decreased significantly to approx. 1:4 in the case of unsubstituted DATPM, meaning that percentage of the impurity was lower in the crude DATPM than in the crude *t*Bu-DATPM. Importantly, the mass analysis of the *t*Bu-DATPM samples with this impurity showed only one principal signal with m/z 331 corresponding to mass of the *t*Bu-DATPM ion.

In order to clarify the A reaction pathway and the role of imine, several experiments with previously synthesized *N*-benzylidene aniline were carried out. As such, when the imine and aniline (1:2 molar ratio) in the absence of acid catalyst were mixed under nitrogen atmosphere and immersed in an oil bath at 160 °C, no reaction was observed even after 4 h. The reaction took place only in the presence of the catalyst, but the conversion of the reagents was significantly lower than that obtained using the original procedure. The ¹H NMR spectrum of the crude product obtained in this reaction was complex to resolve; however, the ratio between singlets at 5.38 and 5.34 ppm (the impurity and the diamine) strongly increased toward the impurity. According to integral ratio between these two singlets, the amount of the diamine in the mixture was less than 40% (Fig. 2S). Therefore, the imine pathway A is not optimal for the diamine synthesis.

Proposed mechanism

Finally, to discard the imine formation (mechanism A), the reaction was carried out with *N,N*-dimethyl aniline instead of aniline under the same conditions (see Experimental for details). The ¹H NMR spectra of this reaction at different times are shown in Fig. 5 as plots A and B. The disappearance of the signals from the benzaldehyde and appearance of signals from the products formed with time is clearly observed in the figure. The reaction was slower than that with aniline; the benzaldehyde persisted in the reaction mixture at 160 °C for at least 50 min versus less than 10 min in the case of aniline (compare Figs. 3A and 5A). The spectrum of the crude product washed with water from unreacted aniline is given in Fig. 5C. As can be seen, the reaction between *N,N*-dimethyl aniline and benzaldehyde resulted in the formation of only one practically pure product, which was identified as 4,4'-benzylidenebis(*N,N*-dimethylaniline) (2Me-DATPM) according to the literature [41, 42].

Thus, the study of the reaction between anilines and benzaldehyde clearly states that the pathway B is the principal way for the synthesis of DATPMs, while the pathway A leads mostly to the formation of another product (impurity) and better to be avoided. Based on the obtained data and literature analysis [43, 44], we believe that this product is a secondary diamine, so-called aminal or aminocetal, *N,N*-diphenyl toluene, which is formed in the reaction between aniline and imine under acidic conditions as depicted in Fig. 6. These aminals have the same molecular mass as the target diamines that agreed with the MS data mentioned above. The aminals are stable, and their separation from the primary amines is very difficult. Furthermore, the presence of electron-donating *t*Bu-group facilitates the formation of intermediate carbocation and, thus, it may explain higher percentage of the aminal formed in the final *t*Bu-DATPM product.

In conclusion, the diamine formation occurs according to the mechanism B via nucleophilic attack on the activated carbonyl carbon of the aldehyde by the

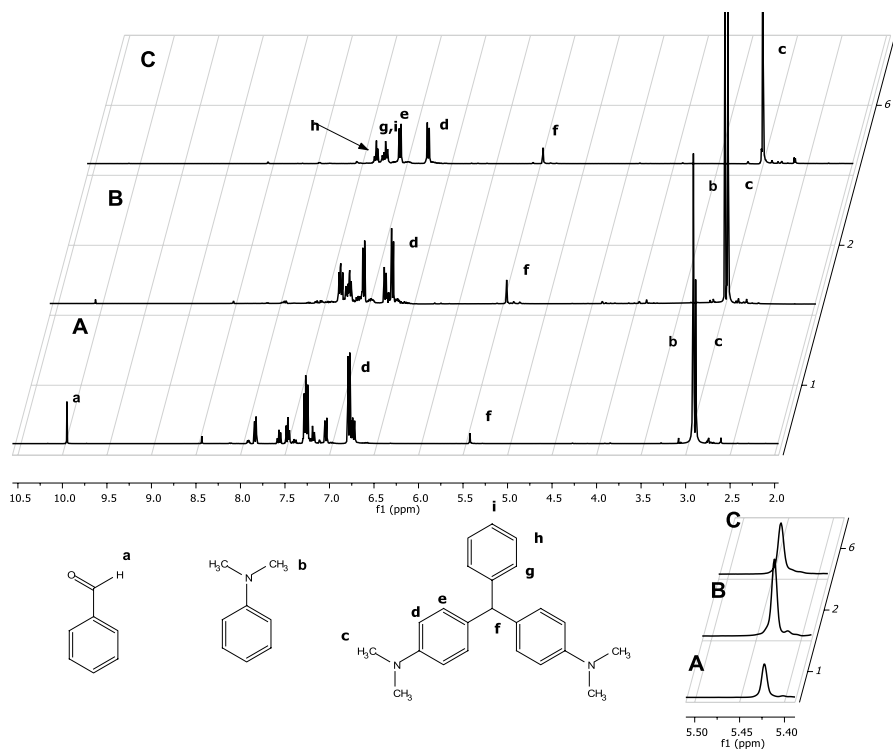


Fig. 5 Evolution of ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of the reaction mixture in syntheses of 2Me-DATPM at $160\text{ }^\circ\text{C}$: **A** after 5 min of reaction; **B** after 3 h of reaction; and **C** ^1H NMR spectrum of the obtained product

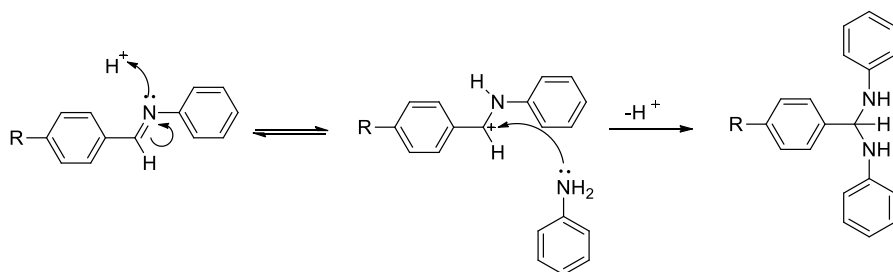


Fig. 6 Scheme of formation of aminals [43]

p-positioned carbon of the aniline. The pathway A, via the imine intermediate, leads predominantly to the synthesis of the aminals. The presence of the target diamine in the reaction between imine and aniline may be explained by a hydrolysis of imine under acidic conditions producing its reversion to aldehyde and aniline [45, 46]. In accordance with this hypothesis, the presence of the water in the reaction mixture should favor the hydrolysis and, consequently, improve the target diamine

yield. Therefore, the synthesis of DATPM was performed under the usually applied conditions [26, 27] but with addition of 10% of water. The ^1H NMR spectra of the crude DATPM obtained under the usual conditions and in the presence of water are depicted in Fig. 4 as plots A and B, respectively. A simple comparison of these spectra showed the formation of lower amounts of the lateral product in the presence of water; the low-field singlet decreased significantly in the last case. Therefore, to optimize the whole procedure of the synthesis and purification of *t*Bu-DATPM, the synthesis was performed at 160 °C using molar ratio of *t*Bu-aldehyde:aniline = 1:2.2 and in the presence of small amounts of water in the reaction.

Synthesis and properties of polyimides

Synthesis and characterization of polyimides

After optimization of the monomer synthesis conditions, a series of TPM-based polyimides containing different amounts of *t*Bu-DATPM was prepared. DATPM and/or *t*Bu-DATPM reacted with dianhydride (6FDA) using a one-step polycondensation method in nitrobenzene at 180 °C. This method was less sensitive to the reagents' stoichiometry than the two-step synthesis and also resulted in longer lasted films [27, 28]. Copolymers were named according to the mole fraction of *t*Bu-DATPM used in their syntheses. For example, *t*Bu-DATPM(0.75) refers to a copolyimide prepared with 75% mol of *t*Bu-DATPM and 25% mol of DATPM. The chemical structure of the polymers and the scheme of their preparation are shown in Fig. 7.

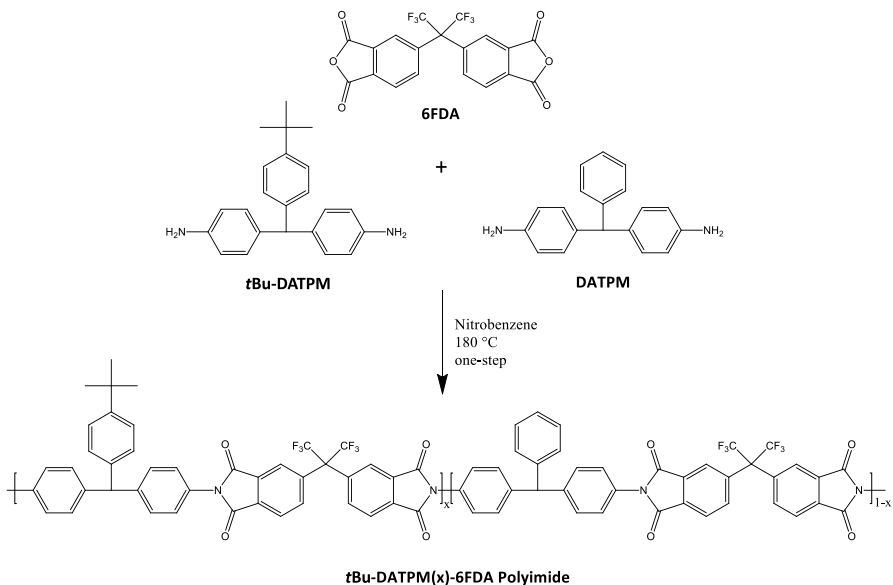


Fig. 7 Scheme of synthesis and structures of polyimides and copolyimides obtained

Structure of the synthesized polymers was confirmed by ^1H NMR and FT-IR spectroscopies. All polyimides showed the characteristic absorption bands indicating imide ring formation (Fig. 8): the asymmetric and symmetric stretching vibration bands of $\text{C}=\text{O}$ at 1780 and 1725 cm^{-1} (Imide 1), the stretching of $\text{C}-\text{N}$ at 1370 cm^{-1} (Imide 2), the transverse stretching of $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ fragments at 1100 cm^{-1} (Imide 3) and out-of-plane bending of $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ bonds at 720 cm^{-1} (Imide 4) [47]. No absorptions from polyamic acid precursors, such as $\text{N}-\text{H}$ stretching at 3400 and characteristic acidic $\text{C}=\text{O}$ vibration at 1690 cm^{-1} , were seen in the spectra that confirmed their complete cyclization. Strong multiple vibrations observed at 1252 , 1207 , 1191 cm^{-1} were assigned to the $\text{C}-\text{F}$ bond of the hexafluoroisopropylidene groups [47]. Besides, the polymers containing *t*Bu-moieties presented the characteristic aliphatic CH stretching vibrational band at 2960 cm^{-1} . Intensity of this band gradually grew with the increase in the *t*Bu-DATPM content in the polymers, as can be seen from Fig. 8 and noted in other examples [48]. Additionally, ^1H NMR was used to corroborate the chemical structure of the polymers. As an example, the spectrum of *t*Bu-DATPM-6FDA is presented in Fig. 9. The protons from the *t*-butyl moiety appear as a singlet around 1.3 ppm ; signals from aromatic protons are situated between 7.2 and 8.4 ppm with the resonances corresponding to the hydrogens from the diamine fragments shifted upfield relative to those from the 6FDA protons. The singlet related to the proton of the central tertiary carbon was observed at 5.6 ppm . No signal from $\text{N}-\text{H}$ protons was found in the spectra, which, together with the only observed singlet from *t*Bu-groups, proved the complete imidization of the polymer. Thus, the ^1H NMR data were in agreement with the FT-IR analysis.

The polymers showed good solubility at room temperature in polar aprotic solvents such as *N*-methyl-2 pyrrolidone (NMP), *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and also in *m*-cresol. The presence of bulky

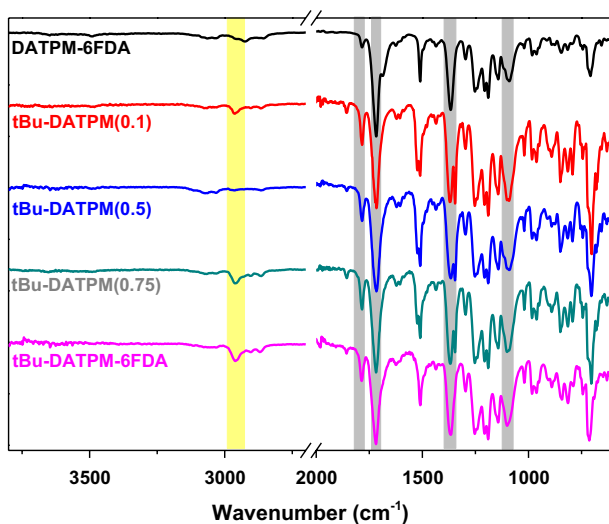


Fig. 8 FTIR spectra of reported polyimides and copolyimides

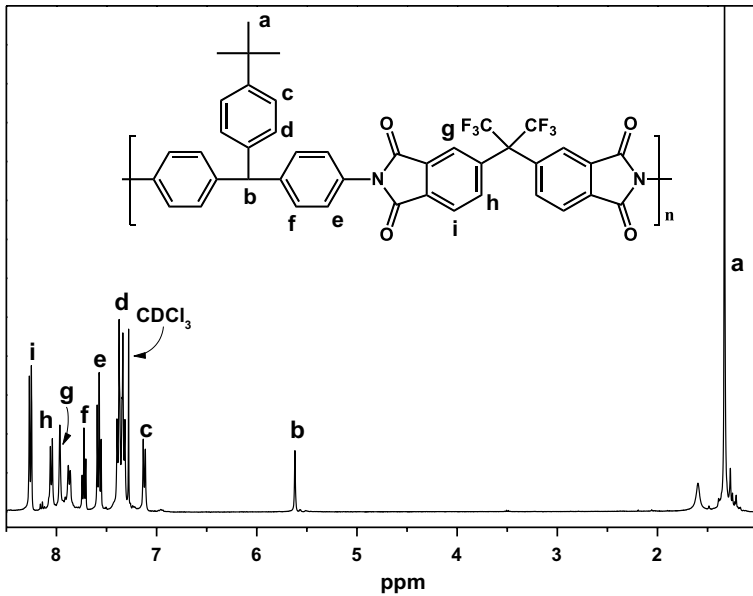


Fig. 9 ¹H NMR (CDCl₃) spectrum and peak assignments for *t*Bu-DATPM-6FDA polyimide

pendant groups (phenyl and *t*Bu-phenyl) in both diamines disturbed the chain packing and promoted a better interaction between solvent molecules and the polymer chains. However, only the polymers with high proportion of *t*Bu (> 50%) were soluble in common organic solvents such as tetrahydrofuran (THF) and chloroform, meaning that the presence of *tert*-butyl groups decreased the intermolecular chain interactions even more.

The inherent viscosity values of these PIs and co-PIs varied from 0.45 to 0.80 dL/g as shown in Table 1, which were higher than those of similar PIs recently reported [32], indicating reasonably high molecular weights, that allowed to

Table 1 Physical properties of the polymer films

Polymer code	η_{inh} (dL/g)	T_g (°C)	5% weight loss* (°C)	Density (g/cm ³)	V_w (cm ³ /g ¹)	FFV	d-spacing (nm)
<i>t</i> Bu-DATPM-6FDA	0.45	253	498	1.3064	0.4625	0.2154	0.57
<i>t</i> Bu-DATPM(0.75)	0.56	272	501	1.3212	0.4584	0.2126	0.56
<i>t</i> Bu-DATPM(0.50)	0.64	288	508	1.3482	0.4544	0.2037	0.55
<i>t</i> Bu-DATPM(0.10)	0.81	295	513	1.3908	0.4479	0.1903	0.53
DATPM-6FDA	0.80	312	520	1.4074	0.4462	0.1836	0.53

*From TGA curves, under N₂ atmosphere at 10 °C/min

form good-quality films by solution casting and, therefore, to prepare dense membranes.

Thermal properties of polyimides

Relevant thermal and physical properties of the polymers studied are summarized in Table 1. Homo- and co-PIs present T_g values ranging from 255 to 312 °C. There was a direct relationship between T_g and the content of *t*Bu-DATPM units in the polymer; T_g decreased as the *t*Bu-DATPM content was increasing. Nonpolar, bulky substituents can induce a much more restricted torsional mobility that reduces the chain packing, leading to a decrease in intermolecular forces and a diminishing in the T_g values [49, 50]. According to the TGA data given in Table 1, the films demonstrated good thermal stability with a 5% weight loss around 500 °C under nitrogen atmosphere for all PIs. However, the presence of aliphatic *t*Bu-moieties affected stability of the polyimides at heating; the less thermostable polymer was *t*Bu-DATPM-6FDA with the highest concentration of *t*Bu-groups demonstrating the 5% weight loss at 498 °C, and the most thermostable was DATPM-6FDA polyimide synthesized with unsubstituted diamine (5% weight loss at 520 °C). One can note from Table 1 that the thermostability gradually increased with diminishing the aliphatic units in the polymer. Examples of the TGA thermograms for the PIs containing different amounts of *t*Bu-substituent are given in Fig. 10. The figure shows high char yield around 55 wt % at 800 °C. The corresponding differential TGA curves are displayed in the inset of Fig. 10, polymers containing *t*Bu-DATPM showed two decomposition steps, while DATPM-6FDA exhibited only one degradation step. The first degradation step with maximum around 525 °C could be associated with the loss

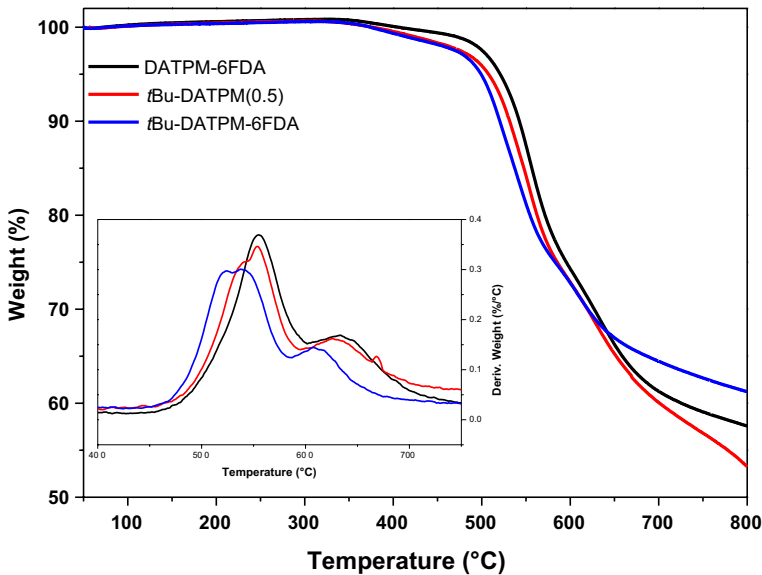


Fig. 10 TGA curves of polymer films with different contents of *t*Bu-units

of *t*Bu-units, and the second degradation step at approx. 545 °C was rather related to the start of the degradation of the main polymer chain. The first degradation step was more noticeable for the polymer with higher content of *t*Bu-groups, which is in accordance with the data given in Table 1.

Structural features of polyimides

Densities and fractional free volume (FFV) values of the films are also listed in Table 1.

Fractional free volume was calculated using the next equation:

$$\text{FFV} = \frac{V - (1.3V_w)}{V} \quad (4)$$

where V is the specific volume (cm^3/g) and V_w is the van der Waals volume (cm^3/g). V_w was determined by molecular modeling applying the semiempirical method Austin Model 1 (AM1) in the Hyperchem computer program, version 8.0. V_w for copolymers was calculated using [51]:

$$V_w = w_{t\text{Bu-DATPM}} \cdot V_{w, t\text{Bu-DATPM}} + (1 - w_{t\text{Bu-DATPM}}) V_{w, \text{DATPM}} \quad (5)$$

where $w_{t\text{Bu-DATPM}}$ is the mass fraction of *t*Bu-DATPM in the copolymer, $V_{w, t\text{Bu-DATPM}}$ and $V_{w, \text{DATPM}}$ are the van der Waals volumes of *t*Bu-DATPM and DATPM polyimides (cm^3/g).

As expected, FFV grew with the increase in the content of *t*Bu-TPM units in the polymer because of less efficient chain packing due the presence of the bulky *t*Bu-groups. Figure 11 displays the X-ray diffractograms of the films. All the samples showed a broad halo that denoted the amorphous nature of these polymers. The maximum in the diffractogram can be related to the most probable intersegmental

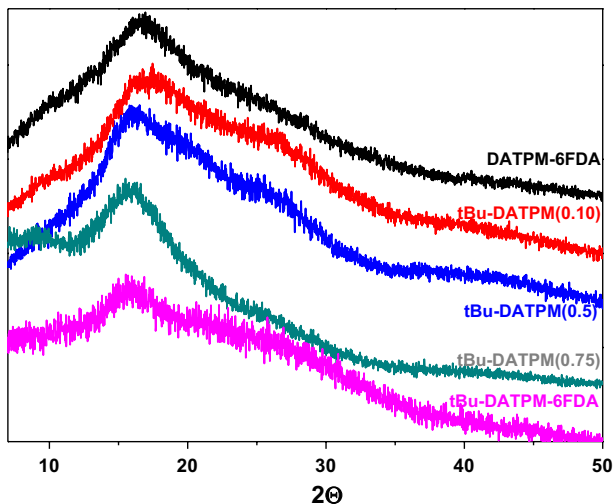


Fig. 11 Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) patterns of polyimides

distance (d-spacing) between the chains using the Bragg equation (Eq. 1). The calculated values of d-spacing are listed in Table 1. The d-spacing showed a slight growth as a function of the content of *t*Bu-TPM units in the polymer, in agreement with FFV. This can be attributed to the presence of bulky *t*Bu-units in the main polymer chain, which restricted the free rotation of the chains and hindered the dense packing. FFV and d-spacing could be indicators of the amount of open space in the polymer matrix [52]. Gas permeability of PIs is influenced by intramolecular rigidity and intermolecular packing of macromolecules. Thus, polymers with greater FFV and d-spacing are expected to have better gas transport properties [21, 53].

Gas transport properties

Table 2 shows the permeability coefficients of the synthesized membranes to pure gases (He, O₂, N₂, CH₄ and CO₂) and their ideal selectivity to several gas pairs. The permeability values of the PI films follow the trend $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$, which is the reverse order of the kinetic diameter of the gas molecules. The permeabilities for every pure gas increased with growth of the amount of fragments from *t*Bu-DATPM presented in the material. As discussed above, the *t*Bu-groups make the chain packing looser. In consequence, polymers with greater ratio of *t*Bu-TPM units had higher FFV and improved permeabilities. The permeability coefficients (P) can be correlated with the FFV according to the following empirical equation [54]:

$$P = P_0 \exp \left[\frac{-B}{\text{FFV}} \right] \quad (6)$$

where A and B are characteristic parameters for each gas that depends on the type and physical characteristics of the gas and the polymer.

Figure 12 exhibits the relationships of P as a function of FFV according to Eq. (6). The resulting trend lines showed that P for each gas adjusted to the equation and, it is seen, that as FFV grew the polyimides showed an increase in the permeabilities. The membrane formed with 100% *t*Bu-DATPM showed higher permeability coefficients (1.5–3 times higher) than those for the DATPM-6FDA polymer, depending on the gas tested. Permeability for small molecules such as He changed to a less extent than the permeabilities for the bigger molecules. The most significant growth

Table 2 Gas permeation properties of polyimides and copolyimides

Polymer code	Permeabilities (Barrers)					Ideal selectivities	
	$P(\text{He})$	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{N}_2)$	$P(\text{CH}_4)$	$P(\text{CO}_2)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
<i>t</i> Bu-DATPM-6FDA	90	16.0	3.53	2.83	72.7	4.53	25.7
<i>t</i> Bu-DATPM(0.75)	85	13.1	2.91	2.34	61.4	4.50	26.2
<i>t</i> Bu-DATPM(0.50)	79	10.4	2.14	1.53	48.5	4.83	31.7
<i>t</i> Bu-DATPM(0.10)	67	8.1	1.65	1.13	39.2	4.90	34.6
DATPM-6FDA	61	7.68	1.52	0.98	37.6	5.05	38.4

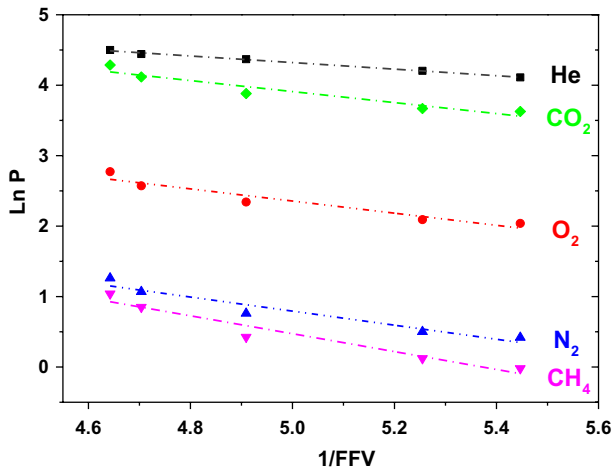


Fig. 12 Gas permeability coefficient and $1/\text{FFV}$ relationship for synthesized PIs

in the permeabilities was observed for CH_4 ; $P(\text{CH}_4)$ increased in approx. three times when *t*Bu-DATPM-6FDA and DATPM-6FDA PIs were compared. The use of *t*Bu-DATPM instead of DATPM led to an increase by 17% in the FFV and by 7% in the d-spacing, which could be related to a less efficient chain packing and it resulted in a twofold increment in the permeability of most of the pure gases. Even the addition of only 10% mol of *t*Bu-DATPM produced a noticeable effect in the gas permeation properties, affording a ~5% increase in the permeabilities.

Although the membrane formed with pure *t*Bu-DATPM-based PI presented the highest permeabilities, it also demonstrated the lowest selectivities. For the selected pairs of gases, the ideal selectivities diminished with the amount of *t*Bu-TPM units in the polymer (see Table 2). According to the Robeson postulation of the permeability/selectivity trade-off relationship in polymeric materials, a growth of gas permeability coefficients is accompanied by reduction in the selectivity or in gas separation factor for a given pair of gases [19, 20]. The CO_2/CH_4 and O_2/N_2 separation performances of the synthesized polymers are shown in Fig. 13 together with the literature data for similar or commercial PIs. As seen for CO_2/CH_4 pair, the addition of *t*Bu improved the membranes' performance in comparison with commercial PIs, like Matrimid [55] and Kapton [56]. The permeation for CO_2 of *t*Bu-DATPM-6FDA PI was higher in 7 and 15 times, respectively, and all PIs investigated here were closer to the upper bound limit than the commercial ones. As shown in Fig. 13A, the gas transport properties of all DATPM-based polyimides were greatly improved in comparison with the properties of 6FDA polyimide obtained with 4,4'-methylenedianiline (MDA) [57]. Such difference can logically be related to the presence of the pendant phenyl and *t*Bu-phenyl groups into these PIs. In comparison with other 6FDA-based PIs also bearing bulky substituents in diamine moiety, our polymers demonstrated quite similar behavior, except for cardo-PIs [58–60]. The grand majority of the cardo structures are located much lower, in spite of the very bulky substituents, meaning their worse separation properties. The only cardo-PI, which

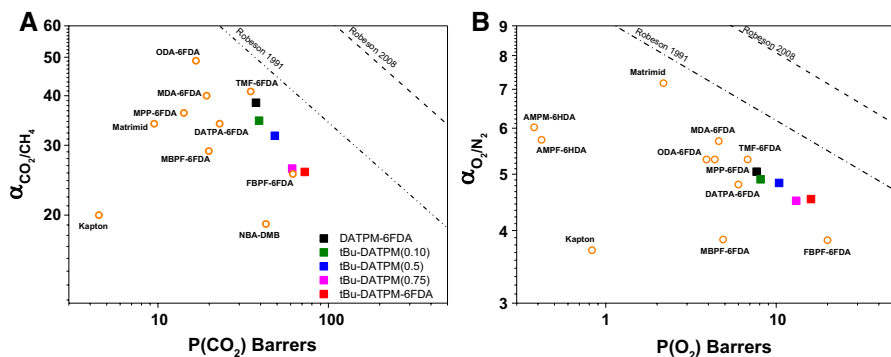


Fig. 13 Relationships **A** between CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity and **B** between O₂ permeability and O₂/N₂ selectivity for membranes with a different amount of *t*Bu-groups. Data for TMF-6FDA [30], Matrimid [55], Kapton [56], MDA-6FDA [57], DATPA-6FDA [58], ODA-6FDA [58], AMPM-6HDA [32], AMPMF-6HDA [32], MBPF-6FDA [59], FBPf-6FDA [60], MPP-6FDA [60] and NBA-DMB [61] were added for comparison purposes

demonstrated the same level of gas separation as our DATPM-based PIs, was one having CF₃ groups [60]. However, the syntheses of all cardo-PIs are more complex and costly, particularly those with trifluoromethane groups. If DATPM-6FDA PI was compared with DATPA-6FDA PI, where DATPA is 4,4'-diaminetriphenylamine, the DATPM-based membranes had better transport properties and, therefore, lied closer to the upper limit [58]. Recently, gas transport properties of highly aromatic rigid triphenylmethane polymer have been reported [61]. Although this polymer was not a PI, but its comparison with our PI structures was interesting because of the influence of triphenylmethane units. It may be concluded that even pure triphenylmethane structure allowed to improve the gas transport behavior of the polymer, but DATPM-based PIs, particularly with bulky 6FDA, were close to the upper limit. In the case of O₂/N₂ separation performance (Fig. 13B), the addition of *t*Bu bulky substituents also improved the permeability, but the selectivities reduced to a greater extent, thus, practically not reflecting in the membrane performance. For this gas pair, we can compare our membranes with another DATPM-based PIs recently reported [32]. These last PIs did not contain 6FDA segments and probably because of this lied far away from the upper limit. As regards other 6FDA formed PIs with bulky diamine fragments, our PIs were found within the same range. Generally, the introduction of *t*Bu-group in the polymers is a simple way to enhance the FFV and permeability values, but it was not enough to avoid the selectivity permeability trade-off.

Conclusion

A new diamine having a triphenylmethane moiety with bulky *t*Bu-group at *p*-position of the pendant ring, *t*Bu-DATPM, was successfully prepared by condensation of aniline with *t*Bu-benzaldehyde. This diamine was very soluble even in nonpolar organic solvents that complicated its purification, in contrast to unsubstituted

DATPM, and affected the resulting yield and the monomer purity. Thus, to improve the yield and minimize percentages of side products in the reaction, the condensation between aniline and benzaldehydes was studied in detail. It was established that the principal side products in this reaction were secondary amines, so-called aminals, formed from the imine intermediates. The formation of aminals was inevitable, but their percentage in the final product may be reduced in the presence of a small amount of water in the reaction.

Four polyimides based on DATPM and *t*Bu-DATPM differing by content of the bulky *t*Bu-units were synthesized and characterized. The polymers were soluble in amidic solvents at room temperature, and their solubility was gradually enhanced with the increase in content of the *t*Bu-substituent in the polymers. In that way, the polyimides with high content of *t*Bu-groups were readily soluble even in such common organic solvents as CHCl_3 and THF. All synthesized polymers had reasonably high molecular weights that allowed to obtain free-standing dense membranes from these materials and to measure their gas transport properties. The films were transparent, flexible and exhibited good thermo-oxidative stability together with high glass transition temperatures. The X-ray showed that these polyimides were completely amorphous, and the polyimide with the highest *t*Bu-units content had the biggest *d*-spacing, free volume and, in accordance, permeability. The presence of even small amount the bulky *t*Bu-group in polymer had a quantitative effect on the gas separation properties. However, this approach was not enough to overpass the traditional trade-off permeability/selectivity behavior for this type of polyimides.

Acknowledgements This work was supported by grants from DGAPA # IN107117 and by Spain's MINECO (Projects MAT2016-76413-C2-R2, and MAT2016-76413-C2-R1). The authors thank G. Cedillo Valverde, M.A. Canseco Martínez, E. Hernandez Mecinas, E. R-Morales and A. Tejada Cruz (all from IIM-UNAM) for different kinds of analyses and also would like to acknowledge Sara Rodriguez for the gas separation measurements. R.A.C.B. is grateful to CONACyT for the financial support.

References

1. Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, Lee KR, Lai JY, Ha CS (2012) Advanced polyimides materials: synthesis, physical properties and applications. *Prog Polym Sci* 37:907–974
2. Mittal V (2011) High performance polymers and engineering plastics. Wiley, New Jersey
3. Ree M (2006) High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays. *Macromol Res* 14:1–33
4. Bernardo P, Drioli E, Golemme G (2009) Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind Eng Chem Res* 48:4638–4663
5. Baker RW (2002) Future directions of membrane gas separation technology. *Ind Chem Eng Res* 41:1393–1411
6. Baker RW, Lokhandwala K (2008) Natural gas processing with membranes: an overview. *Ind Eng Chem Res* 47:2109–2121
7. Xiao YC, Low BT, Hosseini SS, Chung TS, Paul DR (2009) The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO_2 removal from natural gas—a review. *Prog Polym Sci* 34:561–580
8. Lin H, Freeman BD (2005) Materials selection guidelines for membranes that remove CO_2 from gas mixtures. *J Mol Struct* 739:57–74
9. Yao P, Gu J, Lei X, Sun W, Chen Y, Zhang Q (2015) Highly soluble and thermally stable copolyimides modified with trifluoromethyl and siloxane. *J Appl Polym Sci* 132:41713

10. Wilks BR, Chung WJ, Ludovice PJ, Rezac ME, Meakin P, Hill AJ (2006) Structural and free-volume analysis for alkyl-substituted palladium-catalyzed poly(norbornene): a combined experimental and Monte Carlo investigation. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 44:215–233
11. Zhuo L, Kou K, Wang Y, Yao P, Wu G (2014) Synthesis of soluble and thermally stable polyimides with phthalimide as pendent group from pyridine-containing triamine. *J Mater Sci* 49:5141–5150
12. Yi L, Li C, Huang W, Yan D (2014) Soluble aromatic polyimides with high glass transition temperature from benzidine containing tert-butyl groups. *J Polym Res* 21:572
13. Kin SD, Lee S, Heo J, Kim SY, Chung IS (2013) Soluble polyimides with trifluoromethyl pendent groups. *Polymer* 54:5648–5654
14. Chen G, Pei X, Liu J, Fang X (2013) Synthesis and properties of transparent polyimides derived from trans- and cis-1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydrides. *J Polym Res* 20:159
15. Kim YH, Ahn SK, Kim HS, Kwon SK (2002) Synthesis and characterization of new organosoluble and gas-permeable polyimides from bulky substituted pyromellitic dianhydrides. *J Polym Sci Part B Polym Chem* 40:4288–4296
16. Liaw DJ, Hsu PN, Chen WH, Lin SL (2002) High glass transitions of new polyamides, polyimides, and poly(amide-imide)s containing a triphenylamine group: synthesis and characterization. *Macromolecules* 35:4669–4676
17. Qiu Z, Chen G, Zhang Q, Zhang S (2007) Synthesis and gas transport property of polyimide from 2,2-disubstituted biphenyltetracarboxylic dianhydrides (BPDA). *Eur Polymer J* 43:194–204
18. Kim HS, Kim YH, Ahn SK, Kwon SK (2003) Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides bearing a noncoplanar twisted biphenyl unit containing tert-butylphenyl or trimethylsilyl phenyl groups. *Macromolecules* 36:2327–2332
19. Robeson LM (1991) Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J Membr Sci* 62:165–185
20. Robeson LM (2008) The upper bound revisited. *J Membr Sci* 320:390–400
21. Freeman BD (1999) Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules* 32:375–380
22. Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, Ebert K, Fritsch D, Ohlrogge K, Paul D, Peinemann KV, Pereira-Nunes S, Scharnagl N, Schossig M (2006) Developments in membrane research: from material via process design to industrial application. *Adv Eng Mater* 8:328–358
23. Nagel C, Gunther-Schade K, Fritsch D, Strunskus T, Faupel F (2002) Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes. *Macromolecules* 35:2071–2077
24. Budd PM, McKeown NB, Fritsch D (2005) Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J Mater Chem* 15:1977–1986
25. Thran A, Kroll G, Faupel F (1999) Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 37:3344–3358
26. Likhatchev D, Alexandrova L, Tlenkopatchev M, Vilar R, Vera-Graziano R (1995) Soluble aromatic polyimides and polyamides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. *J Appl Polym Sci* 57:37–44
27. Likhatchev D, Alexandrova L, Tlenkopatchev M, Martinez-Richa A, Vera-Graziano R (1996) One-step synthesis of aromatic polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. *J Appl Polym Sci* 61:815–818
28. Aguilar-Lugo C, Perez-Martinez AL, Guzmán-Lucero D, Likhatchev D, Alexandrova L (2012) Polyimides based on 4,4'-diaminotriphenylmethane. In: Medard Abadie JM (ed) High performance polymers–polyimides based—from chemistry to applications, 1st edn. InTech, Rijeka, pp 3–14
29. Aguilar-Lugo C, Santiago-García JL, Lorfía-Bastarrachea MI, Guzmán-Lucero D, Alexandrova L, Aguilar-Vega M (2016) Synthesis, characterization, and structure-property relationships of aromatic polyimides containing 4,4'-diaminotriphenylmethane. *J Polym Res* 23:49
30. Guzmán-Lucero D, Palomeque-Santiago JF, Camacho-Zúñiga C, Ruiz-Treviño FA, Guzmán J, Galicia-Aguilar A, Aguilar-Lugo C (2015) Gas permeation properties of soluble aromatic polyimides based on 4-Fluoro-4,4'-diaminotriphenylmethane. *Materials* 8:1951–1965
31. Guzmán-Lucero D, Guzmán J, Likhatchev D, Martínez-Palou R (2005) Microwave-assisted synthesis of 4,4'-diaminotriphenylmethanes. *Tetrahedron Lett* 46:1119–1122
32. Saya I, Damaceanu MD, Constantin CP, Asandulesa M, Wolinska-Grabczyk A, Jankowski A (2018) Structure-promoted high performance properties of triphenylmethane-containing polyimides and copolyimides. *Eur Polym J* 108:554–569
33. Huang X, Pei X, Wang L, Mei M, Liu C, Wei C (2016) Design and synthesis of organosoluble and transparent polyimides containing bulky substituents and noncoplanar structures. *J Appl Polym Sci* 133(14):43266

34. Serberzeanu D, Carja ID, Bruma M, Ronova IA (2016) Correlation between physical properties and conformational rigidity of some aromatic polyimides having pendant phenolic groups. *Struct Chem* 27:973–981
35. Cheng SW, Huang TT, Tsai CL, Liou GS (2017) Highly transparent polyhydroxyimide/TiO₂ and ZrO₂ hybrid films with high glass transition temperature (T_g) and low coefficient of thermal expansion (CTE) for optoelectronic application. *J Mater Chem C* 5(33):8444–8453
36. Campbell KN, Sommers AH, Cambell BK (1944) The preparation of unsymmetrical secondary aliphatic amines. *J Am Chem Soc* 66(1):82–84
37. Ohashi S, Cassidy F, Huang S, Chiou K, Ishida H (2016) Synthesis and ring-opening polymerization of 2-substituted 1,3-benzoxazine: the first observation of the polymerization of oxazine ring-substituted benzoxazines. *Polym Chem* 7:7177–7184
38. Loría-Bastarrachea MI, Aguilar-Vega M (2013) Membranes from rigid block hexafluoro copolyaramides: effect of the block lengths on gas permeation and ideal separation factors. *J Membr Sci* 443:36–44
39. Ahmadi SJ, Hosseinpour M, Sadjadi S (2012) Non-catalytic condensation of aromatic aldehydes with aniline in high temperature water. *Green Chem Lett Rev* 5(3):403–407
40. Alinezhad H, Ardestani E, Noroozi S (2009) Synthesis of 4,4'-diaminotriphenylmethane derivatives using H₃PW₁₂O₄₀ and HZSM₅ zeolite under solvent-free conditions. *J Iran Chem Soc* 6(4):816–822
41. Cho BP, Yang T, Blankenship RL, Moody JD, Churchwell M, Beland FA, Culp SJ (2003) Synthesis and characterization of *N*-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chem Res Toxicol* 16:285–294
42. Le Goff T, Wood S (2008) Production of malachite green oxalate and leucomalachite green reference materials certified for purity. *Anal Bioanal Chem* 391:2035–2045
43. Cui Y, Ni Y (2001) Preparation of *N,N*-diphenyl toluene. *Synth Commun* 31(2):257–261
44. Rowland GB, Zhang H, Rowland EB, Chennamadhavuni S, Wang Y, Antilla JC (2005) Brønsted acid-catalyzed imine amidation. *J Am Chem Soc* 127(45):15696–15697
45. Godoy-Alcántar C, Yatsimirsky AK, Lehn JM (2005) Structure-stability correlations for imine formation in aqueous solution. *J Phys Org Chem* 18:979–985
46. Saggiomo V, Lüning U (2009) On the formation of imines in water—a comparison. *Tetrahedron Lett* 50:4663–4665
47. Ishida H, Wellinghoff ST, Baer E, Koenig JL (1980) Spectroscopic studies of poly(*N,N'*-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide). 1. Structures of the polyimide and three model compounds. *Macromolecules* 13:826–834
48. Sulub-Sulub R, Loría-Bastarrachea MI, Vázquez-Torres H, Santiago-García JL, Aguilar-Vega M (2018) Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: synthesis, characterization and gas transport. *J Membr Sci* 563:134–141
49. Schmaljohann D, Häussler L, Pötschke P, Voit BI, Loontjens TJ (2000) Modification with alkyl chains and the influence on thermal and mechanical properties of aromatic hyperbranched polyesters. *Macromol Chem Phys* 201:49–57
50. Ragosta G, Abbate M, Musto P, Scarinzi G (2012) Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties. *J Mater Sci* 47:2637–2647
51. Liu SL, Wang R, Liu Y, Chng ML, Chung TS (2001) The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer* 42:8847–8855
52. Kothawade SS, Kulkarni MP, Kharul UK, Patil AS, Vernekar SP (2008) Synthesis, characterization, and gas permeability of aromatic polyimides containing pendant phenoxy group. *J Appl Polym Sci* 108:3881–3889
53. Zhang J, Kang H, Martin J, Zhang S, Thomas S, Merkel TC, Jin J (2016) The enhancement of chain rigidity and gas transport performance of polymers of intrinsic microporosity via intramolecular locking of the spiro-carbon. *Chem Commun* 52:6553–6556
54. Pixton MR, Paul DR (1994) Relationships between structure and transport properties for polymers with aromatic backbones. In: Paul DR, Yampolskii YP (eds) *polymeric gas separation membranes*, 1st edn. CRC Press, Boca Raton, pp 83–154
55. Ordonez MJC, Balkus KJ, Ferraris JP, Musselman IH (2010) Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. *J Membr Sci* 361:28–37
56. Soleymanipour SF, Saeeadi-Dehaghani AH, Pirouzfard V, Alihosseini V (2016) The morphology and gas-separation performance of membranes comprising multiwalled carbon nanotubes/polysulfone-Kapton. *J Appl Polym Sci* 133:43839–43847

57. Kim TH, Koros WJ, Husk GR, O'Brien KC (1988) Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides. *J Membr Sci* 37:45–62
58. Okamoto K, Tanaka K, Kita H, Ishida M, Kakimoto M, Imai Y (1992) Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from 4,4'-diaminotriphenylamine. *Polym J* 24:451–457
59. Zhang CL, Cao B, Li P (2018) Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyimides with enhanced gas permeability and selectivity. *J Membr Sci* 546:90–99
60. Zhang C (2019) Synthesis and characterization of bis(phenyl)fluorine based cardo polyimide membranes for H₂/CH₄ separation. *J Mater Sci* 54:10560–10569
61. Zou L, Cao X, Zhang Q, Dodds M, Guo R, Gao H (2018) Friedel–Crafts A₂+B₄ polycondensation toward regioselective linear polymer with rigid triphenylmethane backbone and its property as gas separation membrane. *Macromolecules* 51:6580–6586

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Affiliations

Rafael A. Castro-Blanco¹ · Mario Rojas-Rodríguez¹ · Antonio Hernández² · Ángel E. Lozano^{2,3,4} · Larissa Alexandrova¹ · Carla Aguilar-Lugo¹ 

✉ Larissa Alexandrova
laz@unam.mx

✉ Carla Aguilar-Lugo
carla.aguilar@iim.unam.mx

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico City, Mexico

² SMAP, UA-UVA_CSIC, Associated Research Unit to CSIC, Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias, Paseo Belén 7, 47011 Valladolid, Spain

³ Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, ICTP-CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

⁴ IU CINQUIMA, Univ. de Valladolid, Paseo Belén 5, 47011 Valladolid, Spain

Supplementary Information

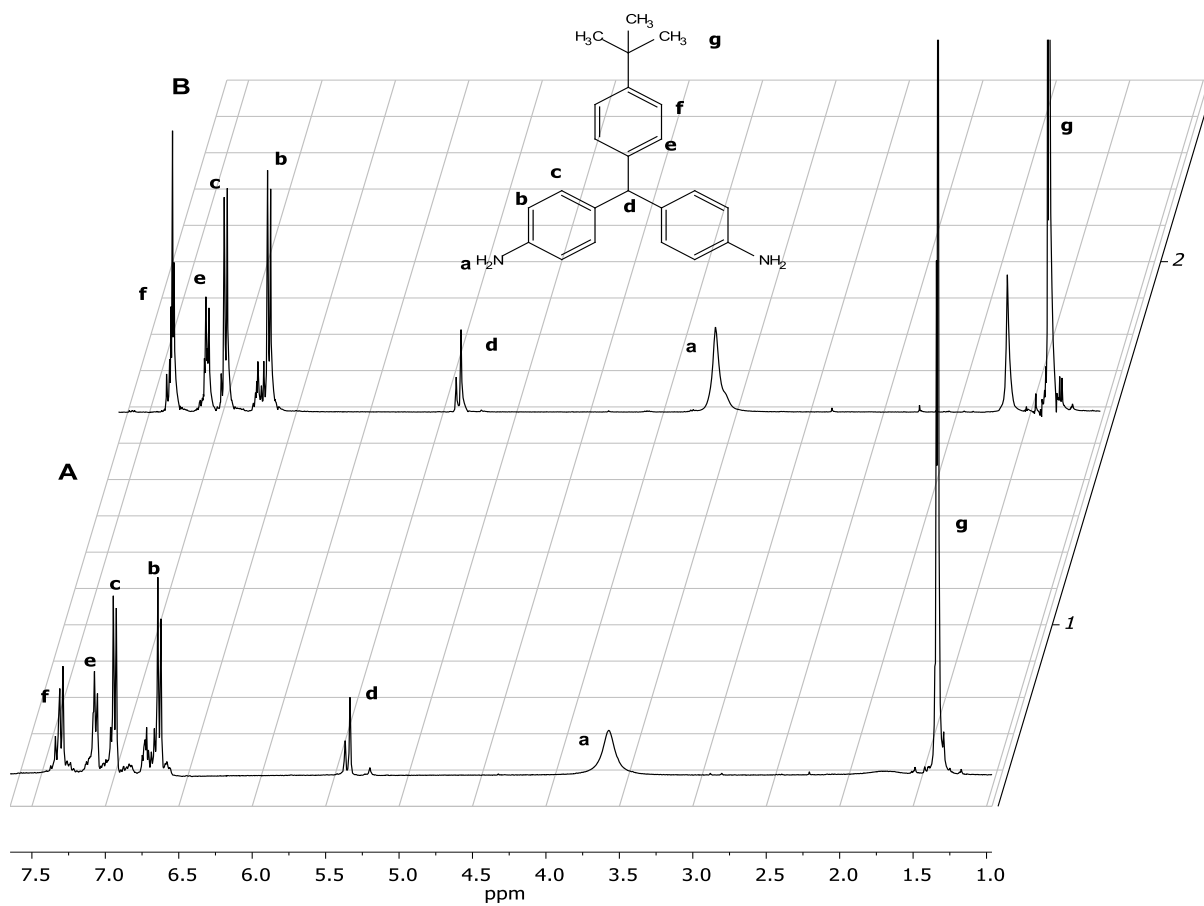


Figure 15. ¹H NMR (CDCl₃) spectra of unpurified tBu-DATPMs obtained using tBu-aldehyde:aniline molar ratios of 1.0:2.2 (A) and 1.0:6.0 (B). The products were washed with water to remove unreacted aniline.

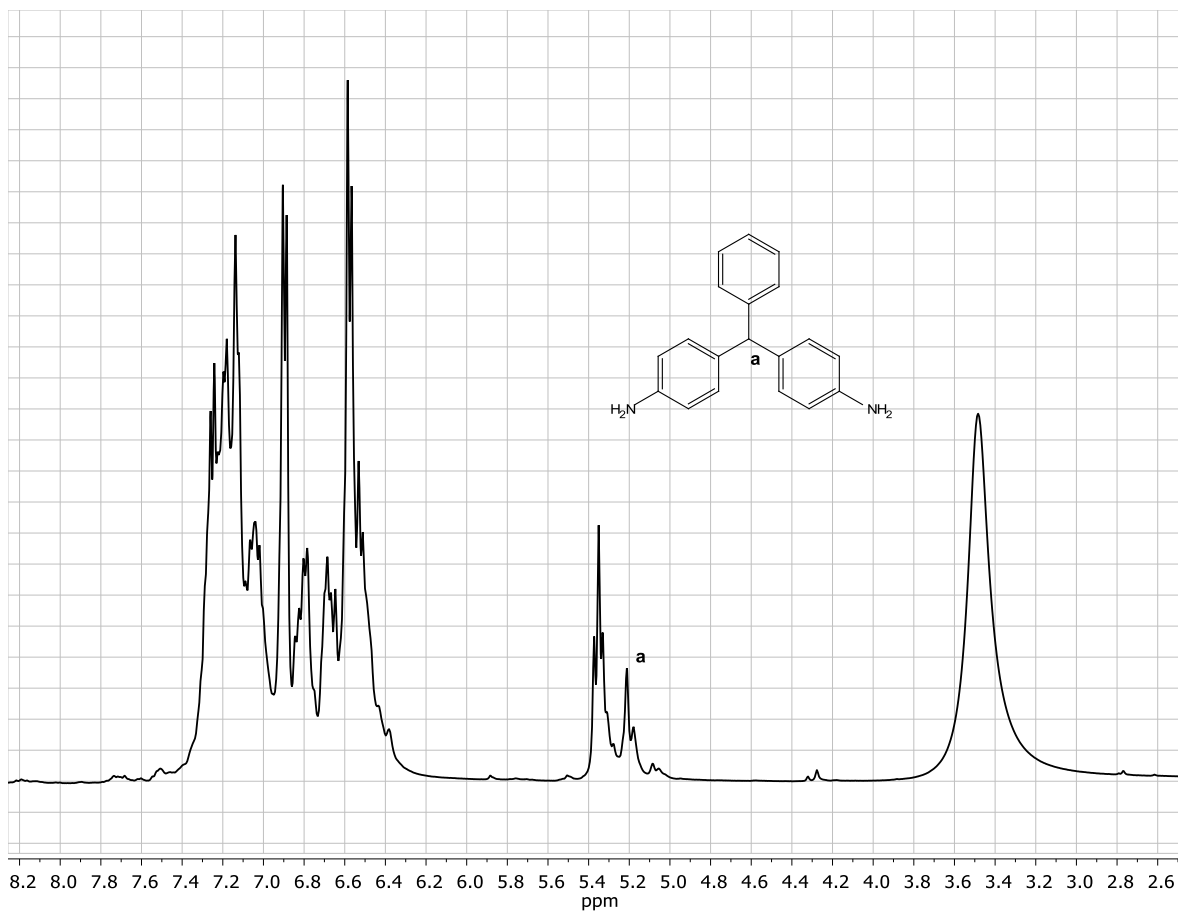


Figure 2S. ^1H NMR (CDCl_3) spectrum of the crude product formed in the reaction between N-benzylidene aniline (imine) and aniline. Reaction conditions: imine: aniline = 1.0:1.1, 5 % aniline hydrochloride, 160 $^\circ\text{C}$.