



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis y caracterización de polibencimidazoles (PBIs) a partir de la tetraamina
4,4'-oxybis (benzene-1,2-diamine)”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

DIANA PALOMA AGUILAR RAMIREZ

ASESORA

CARLA DINORAH AGUILAR LUGO

ASESOR TÉCNICO

MARIO ENRIQUE ROJAS RODRIGUEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD MX AÑO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET

VOCAL: Profesor: CARLA DINORAH AGUILAR LUGO

SECRETARIO: Profesor: LARISSA ALEXANDROVA

1° SUPLENTE: Profesor: KLIMOVA ELENA IVANOVNA

2° SUPLENTE: Profesor: ZELADA GUILLEN GUSTAVO ADOLFO

*EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO 104 DEL EDIFICIO C
EN EL INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES, CON EL GRUPO DE
INVESTIGACIÓN DE LA DOCTORA LARISSA ALEXANDROVA.*

ASESOR DEL TEMA: CARLA DINORAH AGUILAR LUGO

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO: MARIO ENRIQUE ROJAS RODRÍGUEZ

(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): DIANA PALOMA AGUILAR RAMÍREZ

(nombre (s) y firma (s))

AGRADECIMIENTOS

A Dios.

A mis padres Laura y Jonny por su apoyo y amor incondicional a lo largo de estos años para cumplir mis metas.

A mis hermanos Valente y Johnny por todo su apoyo siempre.

A Uriel por estar en cada momento conmigo y brindarme siempre todo su amor.

A la Universidad Nacional Autónoma de México mi alma mater y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura en sus instalaciones, además de enseñarme el valor de la amistad.

A la Dra. Carla D. Aguilar Lugo, al M. en C. Mario Enrique Rojas Rodríguez y a la Dra. Larissa Alexandrova por incluirme en su equipo de trabajo, por su tiempo, asesoría, conocimientos y amistad brindados durante mi estancia en el laboratorio.

Al H. Jurado por su tiempo y sus valiosas aportaciones, correcciones y sugerencias para mejorar este trabajo.

A CONACyT CF-2023-G-220 por su apoyo a través del programa ayudante de investigador SNI.

A PAPIIT-DGAPA AG 100323 por el apoyo en gastos de reactivos y materiales para realizar este proyecto.

Al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, I.Q. Eriseth Reyes Morales, y al Q. Miguel Ángel Canseco por la obtención de los análisis de RMN, análisis térmicos y espectros IR-FT.

Contenido

INTRODUCCIÓN	8
ANTECEDENTES	8
Polímeros de condensación	15
Poliamidas	16
Poliésteres	17
Policarbonatos	19
Poliuretanos	20
Polímeros de alto rendimiento	21
Polibencimidazoles	22
Síntesis de polibencimidazoles	24
Propiedades de polibencimidazoles	28
Aplicaciones de PBIs como membranas de separación de gas	30
Modificación estructural para mejorar la permeabilidad y procesabilidad para hacer membranas	31
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIBENZIMIDAZOLES	32
Espectroscópicas	32
Análisis térmicos	32
Viscosidad	33
OBJETIVO GENERAL	35
Objetivos particulares	35
HIPÓTESIS	35
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Reactivos	36
Equipos	43
ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	50
Conclusiones.....	83
Referencias	84

Abreviaturas

PBIs	Polibencimidazoles
BF₃	Trifluoruro de boro
PPA	Ácido polifosfórico
PA	Poliimida
HPP	Polímeros de alto rendimiento
m-PBI	Celazole®
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	N, N-dimetilformamida
CH₃SO₃H	Ácido Metanosulfónico
P₂O₅	Pentóxido de fosforo
pH	Potencial de hidrogeno
LiCl	Cloruro de Litio
CO₂	Dióxido de carbono

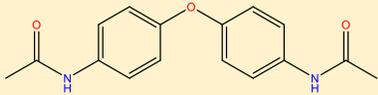
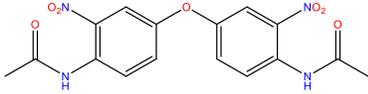
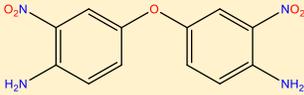
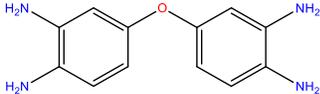
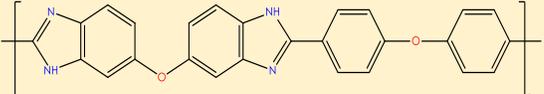
Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

GN	Gas Natural
IR-FT	Espectroscopia infrarroja
¹H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de núcleo de hidrogeno
¹³C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de núcleo de carbono
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de cristalización
η	Viscosidad intrínseca
RE	Reactivo de Eaton
NaOH	hidróxido de sodio
HNO₃+NO₂	ácido nítrico fumante
Pd/C	paladio sobre carbono
OBDA	4,4'-oxibis (acetanilida)
(OB(NO₂) DA)	4,4'-oxibis(2-nitroacetanilida)
(OB(NO₂) AN)	4,4'-oxibis(2-nitroanilina)
TADFE	3,3',4,4'-tetraaminodifenileter
N₂H₄	Hidracina
[M]	masa molecular
ρ	Densidad

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

HCl	ácido clorhídrico
NMP	N-metil-2-pirrolidona
DMSO-d6	dimetilsulfóxido-d ₆
mL	mililitros
mmol	milimol

Lista de compuestos sintetizados

Número	Nombre del compuesto	Abreviatura	Estructura
1	4,4'oxibis (acetanilida)	OBDA	
2	4,4'-oxibis (2-nitroacetanilida)	(OB(NO ₂) ₂) DA)	
3	4,4'-oxibis (2-nitroanilina)	(OB(NO ₂) ₂) AN)	
4	3,3',4,4'-tetraaminodifenileter	TADFE	
5	Polibencimidazol	PBI	

INTRODUCCIÓN

Un polímero es una macromolécula que se compone de unidades repetitivas más pequeñas llamadas monómeros, las cuales se encuentran unidas entre sí por enlaces covalentes. Actualmente cuando hablamos de un polímero por lo general nos referimos a polímeros orgánicos sintéticos, por ejemplo, el poliestireno. Aunque no todos son de este tipo, existen los polímeros naturales como los biopolímeros orgánicos, el ADN, la celulosa y proteínas, y también existen polímeros inorgánicos como vidrio y concreto¹.

Los polímeros sintéticos también se pueden clasificar en base al tipo de polimerización del cual se obtienen, los cuales son polímeros por adición y polímeros por condensación.

En los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de este tipo de polímeros corresponde a los formados a partir de monómeros que contiene un doble enlace carbono-carbono; también destacan aquellos que se obtienen a partir de monómeros cíclicos.

En el caso de los polímeros obtenidos por condensación, estos se forman a partir de monómero polifuncionales que reaccionan entre si eliminando una pequeña molécula por lo general es agua. En los polímeros de condensación cada condensación es un paso individual en el crecimiento de la cadena polimérica, es decir, no hay reacción en cadena.

Un claro ejemplo de los polímeros que se obtienen a partir del método de condensación son los polibencimidazoles, que son polímeros heterocíclicos lineales de alto rendimiento que contienen núcleos de benzimidazol como su unidad repetitiva, estos polímeros tienen una excelente combinación de propiedades mecánicas y químicas entre las que estacan la baja inflamabilidad, estabilidad química y térmica, por lo que pueden usarse en el recubrimiento de cabinas aeroespaciales, trajes de bomberos, trajes de pilotos, astronautas y guantes de protección para altas temperaturas^{2,3}.

Una aplicación más reciente que se ha estudiado para los polibencimidazoles es su uso como membranas de separación de gases gracias a su alta capacidad intrínseca de separación de H₂/CO₂ a altas temperaturas⁴.

La separación de gases basada en membranas poliméricas es una alternativa prometedora para reemplazar a los métodos tradicionales como destilación por columna fraccionada o adsorción de gases, o para usarse de manera combinada con otras técnicas de separación de gases, y de esta manera obtener procesos más rentables y con menos costo energético⁵. Sin embargo, existen diversos desafíos para la implementación de esta tecnología a nivel industrial, como su resistencia termo-mecánica y la desproporción intrínseca entre permeabilidad y selectividad llamada *trade-off* descrita por Robeson en 1991 y 2008⁶.

Una desventaja en la implementación de los PBIs es su baja procesabilidad debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos, aunque se ha reportado una disolución completa o parcial en distintos ácidos fuertes como ácido sulfúrico o metanosulfónico e incluso en ácidos débiles como ácido fórmico. Esta baja procesabilidad es debido a las fuertes interacciones entre las cadenas poliméricas que ocasionan un empaquetamiento compacto que limita la penetración del disolvente. El alto empaquetamiento no solo limita la procesabilidad, sino que también reduce de manera significativa las propiedades de separación de gases al haber menos volumen disponible para que las moléculas de gas atraviesen la membrana. Estudios recientes han demostrado que la permeabilidad del gas y las características de selectividad pueden mejorarse mediante el diseño y/o modificación de la estructura del polímero⁶. Los polímeros comerciales que actualmente se encuentran disponibles, no cumplen con estos requisitos de estabilidad y resistencia a entornos agresivos por lo cual exhiben un rendimiento de separación de gases muy deficiente en ambientes extremos, por lo cual el desarrollo de nuevas estructuras poliméricas procesables y con altas prestaciones es un tema de gran interés.

En el presente trabajo se ha buscado la modificación estructural de los PBIs para aumentar la solubilidad sin afectar sus propiedades térmicas y a la vez mejorar la permeabilidad sin disminuir significativamente la selectividad. Para lo cual se ha propuesto la síntesis de la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter (TADFE), la

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

cual se espera mejore la solubilidad del PBI, mediante la incorporación de enlaces éteres flexibles en la cadena polimérica. Se ha observado que la adición de este tipo de enlaces en otros polímeros de condensación como las poliimidas, reducen el empaquetamiento de las cadenas al evitar conformaciones planas, con lo cual aumentan la procesabilidad.

La tetraamina TADFE se sintetizó a partir de una serie de reacciones tomando como monómero de partida a la 4,4'-oxidianilina. Como primer paso de la reacción se realizó una acetilación para la protección del grupo amino, seguida de una nitración selectiva en la posición orto al grupo acetamida, como tercer paso de la reacción se realizó la desprotección del grupo acetamida y finalmente la reducción catalítica del grupo nitro. A partir de la tetraamina TADFE, se sintetizaron dos polibencimidazoles (PBIs) por policondensación con dos diferentes diácidos carboxílicos comerciales, usando reactivo de Eaton como disolvente y medio de reacción.

ANTECEDENTES

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes. El término macromolécula significa molécula muy grande⁷. Polímero y macromolécula son términos que suelen usarse indistintamente, sin embargo, estrictamente hablando no son equivalentes ya que las macromoléculas no requieren estar formadas por unidades de repetición⁸.

Según su origen los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros presentan estructuras mucho más complejas.

Las moléculas que se combinan para formar polímeros se llaman monómeros y las reacciones a través de las cuales estos se obtienen se conocen como reacciones de polimerización. Cuando se parte de un único tipo de molécula se habla de homopolimerización y de homopolímero. Cuando son dos o más moléculas diferentes las que se repiten en la cadena se habla de copolimerización, comonómeros y copolímero⁹.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Las reacciones de polimerización se suelen dividir en dos grandes grupos polimerización por adición y de condensación. Los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. En este método de síntesis el grupo más importante del polímero de adición corresponde a los formados a partir de monómeros que contiene un doble enlace carbono-carbono¹⁰. Dentro de los polímeros de adición también destacan aquellos que se obtienen a partir de monómeros cíclicos.

Los polímeros por adición resultan de la adición rápida de una molécula a la vez unida a una cadena de polímero en crecimiento, por lo regular con un intermediario reactivo como un catión, radical o anión en el extremo de la cadena¹¹. Generalmente los alquenos experimentan la polimerización por crecimiento de cadena cuando se tratan con pequeñas cantidades de los iniciadores adecuados. El mecanismo de crecimiento de cadena involucra la adición del extremo reactivo de la cadena en crecimiento a través del enlace doble del monómero¹². Dependiendo del monómero y del iniciador usados, los intermediarios reactivos pueden ser radicales libres, carbocationes o carbaniones.

La polimerización por radicales libres resulta cuando se calienta un alqueno adecuado con un iniciador de radicales, por ejemplo, el estireno que se polimeriza a poliestireno cuando se calienta a 100 °C en presencia de peróxido de benzoílo. La reacción que se presenta para la obtención de polímeros vía radicales libres es considerada un polimerización por crecimiento de cadena¹. En esta reacción el paso de iniciación es cuando el iniciador forma un radical que reacciona con el monómero para comenzar la cadena, posteriormente el paso de propagación es cuando se adiciona a la cadena otra molécula de monómero y finalmente la terminación de la reacción es cuando la cadena polimérica radicalaria reacciona con otro radical por lo cual deja de propagarse.

Para el caso de la polimerización catiónica, ocurre por medio de un mecanismo similar al proceso por radicales libres, sin embargo, aquí se involucran carbocationes intermediarios. Se emplean como catalizadores ácidos fuertes para iniciar la polimerización catiónica¹, por ejemplo, el BF₃ es un catalizador muy efectivo que requiere de una traza de agua o metanol como co-catalizador, aun

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

cuando se sequen con cuidado los reactivos, existe suficiente agua para el primer paso de iniciación de la polimerización.

El primer paso para la polimerización catiónica es cuando el catalizador ácido protona al monómero, iniciando la cadena, posteriormente en el paso de propagación se adiciona al extremo catiónico de la cadena otra molécula de monómero para lo que se requiere de un carbocatión relativamente estable como puede ser un carbocatión terciario y finalmente el paso de terminación cuando la cadena deja de propagarse¹³.

La polimerización aniónica se lleva a cabo a través de carbaniones intermediarios, para que esta polimerización sea efectiva se requiere de un monómero que forme un carbanión estabilizado cuando reacciona con el extremo aniónico de la cadena en crecimiento. Un buen monómero para la polimerización aniónica debe contener al menos un grupo atractor de densidad electrónica fuerte como un grupo carbonilo, un grupo ciano o un grupo nitro¹.

La polimerización aniónica por lo general es iniciada por un reactivo parecido como un organolitio o de Grignard.

Al realizar la adición conjugada del iniciador a una molécula de monómero se inicia el crecimiento de la cadena. En las condiciones de polimerización, no hay una buena fuente de protones disponible y muchas unidades de monómero reaccionan antes de que el carbanión se protone, en este caso en el paso de iniciación se adiciona al monómero el iniciador para formar un anión y en el paso de propagación se adiciona a la cadena otra molécula de monómero, para posteriormente finalizar la propagación de la cadena⁸.

Por otro lado, los polímeros de condensación resultan de la formación de enlaces de éster o amida entre moléculas bifuncionales. A esta reacción se le llama polimerización de crecimiento por pasos¹⁴, donde dos moléculas de monómero cualesquiera pueden reaccionar para formar un dímero y estos puedan condensarse para formar tetrámeros y así sucesivamente, cabe mencionar que la formación de cada nuevo enlace se pierde una molécula pequeña entre los monómeros que generalmente es agua. Los polímeros de condensación y cada condensación es un paso individual en el crecimiento del polímero, es decir no hay reacción en cadena. Se conocen muchos tipos de polímeros de condensación entre

los que se encuentran poliamidas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliiimidazoles y polibencimidazoles¹².

Los polibencimidazoles son polímeros heterocíclicos lineales de alto rendimiento que contienen núcleos de benzimidazol como su unidad repetida, estos polímeros tienen una excelente combinación de propiedades térmicas, mecánicas y una alta resistencia a la hidrólisis. Existen dos grupos importantes de estos polímeros, PBIs sin sustitución (NH-PBI) y N-sustituidos PBIs (NR-PBI). Los NR-PBI importantes son aquellos que tienen grupos fenilos y son obtenidos por medio de bis(*o*-fenil) diaminas y ácidos dicarboxílicos aromáticos¹¹.

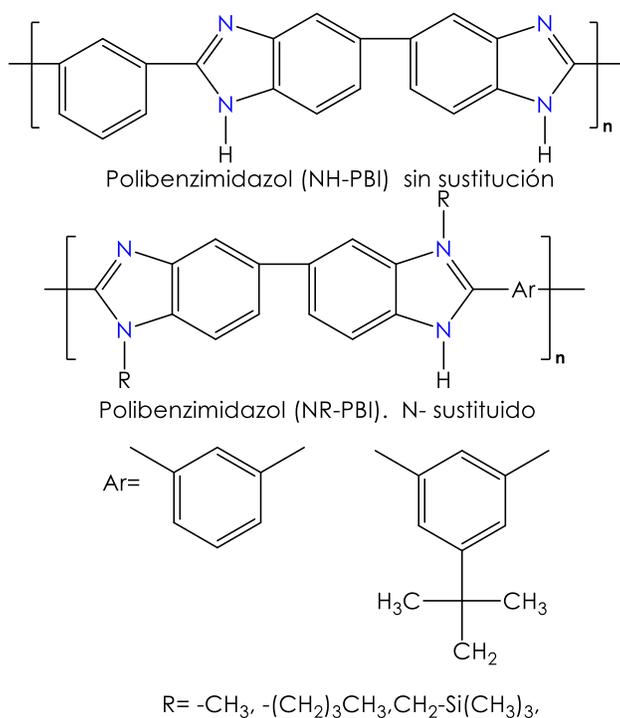


Figura 1. Polibencimidazoles PBIs sin sustitución (NH-PBI) y N-sustituidos PBIs (NR-PBI)

Los polibencimidazoles parcialmente aromáticos obtenidos a partir de la 3,3',4,4'-tetraaminobifenilo y ácidos dicarboxílicos alifáticos fueron desarrollados por Brinker y Robinson en 1959¹⁵. Pocos años después en 1961 se sintetizaron los primeros PBIs totalmente aromáticos por Vogel y Marvel los cuales mostraron una excelente estabilidad térmica y química lo que llevó a un gran avance al campo de polímeros de alto rendimiento¹⁶.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Los primeros polibencimidazoles aromáticos fueron obtenidos mediante la fusión a altas temperaturas entre diaminas aromáticas o-disustituidas con ácidos dicarboxílicos aromáticos, o ésteres, utilizando una ruta de dos pasos, la cual consiste en la obtención de un pre-polímero como primer paso y como segundo paso se prosigue a ciclación para obtener un imidazol. Cabe mencionar que este fue uno de los primeros procesos propuestos para obtener polímeros, los intervalos comunes de temperatura se encuentran entre los 380-400 °C y los polímeros obtenidos por este método suelen ser entrecruzados y muy poco procesables.

La síntesis de PBIs por policondensación en disolución con ácido polifosfórico (PAA) resulto muy efectiva obteniendo productos de alto peso molecular, ya que, el PAA actúa como ácido fuerte y ácido de Lewis al mismo tiempo lo que incrementa la carga positiva sobre el carbonilo haciéndolo más electrofílico, sin embargo, presenta algunos inconvenientes como el uso de cantidades bajas de monómeros, la necesidad de diluir la disolución de PPA antes de precipitar los productos y lo que implicaba aumento en el volumen de disolvente.

En el año 1985 Ueda,¹⁷ propuso el reactivo de Eaton como una alternativa al PAA, debido a que, también se usa como medio de reacción y catalizador, llegando a obtener polímeros de alto peso molecular con propiedades similares a los hechos por fusión, en condiciones homogéneas y a temperaturas entre los 150-200 °C.

Las ventajas que muestra el uso de RE es que es un mejor disolvente, porque presenta una menor viscosidad y es de más fácil manejo que el PPA, por lo que las policondensaciones se pueden realizar en soluciones más concentradas y con la disminución de temperatura de reacción y se obtienen polímeros lineales y mejor procesables¹⁶.

Como ya se había mencionado, los polibencimidazoles son polímeros que actualmente se encuentran como uno de los mejores candidatos para realizar membranas para celdas de combustible a altas temperaturas⁸.

Pese a que los PBIs han sido poco estudiados para membranas de separación de gases, la mayoría de los polímeros que presentan una estructura rígida como poliamidas asimétricas, muestran buenas propiedades de separación de gases con una baja permeabilidad.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

La investigación sobre las propiedades de permeación de gases de los polibencimidazoles como familia de polímeros está casi inexplorada en la literatura. Recientemente se han estudiado para su uso como membranas de separación de gases debido a su alta capacidad intrínseca de separación de H₂/CO₂ a altas temperaturas⁴.

El fenómeno de separación de gases se ha estudiado durante más de un siglo, podemos encontrar referencias hasta los trabajos de Graham y de Fick¹⁸. 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 sostenida¹⁹.

Los polibencimidazoles representan una gran familia de polímeros de alto rendimiento que contienen grupos de benzimidazol como parte de la unidad de repetición estructural. Durante las últimas dos décadas han surgido nuevas áreas de aplicación en celdas electroquímicas y procesos de separación, lo que ha sido un factor importante para el tremendo desarrollo de nuevas químicas y materiales de polibencimidazol en los últimos años¹¹.

Polímeros de condensación

Existen diversas vías para la síntesis de todos los polímeros existentes, una de ellas es la policondensación, esta técnica ha sido estudiada ampliamente por la diversa variedad de monómeros que se obtienen y a los diferentes esquemas de reacción que se pueden llevar a cabo. Los materiales poliméricos obtenidos por este método son: poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliureas y poliimididas, entre otros. Durante una policondensación, la reacción principal involucra la interacción entre dos grupos funcionales del mismo tipo o de diferentes moléculas, resultando así en la formación de un nuevo enlace intermolecular; basados en el principio de igual reactividad, esta combinación de dos moléculas, como monómeros, oligómeros o cadenas cortas de polímero, lo que da como resultado la formación de una molécula de elevado peso molecular, acompañada por la extracción de un subproducto (condensado), el cual generalmente es agua.

Las reacciones de policondensación son sistemas en equilibrio, la reacción inversa es la de polimerización de una molécula de polímero, por lo tanto, para lograr un

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

régimen de equilibrio favorable para el incremento del peso molecular es necesario remover lentamente el coproducto de la reacción (el condensado). Las principales características de una reacción de policondensación son:

- I. El monómero es consumido totalmente al comienzo de la reacción.
- II. Los polímeros obtenidos vía policondensación generalmente contienen algunos átomos distintos al carbono en su esqueleto polimérico.
- III. El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.
- IV. El producto conserva grupos funcionales complementarios en ambos extremos, y puede seguir creciendo.
- V. Monómeros bifuncionales dan polímeros lineales, mientras que los monómeros polifuncionales dan como producto polímeros ramificados o con enlaces reticulares.

Poliámidas

Sus excelentes propiedades se derivan de la interacción de puentes de hidrogeno formados entre las cadenas poliméricas y temperatura de transición vítrea, algunas de ellas son su buena estabilidad térmica, buena resistencia química y excelentes propiedades mecánicas.

Wallace Carothers²⁰ de DuPont sintetizó la primera poliamida completamente sintética del mercado en 1935, el Nylon 6,6. Su síntesis partió de utilizar el ácido adípico y la hexametildiamina²¹. En la figura 2 observamos la síntesis del nylon 6,6 donde al mezclar el ácido adípico con la hexametildiamina, se produce una reacción de transferencia de protones lo que forma un sólido blando llamado sal de nylon, y al calentar la sal a 250 °C se elimina el agua como gas y se obtiene el nylon fundido, este producto se moldea en forma sólida o se extrae a través de un hilador para obtener una fibra.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

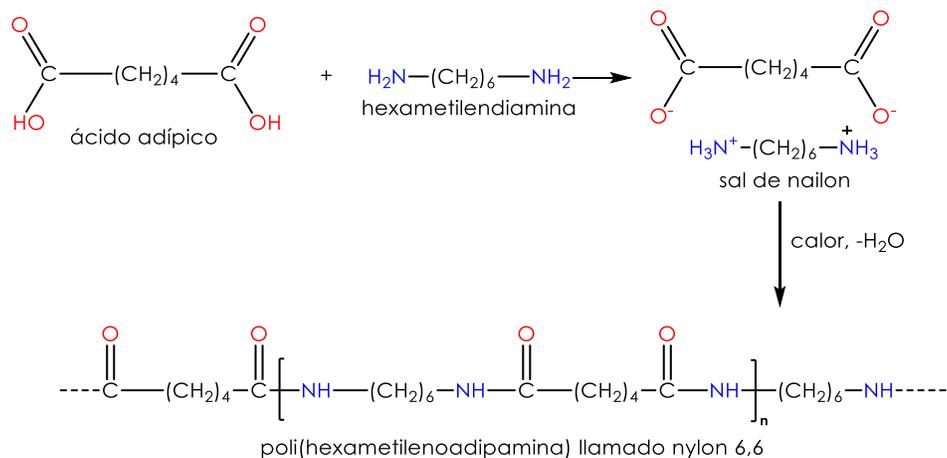


Figura 2. Reacción de síntesis de nylon 6,6.

Aplicaciones de poliamidas en la industria

Las poliamidas son de gran importancia para la industria entre sus aplicaciones destacan el uso en modelo por inyección, extrusión, películas y fibras en la industria automotriz, eléctrica, electrónica y embalaje por ser materiales termoplásticos con alta resistencia mecánica, térmica y química²².

Poliésteres

El poliéster es un tipo de resina plástica que se obtiene de la polimerización de un hidrocarburo denominado estireno y otros elementos químicos a través de la sucesión de procesos químicos. Se caracteriza por su resistencia a diversos agentes de la química y a la humedad, lo que permite que sea utilizado en la elaboración de diversos productos.

Hay muchas reacciones que pueden ser implementadas para sintetizar poliésteres lineales, de las cuales dos son las principales: reacciones de poliesterificación por pasos y polimerización de ésteres cíclicos por apertura de anillo.

La poliesterificación por pasos cuenta con un mayor recorrido dentro de la industria de los materiales y con una mayor disponibilidad a la formación de poliésteres, mientras la apertura de anillos depende estructuralmente de algunos monómeros que pueden acceder a esta clase de reacciones⁸. Las poliesterificaciones directas son catalizadas por los grupos $-\text{COOH}$ de los compuestos ácidos, pero debido a que la concentración de estos compuestos disminuye al incrementar el porcentaje

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

de conversión, se emplearon otro tipo de catalizadores para mantener la tasa de reacción como los Alcóxidos de titanio, ácidos protónicos entre otros.

La forma más simple para sintetizar poliésteres consiste en calentar un ácido hidrocarboxílico o una mezcla de un diol y un ácido dicarboxílico a temperaturas en las cuales ocurre la esterificación con la formación del poliéster y agua como subproducto (policondensación).

El poliéster más común es el *Dacrón*[®], el polímero del ácido tereftálico (ácido paraftálico o ácido benceno-1,4,-dicarboxílico) con etilenglicol. En principio, este polímero se podría preparar mezclando el diácido con el glicol y calentando la mezcla para eliminar el agua. Sin embargo, en la práctica se obtiene un producto mejor usando un proceso de transesterificación. En la figura 3 se puede observar la obtención de *Dacrón*[®] mediante el éster dimetílico de ácido tereftálico para llevar a cabo la reacción se debe de calentar alrededor de 150 °C con el etilenglicol. El metanol se libera como un gas que conduce a la reacción de finalización. El producto fundido de hila en fibra de *Dacrón*[®] o se funde en película de *Mylar*[®]¹.

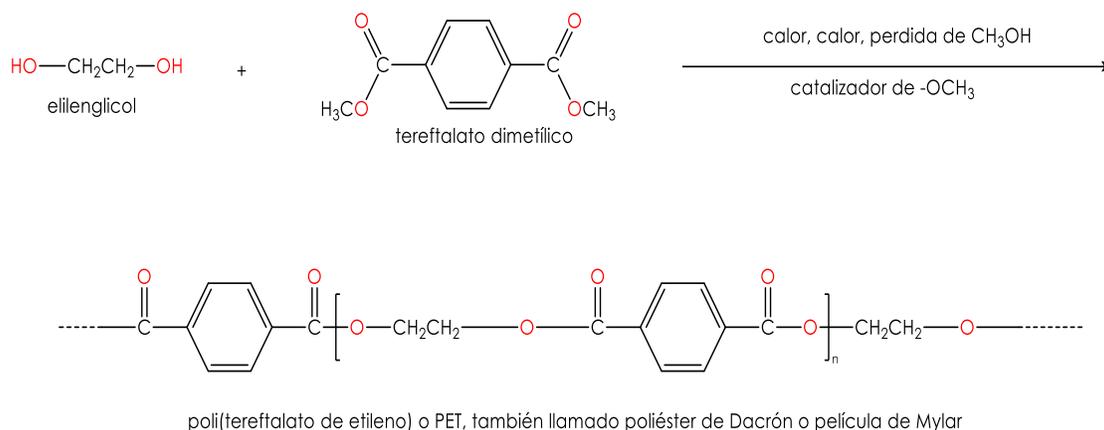


Figura 3. Ruta de síntesis del poliéster Dracón y/o Mylar.

Aplicaciones de poliésteres en industria

El poliéster es adaptado para su proceso final, ya sea en fibras para ropa, para el hogar o solamente en filamentos o hilos que se pueden usar en prendas de vestir y deportivas, presentando alta resistencia y con precio relativamente bajo. También lo podemos encontrar en la fabricación de envases para bebidas, juguetes, agentes adhesivos, colorantes y pinturas, así como en componentes eléctricos y

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

electrónicos, cintas adhesivas, hilos de refuerzo para neumáticos, en biomedicina como suturas o fijaciones óseas o para sustituir fragmentos óseos.

Las resinas de poliéster (termoestables) son usadas también como matriz para la construcción de equipos, tuberías anticorrosivas, fabricación de pinturas. Se usa en la fabricación de fibras recubrimientos de láminas.

Policarbonatos

Los policarbonatos son polímeros de ingeniería y termoplásticos, que tienen excelentes propiedades mecánicas, ópticas y térmicas lo que le permite ser de utilidad en un amplio campo de la industria. Existen distintos tipos de policarbonatos como los aromáticos que se caracterizan por alta rigidez, resistencia al impacto, buena estabilidad térmica y química, por otro lado, los policarbonatos alifáticos poseen propiedades mecánicas menores a los aromáticos, pero tienen otras propiedades como biocompatibilidad, sus características químicas y resistencia al agua permiten que sean tomados como productos biodegradables²³.

Un éster de carbonato es un éster del ácido carbónico. El ácido carbónico existe en equilibrio con dióxido de carbono y agua, pero sus ésteres son bastante estables. El ácido carbónico es un diácido que con los dioles adecuados puede formar poliésteres. En la figura 4 se observa un ejemplo de síntesis de un policarbonato el *Lexan*® que es obtenido a partir del fosgeno (cloruro del ácido carbónico) al hacerlo reaccionar con un diol, el producto es un poli (éster de carbonato). El policarbonato Lexan es un material resistente que se obtiene mediante el bisfenol A que es un intermediario común en la síntesis de poliésteres y poliuretanos.

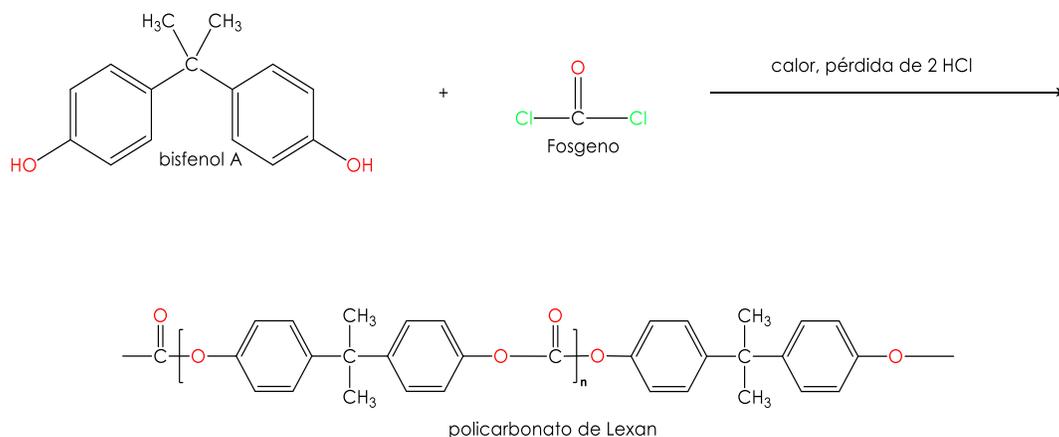


Figura 4. Síntesis para la obtención del policarbonato de Lexan®

Aplicaciones del policarbonato en la industria

El policarbonato es un material duro y claro que soporta la esterilización repetitiva. Estas propiedades justifican su amplio uso en dispositivos quirúrgicos como filtros de sangre, instrumentos quirúrgicos y componentes de líneas intravenosas. El policarbonato de *Lexan*® es un material muy resistente, claro e incoloro que se usa para ventanas a prueba de balas y cascos protectores.

Poliuretanos

Los poliuretanos son una familia de polímeros sintéticos que contienen el grupo uretano en su unidad constitucional repetitiva. En 1937, Otto Bayer sintetizó por primera vez los plásticos de poliuretano, obtenidos por reacción de diisocianato de hexametileno con 1,4-butanodiol²⁴. Los poliuretanos tienen propiedades de rendimiento ventajosas y facilidad de procesamiento, buena resistencia al agua, a las condiciones atmosféricas, a aceites, grasas y a disolventes orgánicos²⁵.

Estos polímeros se obtienen por reacción de condensación entre un diol o poliol y un diisocianato, además pueden reaccionar con extensores de cadena de tipo dioles o polioles y diaminas o aminas de bajo peso molecular²⁶.

Un uretano es un éster de un ácido carbámico, una amida del ácido carbónico. Los ácidos carbámicos por sí mismos son inestables, se descomponen rápidamente a aminas y CO₂. Sin embargo, sus ésteres (uretanos) son bastante estables. Debido a la inestabilidad de los ácidos carbámicos no se pueden usar en procedimientos de esterificación normales para formar uretanos. Los uretanos se forman más por lo general por medio del tratamiento del isocianato con un alcohol o un fenol. La reacción es muy exotérmica y da un rendimiento cuantitativo de un éster de carbamato.

Un poliuretano resulta cuando reacciona un diol con un diisocianato, un compuesto con dos grupos isocianato. El compuesto mostrado a continuación en la figura 5 llamado de manera común diisocianato de tolueno, se usa con frecuencia para la preparación de poliuretanos. Cuando se adiciona etilenglicol u otro diol al diisocianato de tolueno, una condensación rápida forma el poliuretano. Los líquidos

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

con baja temperatura de ebullición como el butano se adicionan con frecuencia a la mezcla de reacción. El calor liberado por la polimerización vaporiza al liquido volátil, produciendo burbujas que convierten al polímero viscoso en una masa espumosa de poliuretano¹.

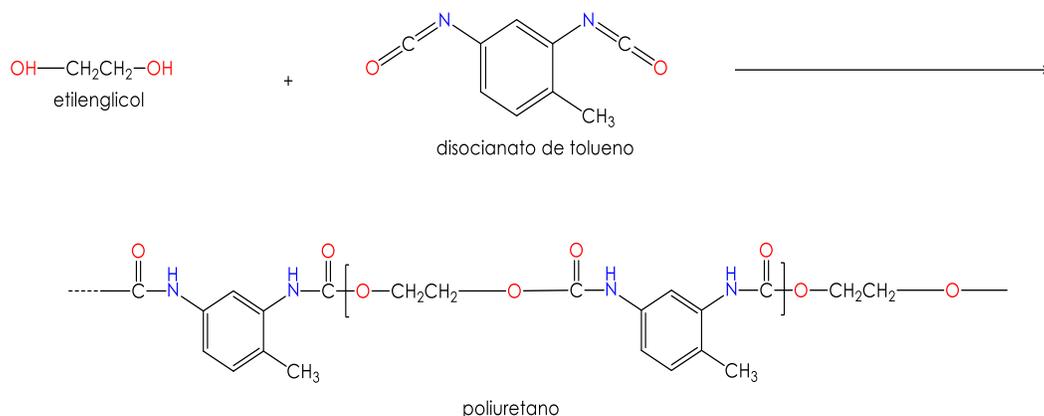


Figura 5. Síntesis de poliuretano

Aplicaciones de poliuretano en la industria

Actualmente el uso de poliuretano abarca una amplia variedad de aplicaciones, tales como en la industria automovilística, en la industria eléctrica y electrónica, en fibras para la industria textil, en sellantes y recubrimientos, en espumas rígidas para sistemas de aislamiento térmico para refrigeradores, en equipos deportivos, en aplicaciones de ingeniería, en materiales biocompatibles en ingeniería médica, etc³³. Dicha diversidad de aplicaciones se origina a partir de la composición química de los poliuretanos, seleccionando materias primas y condiciones de procesamiento adecuadas. La gran mayoría de los poliuretanos producidos hoy en día utilizan recursos petrolíferos como materias primas y no son generalmente biodegradables. Además, no se ha logrado desarrollar un eficiente proceso de reciclaje químico del poliuretano convencional.

Polímeros de alto rendimiento

Los polímeros de alto rendimiento o *High Performance Polymers* (HPP) son producidos por medio de reacciones de policondensación que como ya se mencionó anteriormente es una polimerización por etapas acompañada de la liberación de un subproducto de bajo peso molecular por cada adición de un monómero. Tienen excelentes propiedades como una gran estabilidad química y térmica. En el caso

de las policondensaciones que involucran la reacción de dos monómeros distintos, la estequiometría juega un papel importante para alcanzar pesos moleculares promedio suficientemente altos para darle las propiedades buscadas. La producción de este tipo de polímeros requiere de elevadas temperaturas y generalmente del uso de solventes excesivamente contaminantes, además de catalizadores peligrosos y largos tiempos de reacción. Por lo general, estos procesos son extremadamente costosos²⁷. En la actualidad son usados en diferentes áreas entre las cuales destacan la aeronáutica, la industria automotriz y la microelectrónica. Son diseñados para funcionar bien en entornos exigentes y en condiciones extremas como altas temperaturas, productos químicos agresivos y tensión mecánica.

Los polibencimidazoles y las poliimididas pertenecen al grupo de los polímeros de alto rendimiento, son polímeros que presentan características excepcionales como una gran estabilidad ante elevadas temperaturas, alta resistencia a los productos químicos agresivos y a la radiación²⁸. El PBI y las poliimididas relacionadas también son altamente procesables y solubles en ciertos solventes²⁹.

Polibencimidazoles

Los polibencimidazoles (PBI) son una clase de polímeros heterocíclicos aromáticos que contienen al grupo benzimidazol como unidad repetitiva en su cadena, lo que los hace térmicamente estables con excelentes propiedades mecánicas, resistencia alta a hidrólisis ácida y básica y a la irradiación de altas energías siendo así parte de la familia de polímeros de alto rendimiento³⁰. Presentan temperaturas de transición vítrea (ablandamiento) de por lo menos 420 °C (en aire), llegando generalmente a una temperatura de descomposición de 600-650 °C, por lo que son de los polímeros con mayor termo-estabilidad⁴.

En el año 1940 científicos rusos empezaron la síntesis de polibencimidazoles por medio de la técnica de fusión en estado sólido, dando lugar a polibencimidazoles alifáticos³¹. Sin embargo, en los años 1955-1961 los científicos C.S. Marvel y H. Vogel revolucionaron la química orgánica por retomar la incursión en la síntesis de polibencimidazoles heterocíclicos aromáticos logrando resultados positivos acerca de la obtención con el manejo de la condensación en estado fundido de los

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

monómeros para obtener los primeros polibencimidazoles heterocíclicos aromáticos (PBIs)^{16,32}.

Actualmente los PBIs han atraído el interés científico e industrial debido a sus posibles y diversas aplicaciones en distintas áreas como industrial, militar, aeroespacial, producción de ropa y artículos para bomberos³³. Su actual fabricación y procesamiento no permite su uso tan amplio, ya que, existe solo un polibencimidazol comercial el Celazole® (poli-2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol) o también conocido como m-PBI (figura 6) el cual se utiliza para la producción de materiales resistentes al fuego³⁰ y membranas de osmosis inversa¹⁶.

En las investigaciones más recientes de PBIs se han ampliado sus aplicaciones principalmente en membranas de intercambio de protones en celdas de combustible de alta temperatura³ y membranas para separación de gases, sin embargo, existe una gran desventaja en la implementación de estos polímeros que se da en el proceso de síntesis, ya que, al poseer estructuras muy rígidas tienen una menor solubilidad, por lo que es más difícil la maleabilidad del material para determinar su estructura final.

Los PBIs se obtienen mediante una reacción de policondensación; en sólido a altas temperaturas (policondensación por fusión), la cual ocurre entre una tetraamina y un diéster aromático, o síntesis en solución para la cual se puede utilizar ácido polifosfórico o reactivo de Eaton esta reacción ocurre entre una tetraamina y un ácido dicarboxílico aromático³⁴. En ambos métodos se utilizan condiciones de reacción muy agresivas como son, altas temperaturas (por encima de los 300 °C (fusión)) y medios ácidos que participan tanto como disolvente y como catalizador dentro de la reacción. Al tener estas condiciones tan severas se provocan posibles modificaciones estructurales que resultan en la formación de estructuras entrecruzadas y no procesables. Adicionalmente, por su estructura química los PBIs son estructuras altamente rígidas y poco solubles particularmente cuando tienen pesos moleculares altos¹⁴.

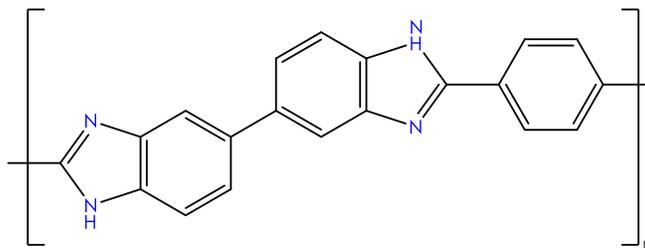


Figura 6. Estructura de Celazole®

Síntesis de polibencimidazoles

Los primeros polibencimidazoles de alto peso molecular obtenidos por policondensación fueron patentados por Brinker y Robinson en 1955¹⁵ el uso de monómeros con el grupo *orto*-fenildiamino y un ácido dicarboxílico alifático fueron clave para obtener estos polímeros, su primer tetraamina usada tenía la siguiente estructura que se observa en la figura 7:

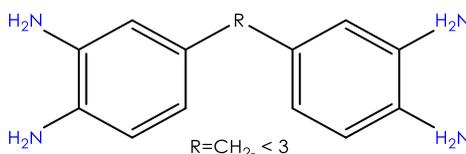


Figura 7. monómero tetraamínico

Teniendo en cuenta esto las tetraaminas como la 3,3'-diaminobencidina y compuestos como bis-3,4-diaminofenil fueron usados por su preparación fácil y así en las primeras síntesis de PBIs los ácidos dicarboxílicos usados contenían cadenas alifáticas de 4 a 8 carbonos, la reacción entre estas dos especies químicas (figura 8) es rápida y completa sin el uso de presión o vacío para obtenerlos, las temperaturas de reacción son entre 100-350 °C en ausencia de oxígeno¹⁵.

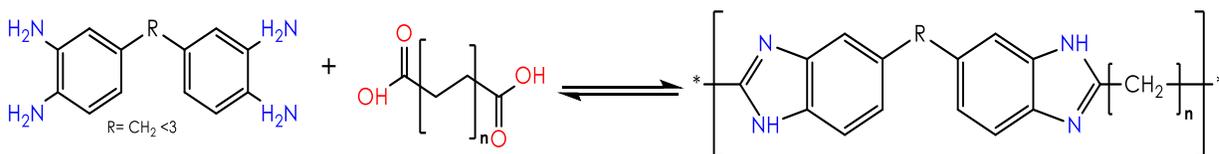


Figura 8. Obtención de los primeros PBIs

En 1961 Vogel y Marvel sintetizaron los primeros polibencimidazoles aromáticos². Los cuales mostraron una mejora en la estabilidad térmica de los PBIs, sin

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

descomposición hasta los 600 °C y que los PBIs con ácidos dicarboxílicos alifáticos tienen una degradación incipiente a 450 °C (figura 9). También algunos de los PBIs mostraban poca solubilidad en DMSO, ácido fórmico, DMF y ácido sulfúrico concentrado, logrando determinar viscosidad inherente y peso molecular:

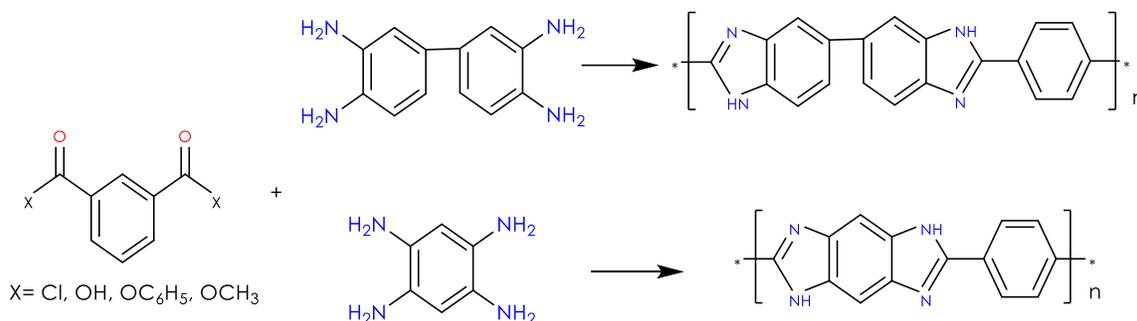


Figura 9. PBIs sintetizados por Vogel y Marvel

En 1963 Vogel y Marvel propusieron la síntesis de PBIs vía interfacial, con el uso de cloruros de ácido y mismas tetraaminas, y a diferencia de la policondensación por fusión se obtuvieron polímeros de bajos pesos moleculares. Realizaron también síntesis de polímeros intercambiando hidrógenos de los nitrógenos por grupos arilo. Los PBIs basados en la 1,3-dianilino-4-6-diaminobenceno mostraron un peso molecular ligeramente superior, pero térmicamente tenían una estabilidad ligeramente menor^{16,35}.

En las primeras propuestas para describir el mecanismo de formación (figura 10) entre los compuestos tetramínico y ácidos dicarboxílicos (o sus fenil ésteres) se encuentra la aminólisis para obtener una amino-amida, posteriormente una deshidratación para la formación del heterociclo (A), siendo un mecanismo de reacción similar a la formación de poliamidas en dos pasos. En cambio, una segunda aminólisis del -NH₂ en la posición *orto*, es más rápida que la deshidratación evitando así la formación de benzimidazol, por lo que el mecanismo de la reacción (B) se descarta.

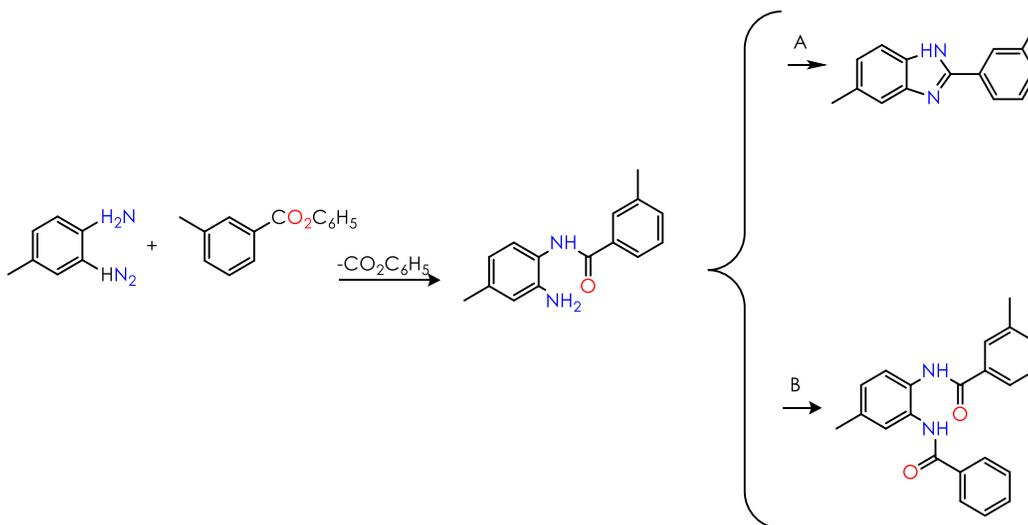


Figura 10. Primeros mecanismos de reacción propuestos para PBIs

Evidencias experimentales con PBIs de pesos moleculares bajos realizadas por Wrasidlo y Levine en 1964³⁶, demostraron que el primer paso es una imidación seguida de una deshidratación, proponiendo el mecanismo con un difenil éster y una tetraamina, siendo este el aceptado (figura 11).

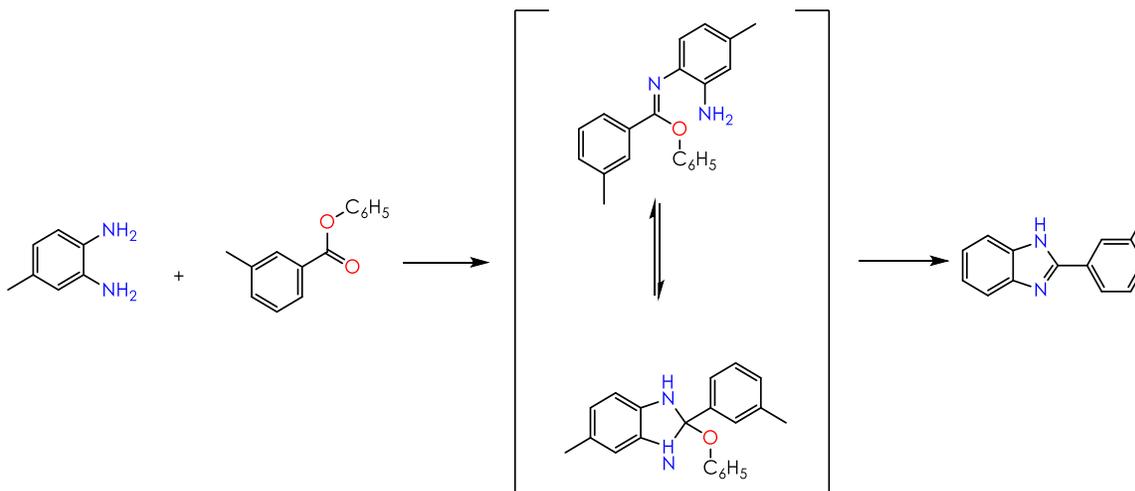


Figura 11. Mecanismo de reacción para obtener PBIs

En 1964 Imai e Iwakura³⁷, informaron sobre un proceso alternativo de polimerización en solución homogénea, utilizando ácido polifosfórico (PPA) como medio de reacción en la formación de PBIs, se emplean ácidos dicarboxílicos y tetraaminas aromáticas, obteniendo polímeros con mejor procesabilidad. El reactivo

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

tenía utilidad como agente de condensación en síntesis orgánica lo que comprueba su utilidad en este tipo de reacciones.

El PPA actúa como ácido fuerte y ácido de Lewis al mismo tiempo lo que incrementa la carga positiva sobre el carbonilo haciéndolo más electrofílico³⁸. La síntesis de PBIs se realizó en condiciones homogéneas en el intervalo de 150-200 °C obteniendo productos de alto peso molecular, pero el uso de este reactivo tenía los siguientes inconvenientes, alta actividad corrosiva, baja disponibilidad comercial, necesidad de preparación antes de la síntesis de poliheteroarilenos, uso de cantidades bajas de monómeros, necesidad de diluir la disolución de PPA antes de precipitar los productos y esto implicaba un aumento en el volumen de disolvente¹⁷ (Figura 12).

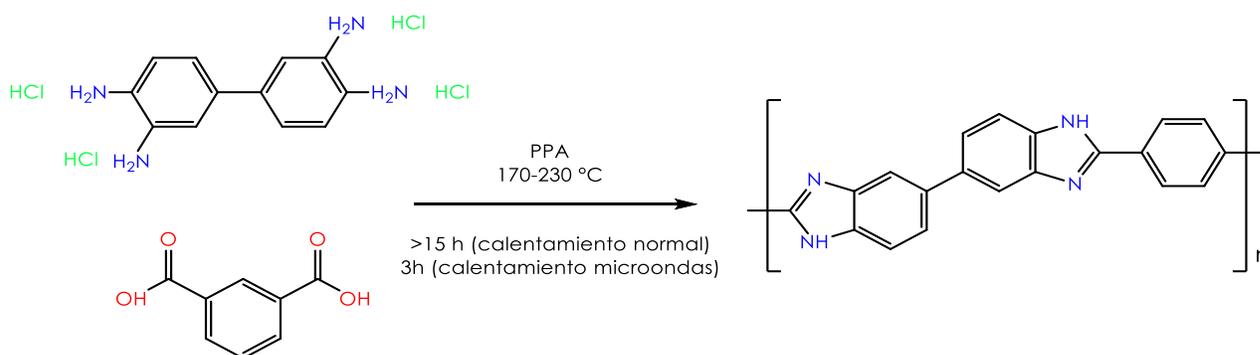


Figura 12. Policondensación de PBIs con ácido polifosfórico.

En años más recientes se han utilizado métodos alternativos al uso de PPA como es el uso de reactivo de Eaton propuesto por Ueda en 1985, este es una mezcla homogénea de ácido metanosulfónico (CH₃SO₃H) y pentóxido de fósforo (P₂O₅) 1:10 m/m. El RE se considera un mejor disolvente ya que presenta una menor viscosidad y es de más fácil manejo que el PPA, por lo que las policondensaciones se pueden realizar en soluciones más concentradas y a temperaturas de reacción más bajas, entre 100-180 °C^{30,39}.

El uso del reactivo de Eaton tiene como ventaja la rápida y directa policondensación de ácidos dicarboxílicos con tetraaminas protonadas y fácil eliminación con respecto al uso de PPA, así mismo se logra obtener PBIs de alto peso molecular de manera rápida y en condiciones relativamente suaves^{11,34,40} (Figura 13).

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

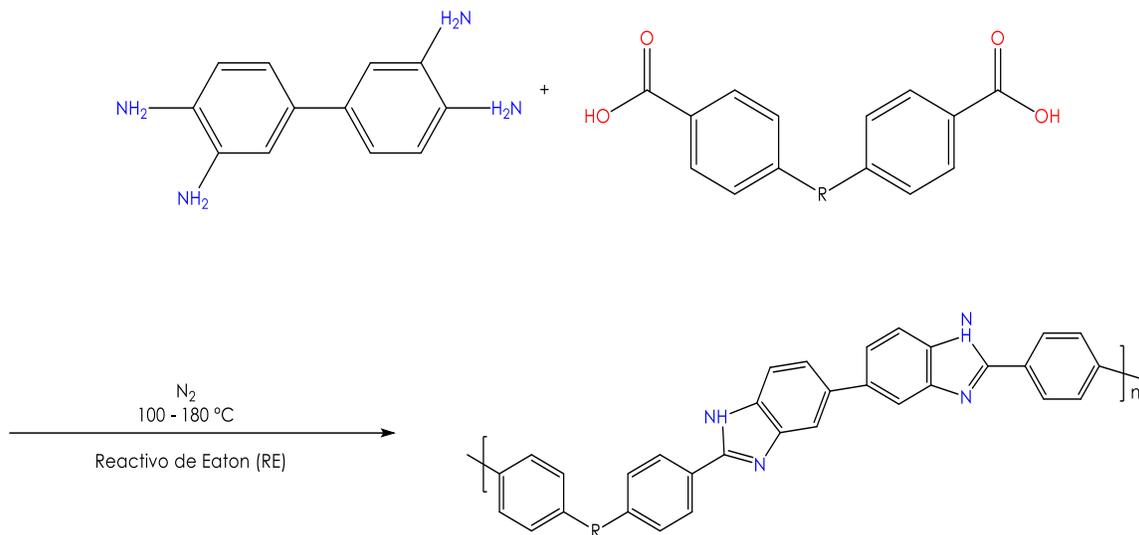


Figura 13. Policondensación de PBIs con reactivo de Eaton.

Propiedades de polibenzimidazoles

Los polibenzimidazoles son polímeros heterociclos aromáticos lineales por lo que adquiere cualidades como, gran resistencia térmica, alta resistencia frente a hidrólisis de ácidos y bases niveladas y alta resistencia mecánica que son excelentes para fabricar fibras y membranas de filtración.

La mayoría de PBIs aromáticos no son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a su estructura rígida, sin embargo, la mayor parte de ellos (independiente de su estructura y origen), se disuelven parcial y totalmente en ácidos fuertes y disolventes orgánicos altamente polares. La solubilidad de los polibenzimidazoles aumenta al incorporar heteroátomos como oxígeno, azufre o grupos sulfona entre las unidades aromáticas, además se ha demostrado que mejoran la flexibilidad de la cadena⁴¹.

Estos PBIs aromáticos también presentan una excelente resistencia a la exposición a altas temperaturas, reportando resistir hasta 550 °C por varias horas de exposición. Esta estabilidad térmica se debe a que presentan ausencia de enlaces débiles en la estructura del polímero, alto grado de conjugación y deslocalización electrónica a lo largo del polímero de cadena y alta rigidez de la cadena conferida por los grupos heterocíclicos⁴².

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Generalmente la pérdida inicial del 5% al 10% en peso a 100-120 °C se debe a las moléculas de agua débilmente unidas al polibencimidazol, se debe a la naturaleza higroscópica del polímero. También se sabe que si el PBI tiene un enlace flexible en la cadena como -O- y -SO₂- genera una disminución en la estabilidad térmica en comparación en los sistemas donde solo se encuentran heterociclos, sin embargo, no deja de ser excelente y oscila entre 350 a 450 °C en atmosferas inertes. Los polibencimidazoles tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) muy alta de aproximadamente 425 °C y no tienen punto de fusión.

La resistencia química de los polibencimidazoles en ambientes agresivos es gracias a su estructura lineal heterocíclica aromática lo que los hace muy útiles en medios ácidos y básico. Esto aunado a su resistencia térmica les permite ser un material excelente para trabajarse en celdas de combustible donde las temperaturas altas y con pHs extremos. También se le atribuye la alta resistencia mecánica a los polibencimidazoles por su estructura lineal pero resistente.

Aplicación de polibencimidazoles en fibras

Las fibras de polibencimidazol tienen excelentes propiedades por lo que fueron exploradas tanto en su tejido como en aplicaciones textiles¹⁷. Estas fibras generalmente se preparan disolviendo polvo seco de PBI y cloruro de litio (LiCl) en DMAc a presión a una temperatura por encima del punto de ebullición del solvente. Las propiedades térmicas y de protección contra incendios dadas por las fibras PBI y sus mezclas con otras fibras de alto rendimiento y fibras de vidrio muestran que su estabilidad es útil para las industrias aeroespaciales⁴³.

Algunas propiedades y aplicaciones representativas de la fibra PBI se enumeran a continuación:

- No se queman ni se derrite
- No aporta combustible a las llamas
- No produce humo hasta 550 °C
- Retiene la forma a alta temperatura
- Proporciona comodidad a través de la región de alta humedad

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

- Resiste a ácidos y bases fuertes
- Produce tejidos cómodos

Aplicaciones de PBIs como membranas de separación de gas

Los polibencimidazoles se han usado como membranas semipermeables para procesos de ósmosis inversa a altas temperaturas, pH ácido o básico en condiciones y ambiente hostil. La separación de gases basada en membranas poliméricas que ha surgido como una alternativa prometedora para reemplazar o utilizar en combinación con técnicas de separación de gases convencionales que podrían conducir a procesos más rentables, eficientes y con menos costo energético⁵.

La separación de pares de gases comunes mediante la tecnología de membrana requiere membranas densas y no porosas debido a la similitud en los diámetros cinéticos de los gases a separar. Algunas de las potenciales aplicaciones de las membranas poliméricas son la separación de CO₂, lo cual es de suma importancia en el endulzamiento de gas natural (GN)⁴⁴ y la separación H₂/CO₂ en la producción de SYNGAS.

El uso comercial de membranas poliméricas para la separación de aire, la recuperación de hidrógeno a partir de mezclas de nitrógeno, monóxido de carbono y metano, y la eliminación de dióxido de carbono del gas natural se ha informado ampliamente²⁹. En cada una de estas aplicaciones, los altos flujos y las excelentes selectividades se han basado en membranas de polímeros vítreos que basan las separaciones en las diferencias en los tamaños de los gases.

Hasta la fecha, esta tecnología se ha centrado en la optimización de materiales para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. El desarrollo de materiales poliméricos que logran la importante combinación de alta selectividad, alta permeabilidad, estabilidad mecánica y procesabilidad a temperaturas superiores a 35 °C y presiones superiores a varios bares ha sido lento⁴.

Modificación estructural para mejorar la permeabilidad y procesabilidad para hacer membranas

La tecnología de membrana tiene ventajas inherentes para la separación de gases debido a su alta eficiencia energética, tamaño reducido y facilidad de ampliación⁴⁵. Sin embargo, existen dos principales desafíos en la implementación de esta tecnología, la estabilidad dimensional y resistencia termo-mecánica de los materiales poliméricos para poder ser usados en los procesos existentes actuales, lo cuales emplean altas presiones y temperaturas, esto aunado al *trade-off* entre la permeabilidad del gas y su selectividad, característica inherente de las membranas poliméricas. Actualmente un número creciente de estudios ha demostrado que tanto la permeabilidad del gas como las características de selectividad se pueden mejorar mediante el diseño y/o modificación de la estructura del polímero⁴⁶.

Actualmente, el *Celazole*[®] también conocido como *m*-PBI (figura 6) es el único PBI comercial conocido utilizado para fabricar membranas para la separación de gases. Este PBI y otros que se preparan a partir del monómero 3,3'-diaminobencidina son poco solubles en disolventes orgánicos comunes. Sin embargo, un desafío de trabajar con *m*-PBI, es la baja procesabilidad en disolventes orgánicos comunes debido a interacciones de tipo π entre los anillos aromáticos presentes en su estructura química promoviendo un empaquetamiento entre las cadenas poliméricas restringiendo la solvatación del polímero².

Para mejorar la solubilidad de polímeros rígidos se han implementado algunas estrategias como la incorporación de grupos como: éter, *m*-fenilenos, hexafluoropropildienos en las cadenas. Para el caso de los PBIs, la estructura y posición que los sustituyentes pueden tener en las tetraaminas o los ácidos dicarboxílicos, suelen determinar la facilidad de manejo, sobre todo en la solubilidad en los N-sustituidos. Existen diversas tendencias cualitativas en relación estructura-solubilidad como son:

Polímeros que contenga grupos *m*-fenilos adyacentes a una unidad de benzimidazol tienden a mejorar la solubilidad, ya que disminuyen el acomodo entre sus unidades. Los polímeros con un alto orden y empaquetamiento son menos solubles¹⁷.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Los puentes de oxígeno, sulfuros y sulfonas entre unidades aromáticas mejoran la flexibilidad de la cadena y generalmente implican una mejora en la solubilidad.

La diaminobencidina y tetraminofenil éteres producen polímeros más flexibles y solubles, enlaces sencillos C-C o C-O funcionan como “bisagras” en las cadenas poliméricas.

Los grupos metilo o fenilo en el nitrógeno mejoran propiedades de solubilidad en DMSO y ácido fórmico.

Algunos grupos heterocíclicos con propiedades de donación de electrones como las piridinas o fenoxatinas, mejoran la solubilidad en disolventes apróticos⁸.

El desarrollo de nuevos materiales PBI con atractivas propiedades de transporte que sean más solubles en solventes comunes podría simplificar potencialmente el proceso de obtención de membranas e impulsar el diseño de mejores materiales para estas separaciones.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIBENZIMIDAZOLES

Espectroscópicas

Existen distintos métodos que se emplean para determinar la estructura de PBIs, entre las técnicas espectroscópicas usadas con mayor frecuencia son la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), cuyo objetivo principal es obtener información sobre la desaparición de grupos funcionales como -NH_2 ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) y C=O ($\sim 1800\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$); así como la formación de nuevos enlaces -C=N- , cuyas señales características se encuentran en el intervalo de 1650 a 1500 cm^{-1} ⁴⁷.

El uso de resonancia magnética de hidrogeno ($^1\text{H-RMN}$) permite la observación directa de la conformación de hidrógenos⁴⁸.

Análisis térmicos

Las técnicas termogravimétricas se emplean para la determinación de estabilidad térmica de polímeros, las más comunes son TGA, en atmosfera de N_2 y en aire. La información proporcionada en estas curvas son perdidas de masa debido a la

descomposición de la muestra con aumento de temperatura. La temperatura típica de degradación de polibencimidazoles que está por encima de los 450 °C en atmosfera de N₂.

La calorimetría Diferencial de Barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry, es una técnica que nos permite determinar en los materiales su temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea mediante la medición de la energía calorífica por unidad de tiempo de una muestra, se puede trabajar en un intervalo de temperatura recomendado entre -150 °C hasta 700 °C. Por esta razón la técnica de DSC se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperatura. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Como resultado de la evaluación por DSC se obtienen curvas de análisis térmico cuyas características (picos, discontinuidades, cambio de pendiente, área bajo la curva) se relacionan con eventos térmicos y energéticos propios de la muestra⁴⁹.

La técnica de DSC se usa principalmente para identificación de materiales, mezclas de materiales y posibles contaminantes que contengan, así como el análisis de falla mediante el análisis de transiciones térmicas como la transición vítrea, fusión y cristalización, pero también en el desarrollo de nuevos materiales.⁵⁰.

Viscosidad

La viscosidad es una característica de los fluidos en movimiento, que muestra una tendencia de oposición hacia su flujo ante la aplicación de una fuerza. Cuanta más resistencia oponen los líquidos a fluir, más viscosidad poseen.

En polímeros la viscosidad relaciona con el tamaño de las moléculas, es decir el peso molecular y esto se determina mediante una técnica llamada viscosimetría⁵¹.

La viscosimetría en solución diluida es la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad del disolvente puro en el que se encuentra disuelto a temperatura constante. Esta propiedad dependerá de la estructura química de la asociación disolvente polímero y de su peso molecular.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

A partir de la viscosidad intrínseca, se puede calcular el peso molecular del polímero de manera directa utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.

$$[\eta] = KM_{\alpha} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde η es la viscosidad intrínseca, M el peso molecular relativa del polímero, K y α son parámetros que dependen del soluto, disolvente y la temperatura. Si se conocen los parámetros que dependen de la interacción polímero disolvente se puede determinar la relación entre viscosidad y peso molecular, es decir que entre mayor es la viscosidad intrínseca, el peso molecular será más alto⁵².

Una cadena polimérica de alto peso molecular en un buen disolvente generara un alto volumen hidrodinámico, es decir, el tamaño que ocupa el polímero ovillado en dicho disolvente, el cual se refleja en la viscosidad de la disolución.

La viscosidad de un polímero puede ser determinada mediante el uso de viscosímetros capilares como los de Cannon Ubbelohde u otros dispositivos más sofisticados a temperatura constante. Generalmente para la determinación de la viscosidad, se determina el tiempo de flujo o tiempo de caída del disolvente puro y el tiempo de caída de la disolución de polímero para obtener su viscosidad relativa (Ec.2).

$$[\eta_{relativa}] = \frac{t}{t_0} \quad \text{Ec. 2}$$

$$[\eta_{inherente}] = \frac{\ln(\eta_{relativa})}{[C]} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde t es el tiempo de caída de la disolución polimérica y t_0 es el tiempo del disolvente puro, por otro lado, para determinar la viscosidad inherente (Ec. 3) se toma en cuenta el logaritmo natural de la viscosidad relativa dividida por la concentración [C] de la disolución de polímero en gramos por cada 100 mL de disolvente (g/dL)

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y evaluar las propiedades fisicoquímicas y térmicas de los polibencimidazoles obtenidos a partir de la tetraamina 3,3',4,4'- tetraamidifeniléter (TADFE).

Objetivos particulares

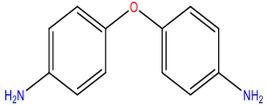
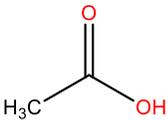
1. Sintetizar la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifenil a partir de la 4,4 oxidianilina.
2. Optimizar las condiciones de reacción para la obtención de PBIs a partir de la TADFE y diácidos carboxílicos comerciales, usando reactivo de Eaton.
3. Caracterizar los PBIs obtenidos mediante RMN, FTIR, TGA.
- 4.

HIPÓTESIS

Se propone la síntesis de una tetraamina para mejorar la solubilidad y procesabilidad de los polibencimidazoles mediante la incorporación de enlaces tipo éter. Se espera que la adición de este grupo en la cadena polimérica disminuya el empaquetamiento ya que el grupo éter permite el libre giro aumentando las conformaciones posibles y disminuyendo la planaridad de la cadena polimérica.

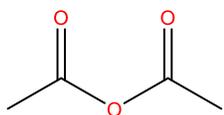
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Reactivos

Nombre y estructura	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
<p>4,4'Oxidianilina</p> <p>$O(C_6H_4NH_2)_2$</p>  <p>CAS-No. 101-80-4</p>	<p>SIGMA-ALDRICH</p>	<p>Aspecto: sólido</p> <p>Color: gris claro</p> <p>[M]: 200.24 g/mol</p> <p>Punto de fusión: 188 - 192 °C</p>	<p>Tóxico en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación. Puede provocar una reacción alérgica en la piel. Puede provocar cáncer. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</p>
<p>Ácido acético</p> <p>$C_2H_4O_2$</p>  <p>CAS-No. 64-19-7</p>	<p>SIGMA-ALDRICH</p>	<p>Aspecto: líquido</p> <p>Color: incoloro</p> <p>$\delta = 1.049$ g/cm³</p>	<p>Líquidos y vapores inflamables. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones</p>

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Anhidrido acético RA



CAS-No. 108-24-7

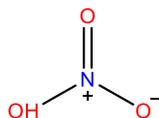
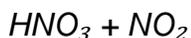
TECSIQUIM

[M]: 60.05 g/mol
 Pureza: 99.7%

Aspecto: Líquidos y líquido vapores inflamables.
 Color: incoloro
 $\delta = 1.080$ g/cm³
 [M]: 102.09 g/mol
 Pureza: 97.0%

Nocivo en caso de ingestión.
 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Mortal en caso de inhalación.

Ácido nítrico fumante



CAS-No. 7697-37-2

J.T.BAKER

Aspecto: líquido
 Color: amarillo
 $\delta = 1.510$ g/cm³
 [M]: 63.01 g/mol
 Pureza: 90%

Puede agravar un incendio; comburente.
 Puede ser corrosivo para los metales.
 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Mortal en caso de inhalación.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Bicarbonato de sodio



CAS- No. 144-55-8

J.T. BAKER

Aspecto: sólido
 Color: blanco
 [M]: 84.01 g/mol
 Puede causar irritación de los ojos. Este producto no se considera peligroso bajo la 29 CFR 1910.1200

Hidróxido de sodio



CAS-NO. 1310-73-2

SIGMA-ALDRICH

Aspecto: sólido
 Color: blanco
 [M]: 40.00 g/mol
 Puede ser corrosivo para los metales. Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves. Nocivo para los organismos acuáticos.

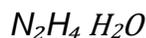
Paladio sobre carbono



SIGMA-ALDRICH

Aspecto: sólido
 Color: negro
 [M]: 106.42 g/mol
 No hay datos disponibles

Hidracina monohidratada



CAS-NO. 7803-57-8

SIGMA-ALDRICH

Aspecto: líquido
 Color: incoloro
 Líquido y vapor inflamables. Tóxico si se ingiere o entra en contacto

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

[M]: 50.06 g/mol
 $d_4 = 1.032$ g/mL

con la piel. Provoca quemaduras graves en la piel y daños oculares. Puede provocar una reacción alérgica en la piel. Mortal si se inhala. Puede causar cáncer. Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Celite ®535

SiO_2

CAS-No. 68855-54-9

SIGMA-ALDRICH

Aspecto: sólido
 Sin más datos disponibles

Puede provocar cáncer. Perjudica a determinados órganos (Pulmones) por exposición prolongada o repetida.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

Ácido clorhídrico
HCl
 CAS-No. 7647-01-0

REACTIVOS
 QUÍMICA
 MEYER

Aspecto: líquido
 Color: incoloro
 [M]: 36.46 g/mol
 d_4^{20} = 1.180 g/mL

Puede ser corrosivo para los metales. Nocivo en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel. Provoca lesiones oculares graves. Puede irritar las vías respiratorias además de somnolencia y vértigo.

Alcohol metílico
Metanol
CH₃OH
 CAS-No. 67-56-1

REACTIVOS
 QUIMICAMEY
 ER

Aspecto: líquido
 Color: transparente
 [M]: 32.04 g/mol
 d_4^{20} = 0.800 g/mL

Líquidos y vapores muy inflamables. Tóxico en caso de ingestión. Tóxico en contacto con la piel. Tóxico si se inhala.

Aspecto: líquido
 Líquido y vapores muy inflamables.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

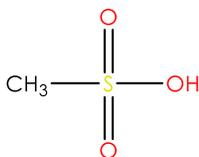
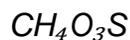
Alcohol etílico

Etanol



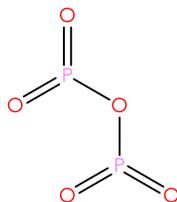
CAS-No. 64-17-5

Ácido metanosulfónico



CAS-No. 75-75-2

Pentóxido de fósforo



REACTIVOS

QUÍMICA

MEYER

Color:

transparente

[M]: 46.07

g/mol

d= 0.788

g/mL

Lesiones

oculares

graves.

SIGMA-
ALDRICH

Aspecto:

líquido

Color:

amarillo claro

[M]: 96.11

g/mol

d=1.481 g/mL

Puede ser

corrosivo para
los metales.

Nocivo en

caso de
ingestión o en
contacto con

la piel.

Provoca

quemaduras
graves en la

piel y lesiones

oculares

graves. H335

Puede irritar

las vías

respiratorias.

Aspecto:

cristalino

Color: blanco

[M]: 141.94

g/mol

Provoca

quemaduras

graves en la
piel y lesiones

oculares

graves.

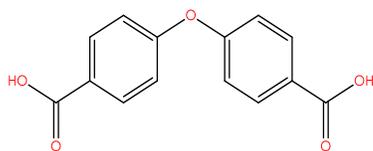
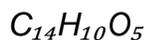
SIGMA-
ALDRICH

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)



CAS-No. 1314-56-3

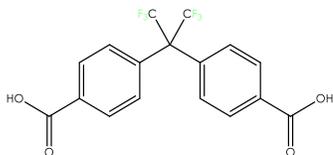
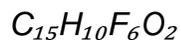
4,4'-Oxybis ácido benzoico



Ácido oxybisbenzoico

CAS-No. 2215-89-6

ácido 4,4'-
(hexafluoroisopropiliden)
bisbenzoico



CAS-No. 1171-47-7

1-metil -2-pirrolidona



NMP

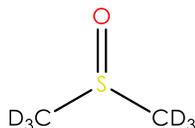
ALDRICH CHEMISTRY	Aspecto: sólido [M]: 258.23 g/mol	No es sustancia o mezcla peligrosa.
ALDRICH CHEMISTRY	Aspecto: polvo Color: beige [M]: 336.23 g/mol	Irritaciones cutáneas. Irritación ocular. Toxicidad específica en determinados órganos exposición única. Sistema respiratorio.
SIGMA- ALDRICH	Aspecto: líquido Color: incoloro [M]: 99.13 g/mol $d_f=1.028$ g/mL	Líquido combustible. Provoca irritación cutánea. Provoca irritación ocular grave.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

CAS-No. 872-50-4

dimetilsulfoxido-d6

$(CD_3)_2SO$



DMSO-D6

CAS-No. 2206-27-1

Puede irritar las vías respiratorias

Aspecto:

líquido

Sin datos

disponibles.

SIGMA-ALDRICH

Color:

transparente

[M]: 84.17

g/mol

Equipos

Equipo	Tipo de análisis
<i>Brucker Advance III HD 400 a 400 MHz.</i>	Espectros de RMN 1H y ^{13}C
<i>Viscosímetro Cannon Ubbelohde No. 100 L161 a 30 ° C.</i>	Las viscosidades inherentes (η_{inh}) se determinarán en soluciones de NMP de 0,5 g / dL
<i>Calorímetro DSC Q2000 de TA Instruments</i>	La temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros se medirá a 20°C / min, bajo atmósfera de N ₂ . Los puntos de fusión (T_m) se obtendrán a 10 ° C / min bajo atmósfera de N ₂ .

Reacción general para la obtención de la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifeniléter

En la siguiente figura (14) se observa el mecanismo general de la síntesis de la tetraamina TADFE a partir de la 4,4'-oxidianilina para su posterior uso como monómeros en la obtención de polibencimidazoles.

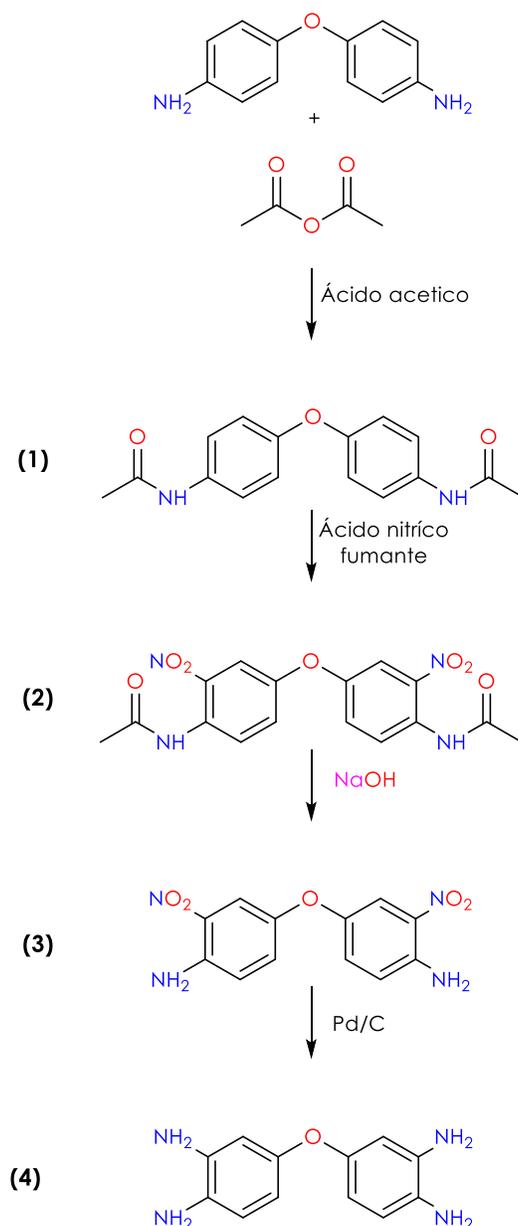


Figura 14. Ruta general del mecanismo de reacción para la obtención de la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter (TADFE).

Síntesis de 4,4'-oxibis(diacetanilida) (OBDA) (1)

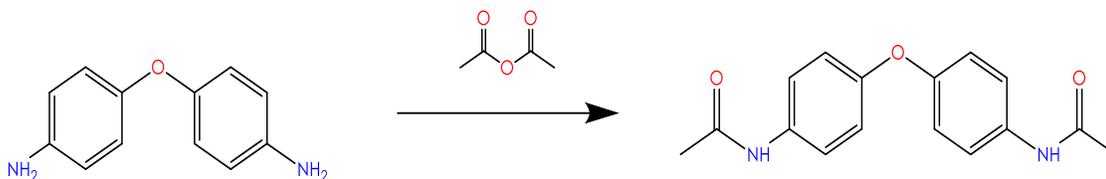


Figura 15. Reacción de síntesis de la 4,4'-oxibis(acetanilida).

La síntesis de la 4,4'-oxibis(acetanilida) (figura 15). Se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer en el cual se disolvieron 5 g de 4,4'-oxidianilina (24.97mmol) con 5ml de ácido acético glacial. Después, se agregó gota a gota 5.9 mL de anhídrido acético (62.42mmol) y se dejó la reacción a temperatura ambiente durante 1 h. Terminado el tiempo de reacción se obtuvo un sólido blanco (**1**) el cual se filtró al vacío y se lavó con varias porciones de agua hasta pH neutro. Finalmente se dejó secar en una estufa con vacío a 60° hasta masa constante. En esta reacción se obtuvo un rendimiento de 96% de un sólido blanco-grisáceo.

En el análisis se confirma la estructura de **OBDA**, **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ= 9.92 (s, 2H_B), δ= 7.59-7.53 (m, 4H_E), δ= 6.96-6.89 (m, 4H_C), δ= 2.03 (s, 6H_A). **RMN ¹³C** (104 MHz, DMSO-*d*₆) δ=168.42,152.38, 135.28, 121.08, 119.08, 24.31 (Fig. 25) **IR-FT** (N-H) 3279.17, (C=O) 1655.30, (C=C) 1501.08, (R-O-R) 1100.79, (RHC-CHR) 820.70. **TGA** Perdida de 10% a 343.0 °C con un punto de fusión de 230.7 °C.

Síntesis de 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida) (2) (OB(NO₂) DA)

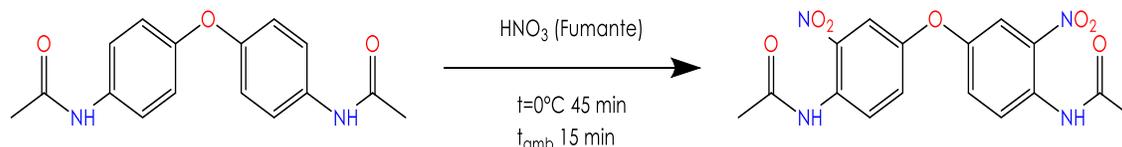


Figura 16. Reacción de síntesis de la 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida).

Para la síntesis de 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida) (figura 16), se pesaron y reservaron 2.5 g (8.79 mmol) de OBDA (**1**). Posteriormente en un matraz bola con agitador se colocaron 5.7 equivalentes respecto al peso de OBDA de NHO₃ 90% en un baño de hielo y se agregó muy lentamente el OBDA pesado previamente sin sobrepasar 3 minutos, se dejó reaccionar por 40 minutos dentro del baño de hielo y

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

después se puso la reacción 15 minutos a temperatura ambiente manteniendo la agitación.

Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo un líquido amarillo-naranja el cual se precipitó en agua con NaHCO_3 para eliminar el exceso de ácido obteniendo así un precipitado amarillo-naranja (**2**). Se realizaron lavados con distintas porciones de agua hasta pH neutro. Posteriormente se dejó secando con vacío a 50°C durante 3 horas y finalmente se realizó un lavado más con metanol a reflujo para eliminar los posibles polinitros formados durante la reacción logrando obtener un sólido amarillo, que se dejó secando en estufa con vacío a 50°C hasta masa constante. En esta reacción de nitración se obtuvo un rendimiento de 93%.

La caracterización de (OB (NO_2)DA) obtenida por **RMN ^1H** (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})= 10.27$ (s, $J=2.9$ Hz, 2H_B), $\delta= 7.74\text{-}7.57$ (m, 4H_C), $\delta= 7.48$ (dq, $J= 8.9, 4.6$ Hz, 2H_E) $\delta= 2.06$ (m, $J= 3.4$ Hz, 6H_A) **RMN ^{13}C** (104 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta(\text{ppm})= 168.63, 153.5, 142.21, 124.4, 122.2, 121.7, 113.3, 23.66$, **IR-FT** (cm^{-1})(N-H) 3259.89, (C=O) 1655.30, (C=C) 1501.08, (RN= O_2) 1362.74, (RHC-CHR) 820.70, **TGA** Perdida de 10% a 326.31°C y un punto de fusión obtenido pr **DSC** a 212.8°C .

Síntesis de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina) (OB (NO_2) AN) (**3**)

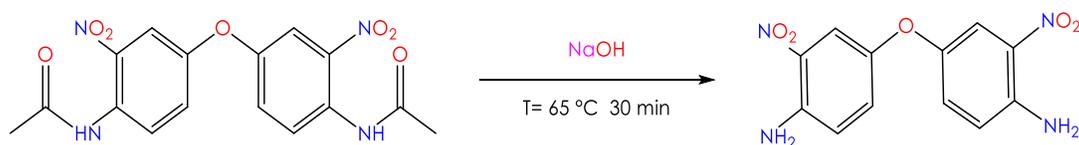


Figura 17. Reacción de síntesis de la 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina)

En la figura 17 observamos la síntesis de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina) en un matraz de dos bocas donde se colocaron 2 g (5.34 mmol) de (OB (NO_2) DA) (**2**) con 1.2 mL de agua y 10.5 mL de metanol esto se puso a reflujo a 65°C y al llegar a esta temperatura se adicionaron 2.5 equivalentes de NaOH respecto al peso de (OB (NO_2) DA) dejando reaccionar por 30 minutos en reflujo. Después del tiempo de reacción se agregan 50 mL de agua para diluir la reacción y se dejó enfriando hasta temperatura ambiente para obtener un sólido naranja rojizo (**3**) el cual se filtró y se lavó con distintas porciones de agua hasta pH neutro. Finalmente se dejó secando

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

en la estufa con vacío a 80 °C hasta masa constante. En esta reacción se obtuvo un rendimiento del 50% de un sólido naranja rojizo.

La caracterización por resonancia obtenida por **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-D₆) δ(ppm)= 7.49-7.45 (m, 3H_B), δ= 7.44-7.40 (m, 3H_A), δ= 7.33-7.26 (m, 2H_C) δ= 7.14-7.05 (m, 2H_D) **RMN ¹³C**(104 MHz, DMSO-d₆) δ(ppm)=146.35, 143.83, 129.25, 129.61, 121.62, 113.21ppm **IR-FT** (cm⁻¹)(N-H) 3483.28, (C=C) 1501.08, (RN=O₂) 1501.08, (RN=O₂) 1366.14, (R-O-R) 1143.88, (RHC-CHR) 816.16, **TGA** Perdida de 10% a 291.68 °C y punto de fusión mediante **DSC** a 179.37 °C.

Síntesis de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter (TADFE) (4)

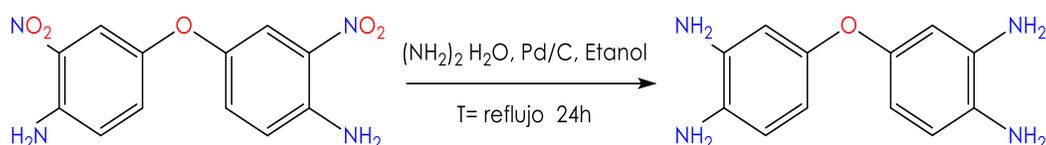


Figura 18. Reacción de síntesis para la 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter.

En la figura 18 se observa la síntesis de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter, se llevó a cabo en un matraz de 3 bocas en el cual se puso flujo de N₂ (g) y se pesaron 2.0085 g (6.92 mmol) de (OB (NO₂) AN), 0.20085 g (1.88mmol) de Pd/C y 30.1275 mL de etanol absoluto los cuales se agregaron al matraz y se puso a reflujo y con temperatura de 80 °C. Al llegar a dicha temperatura se agregaron 6.3294 mL (130.48 mmol) de hidracina gota a gota, al terminar la adición se dejó la reacción por 24 h. Después de transcurrido el tiempo de reacción se filtró el producto líquido con celite para eliminar el Pd/C, y se realizaron lavados con etanol para posteriormente concentrar el producto obtenido.

Para precipitar la TADFE se colocó el matraz con el producto en líquido en un baño de hielo y se agregó HCl lentamente hasta alcanzar un pH =1, se obtuvo un primer precipitado que se llevó a sequedad y se disolvió el producto en agua. Finalmente se agregó NaOH en disolución hasta llegar a pH=10 y se obtuvo un sólido semicristiano café como producto final (**4**), el cual se lavó con agua hasta pH neutro y se puso en estufa a 60 °C con vacío hasta masa constante, después de estar bien

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

seco el producto mantuvo sin temperatura, pero con vacío hasta su uso, con un rendimiento del 80%.

La caracterización por resonancia obtenida por **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-D₆) δ= 6.42 (d, J=8.3Hz, 2H_E), δ= 6.15 (d, J=2.7 Hz, 2H_C), δ= 5.98 (dd, J=8.3,2.7 Hz, 2H_D) δ= 4.53 (s, 4H_B), δ= 4.14 (s, 4H_A) **RMN ¹³C**(MHz, DMSO-D₆) δ=150.4, 136.86, 130.24, 115.39, 107, 105.52 ppm **IR-FT** (cm⁻¹)(N-H) 3322.26, (C=C) 1501.08, (R-O-R) 1147.28, (RHC-CHR) 801.04 **TGA** perdida en 10% de masa y punto de fusión por DSC a 149.47 °C., 283.7 °C.

Preparación de Reactivo de Eaton (RE)

Para realizar la policondensación de PBIs se preparó RE, para lo cual se requirió de una mezcla de ácido metanosulfónico (figura 20) y pentóxido de fósforo (figura 19) (10:1 p/p)

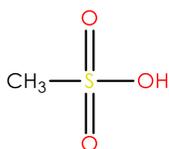


Figura 19. Estructura del pentóxido de fósforo.

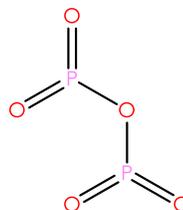


Figura 20. Estructura del ácido metanosulfónico.

Se utilizó un matraz Schlenk de 25 mL previamente seco al cual se le colocó un agitador magnético y 8.88 mL (136.95 mmol) de ácido metanosulfónico. Se puso un poco de vacío y más N₂(g), se pesaron 0.888 g (6.25 mmol) de pentóxido de fósforo y se agregaron al matraz, posteriormente se cerró el sistema y se generó un flujo suave de nitrógeno para obtener una atmosfera inerte y más vacío para dejar la reacción con agitación y a temperatura ambiente durante 24 h.

Polimerización por policondensación de la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter (TADFE)

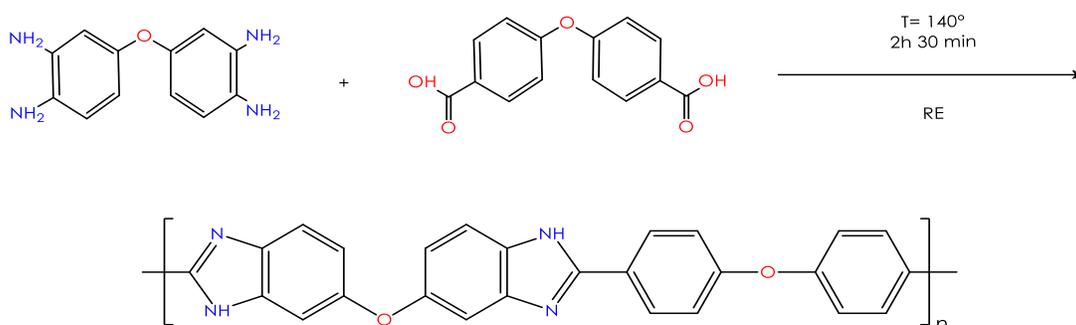


Figura 21. Síntesis del polibencimidazol

En la figura 21 se muestra la síntesis del polibencimidazol, la cual se realizó en un matraz Schlenk con agitador se colocaron 0.5 g (2.17 mmol) de TADFE y 2.17 mmol de diácido carboxílico (ácido oxibisbenzoico 0.8522g y ácido hexafluoroisopropiliden bis benzoico 0.7296 g) se agregó flujo ligero de N_2 (g) y una trampa con CaCl_2 , posteriormente se sumergió el matraz en un baño se aceite a 100°C durante 5 minutos, después se quita del baño y se sube la temperatura de este a 140°C , al llegar a esta temperatura se adicionaron 2 mL de RE y se puso la reacción en el baño de aceite nuevamente. Después de 2 h con 30 min se observó un aumento en la viscosidad, esto se detectó debido a la velocidad del agitador por lo que se procedió a precipitar el polímero en agua obteniendo un sólido café oscuro el cual se lavó con solución de NaHCO_3 hasta pH neutro. Este polímero obtenido se dejó secando en la estufa a 50°C con vacío hasta masa constante. Posteriormente se procedió a realizar la caracterización de este polímero.

Para realizar las policondensaciones se utilizó una relación de 4 mL de RE por cada mmol de tetraamina ya que, en artículos de investigación científica, se reporta que esta es la cantidad de reactivo idónea para cantidades de monómeros en cantidades estequiométricas. (J. Olvera, 2019).

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Caracterización de 4,4'-oxibis(diacetanilida) (OBDA)

La síntesis de OBDA se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 6.2. La reacción de acetilación para la protección del grupo amino es una sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo la propia amina ya que el par electrónico libre situado sobre el átomo de nitrógeno de las aminas, que es el responsable de la nucleofilicidad y de la basicidad de estas. Dicha reacción se llevó a cabo con anhídrido acético en ácido acético ya que requiere de un medio ácido para facilitar la protonación. El mecanismo de la reacción de acetilación consiste en una primera etapa del ataque nucleofílico de la amina al carbono del carbonilo del anhídrido acético, gracias a la polarización que sufre dicho grupo, formando el intermediario tetraédrico. Posteriormente se reestablece el doble enlace carbono-oxígeno y se elimina el anión acetato como grupo saliente que actúa como base sustrayendo un protón de la amida protonada, generando de esta manera la amida producto de reacción. (Figura 22)

En esta reacción se obtuvo un rendimiento de 96%. El punto de fusión determinado por análisis térmico DSC fue de 230.71 °C y también se determinó mediante este análisis una pureza de 98% que podemos observar en la figura 23.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

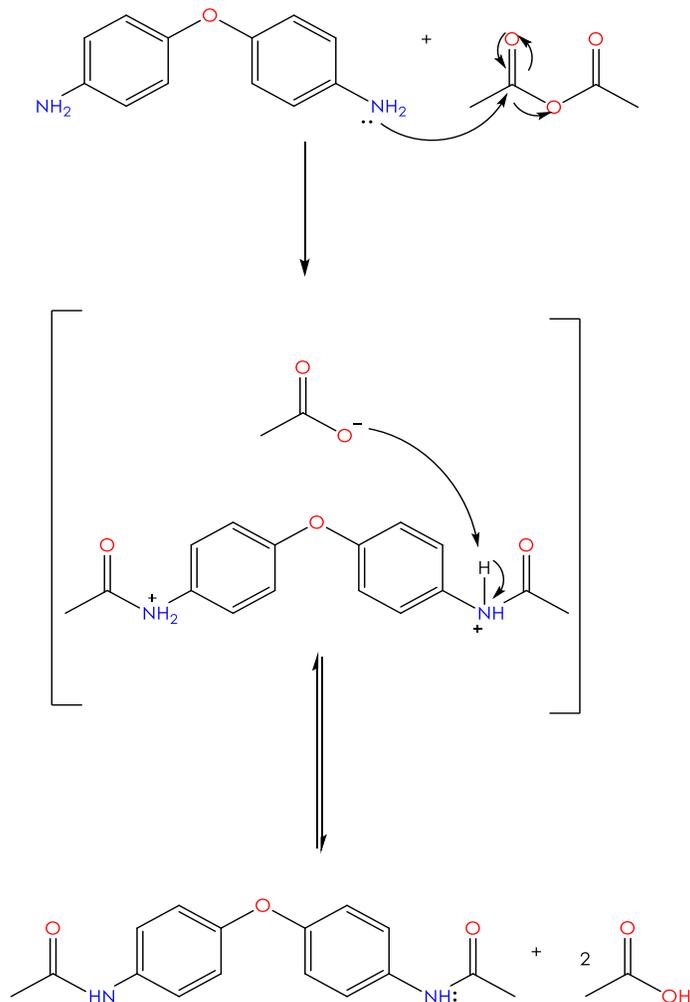


Figura 22. Mecanismo la reacción de síntesis para la obtención de la 4,4'-oxibis(diacetanilida)

En el análisis de resonancia magnética nuclear de protón (Fig. 24) se confirma la estructura de **OBDA**; Su análisis espectral es el siguiente: **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm)= 9.92 (s, 2H_B), δ = 7.59-7.53 (m, 4H_E), δ = 6.96-6.89 (m, 4H_C), δ = 2.03 (s, 6H_A). **RMN ^{13}C** (104 MHz, DMSO- d_6) δ =168.42,152.38, 135.28, 121.08, 119.08, 24.31 (Fig. 25) **IR-FT** (N-H) 3279.17, (C=O) 1655.30, (C=C) 1501.08, (R-O-R) 1100.79, (RHC-CHR) 820.70. **TGA** Perdida de 10% a 343.01 °C (Fig 27).

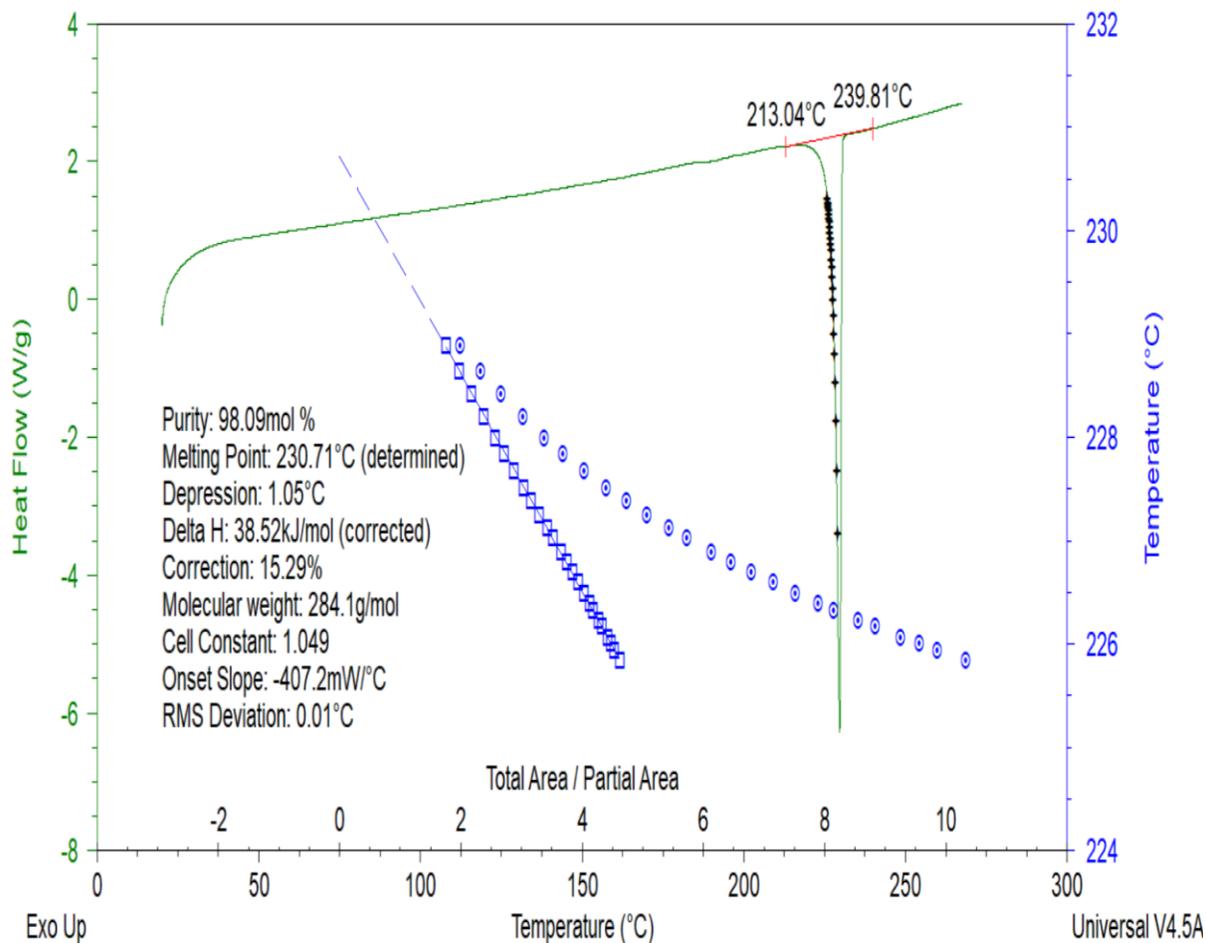


Figura 23. Termograma DSC mostrando la pureza y punto de fusión de la 4,4'-oxibis(diacetanilida) sintetizada.

El termograma del DSC nos indica una pérdida de peso con respecto a la temperatura en la figura 23 se observa el pico máximo delgado con una anchura baja, y linealidad lo que nos indica que no hay presencia de disolvente o impurezas, reportándonos una pureza del 98.0% en el compuesto obtenido y un punto de fusión de 230.7 °C.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

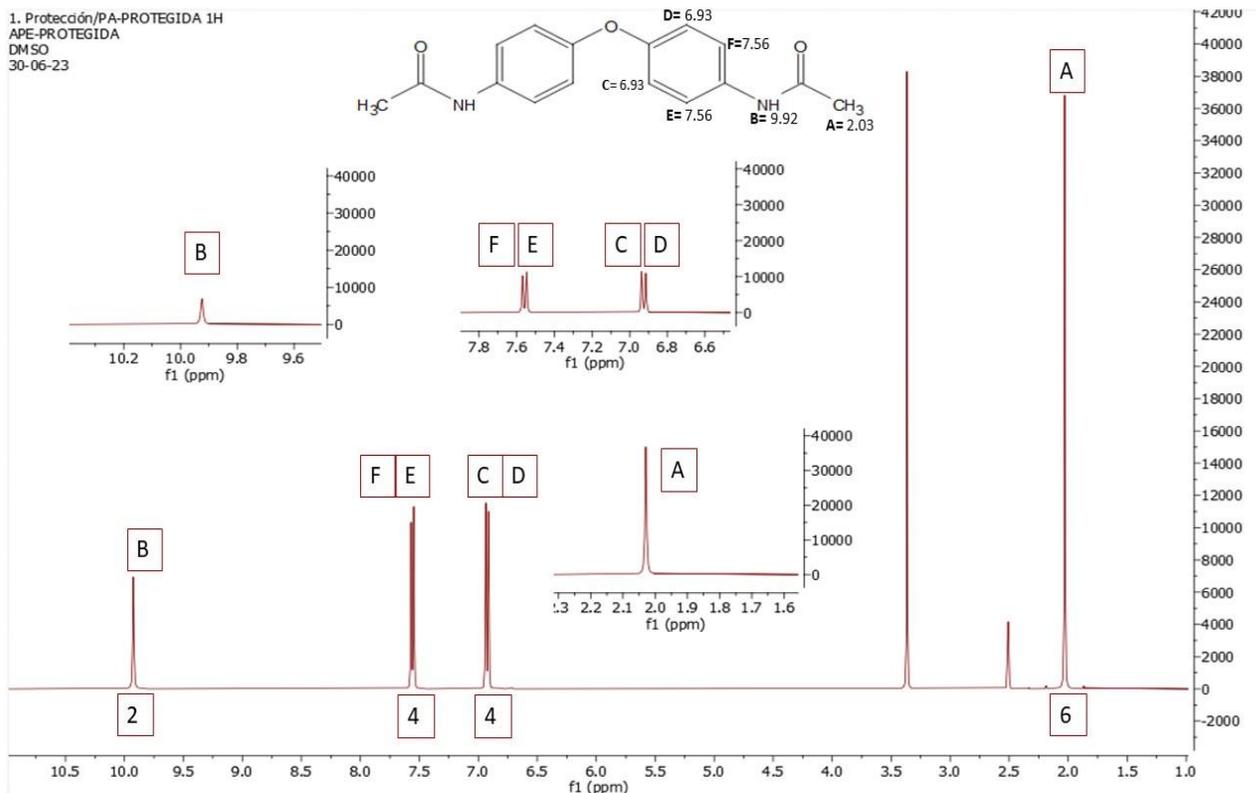


Figura 24. Espectro de RMN ^1H de la 4,4'-oxibis(diacetanilida) en DMSO_6 .

En la figura 24 de RMN ^1H de OBDA observamos la señal de 2.03 ppm que corresponde al singulete de los $-\text{CH}_3$ terminales de la estructura la cual al ser simétrica integra para los 6 hidrogenos, así mismo la señal de 6.93 ppm y 7.56 ppm ambos dobletes que corresponden a los hidrogenos de los fenilo que integran para 4 hidrogenos cada señal finalmente encontramos la señal de 9.92 ppm un singulete que es la señal del hidrogeno de la acetamida, además de que no se puede observar la señal de NH_2 de la aminadesprotegida.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

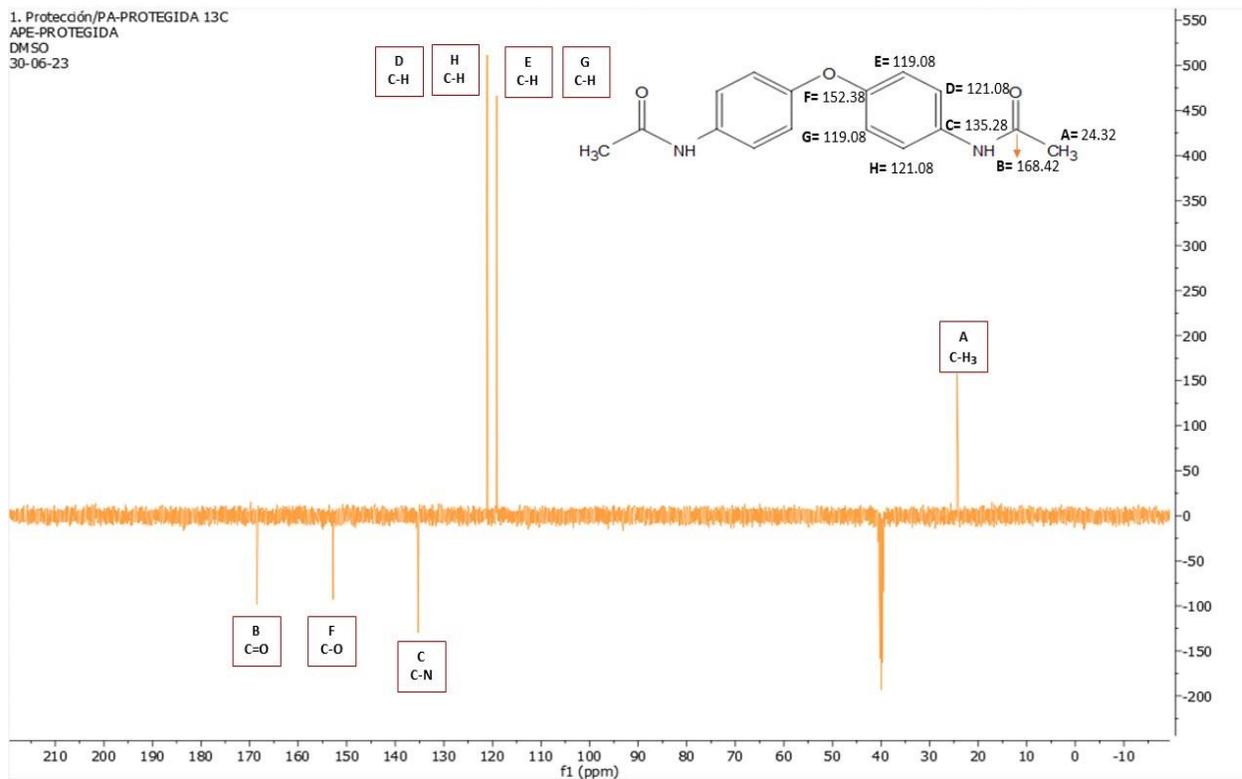


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C de la 4,4'-oxibis(diacetanilida) en DMSO_6 .

En el espectro de RMN ^{13}C de la figura 25 observamos en 24.32 ppm la señal del C-H₃ correspondiente al último carbono de la estructura de OBDA, posteriormente las señales 119.08 ppm y 121.08 ppm corresponden al enlace C-H de los fenilos, la señal de 135.28 ppm corresponde al enlace C-N correspondiente al enlace de la amina, la señal de 152.38 ppm corresponde al enlace C-O y finalmente la señal de 168.42 ppm corresponde al enlace C=O de la acetamida.

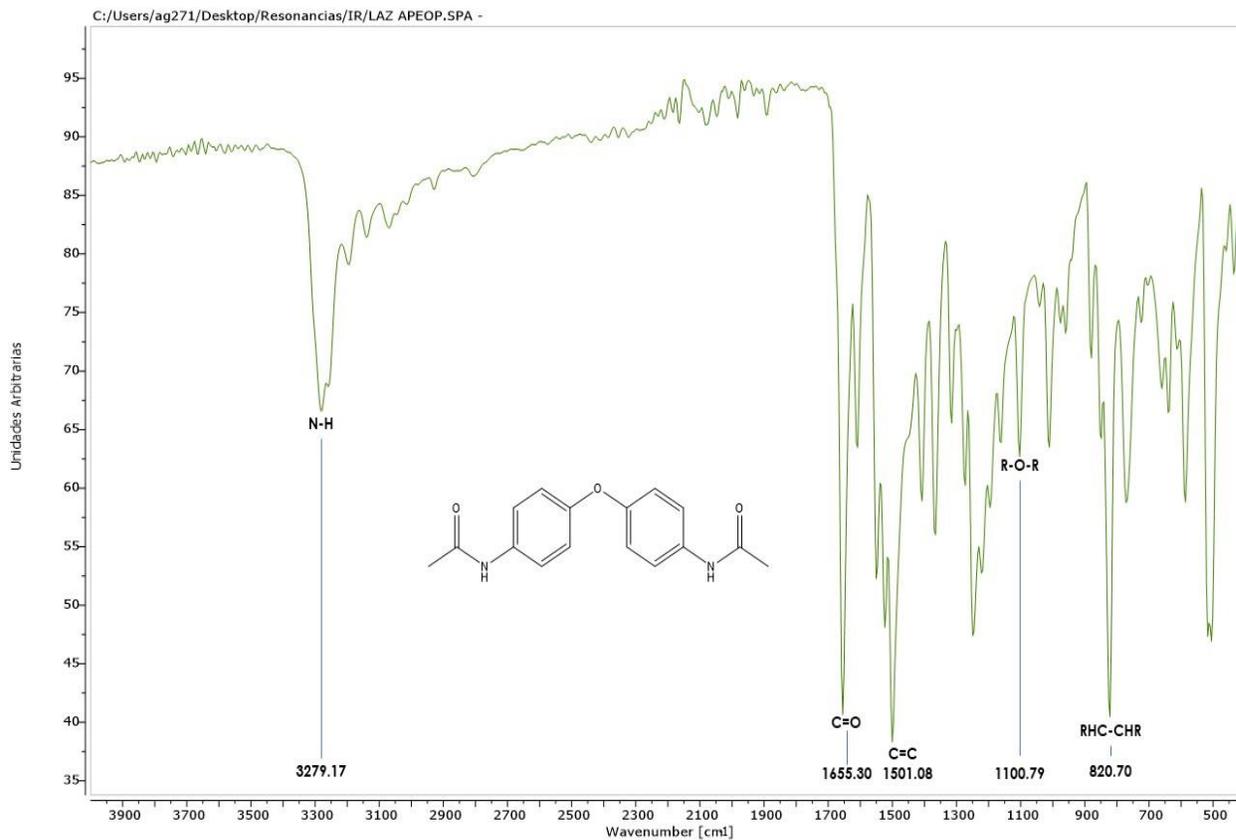


Figura 26. Espectro IR-FT de la 4,4'-oxibis(diacetanilida) sintetizada.

La señales de espectro IR-FT de la figura 26 corresponden a la señal de N-H de amina en 3279.17 cm⁻¹, la señal de C=O de la acetamida se observa en 1655.30 cm⁻¹, la señal siguiente corresponde al enlace C=C del fenilo en 1501.08 cm⁻¹, seguida de la señal correspondiente al enlace R-O-R en 1100.79 cm⁻¹, finalmente la señal en 820.70 cm⁻¹ corresponde a la confirmación de bandas secundarias del compuesto aromático trisustituido.

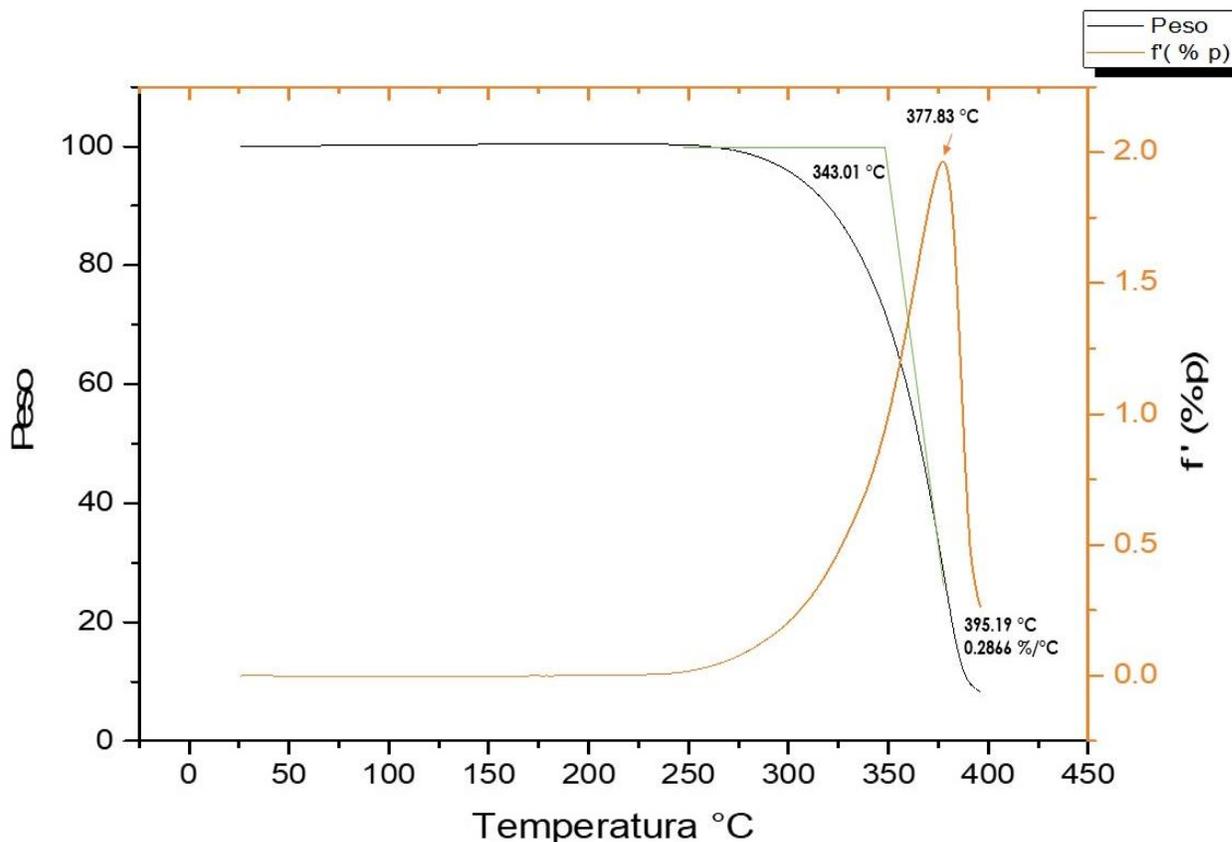


Figura 27. Termograma TGA mostrando la temperatura de la pérdida en masa del 10% de la 4,4'-oxibis(diacetanilida) sintetizada.

En el termograma de TGA de la figura 27 se muestra la pérdida de peso con respecto a la temperatura en atmósfera inerte, se puede observar que la acetamida empieza a descomponerse en 250 °C con un punto máximo de descomposición en 377.8°C, el 10% de pérdida de peso se da a la temperatura de 310 °C siendo esto factible para su uso en condiciones de atmósfera controlada por debajo de los 250 °C.

Al confirmar que las caracterizaciones anteriores pertenecen a la obtención de OBDA se procedió a realizar la reacción de nitración para la síntesis de (OB(NO₂) DA).

Caracterización de 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida) (OB(NO₂) DA)

La síntesis del producto (OB(NO₂) DA) se realizó de acuerdo con la descripción del procedimiento de la sección 6.3. En la figura 28 se observa el mecanismo para su

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

obtención mediante una síntesis de sustitución electrofílica para adicionar el grupo $-\text{NO}_2$ en posición orto de la acetamida sustituyendo un átomo de hidrogeno por el grupo nitro (NO_2) debido a que el ácido nítrico fumante contiene de 1 a 2% de agua lo que ayuda a la formación del ion nitronio sin necesidad de tener algún otro disolvente en el medio, el ion nitronio es un electrófilo muy fuerte el cual es atacado al nitrógeno por el fenilo lo que provoca la adición del electrófilo al fenilo en posición orto debido a que se encuentra el grupo carbonilo en posición meta y da una mejor orientación lo que genera un carbocatión en la posición vecina, este carbocatión es positivo, y los electrones π del benceno forman un enlace σ con el ion nitronio para crear el complejo sigma, un intermediario cargado estabilizado por resonancia para finalmente desprotonarlo y formar nuevamente el anillo aromático.

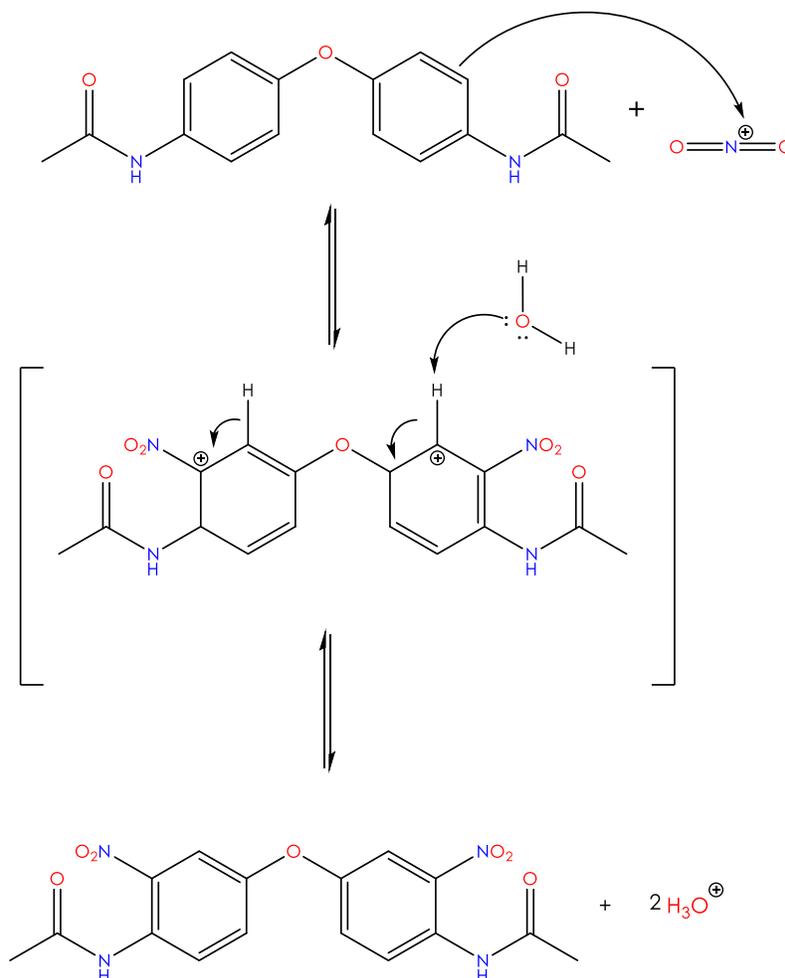


Figura 28. Mecanismo de síntesis de reacción para la obtención de la 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida) ($\text{OB}(\text{NO}_2)$ DA).

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

En esta reacción de nitración se obtuvo un rendimiento de 93%. El intervalo de punto de fusión obtenido mediante DSC fue de 212.87 °C con una pureza de 92%.

La caracterización por resonancia obtenida por **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm)= 10.27 (s, J=2.9 Hz, 2H_B), δ= 7.74-7.57 (d, 4H_C), δ= 7.48 (d, J= 8.9, 4.6 Hz, 2H_E) δ= 2.06 (s, J= 3.4 Hz, 6H_A) **RMN ¹³C**(104 MHz, DMSO-D₆) δ= 168.63, 153.5, 142.21, 124.4, 122.2, 121.7, 113.3, 23.66, **IR-FT** (cm⁻¹)(N-H) 3259.89, (C=O) 1655.30, (C=C) 1501.08, (RN=O₂) 1362.74, (RHC-CHR) 820.70, **TGA** Perdida de 10% a 326.31 °C.

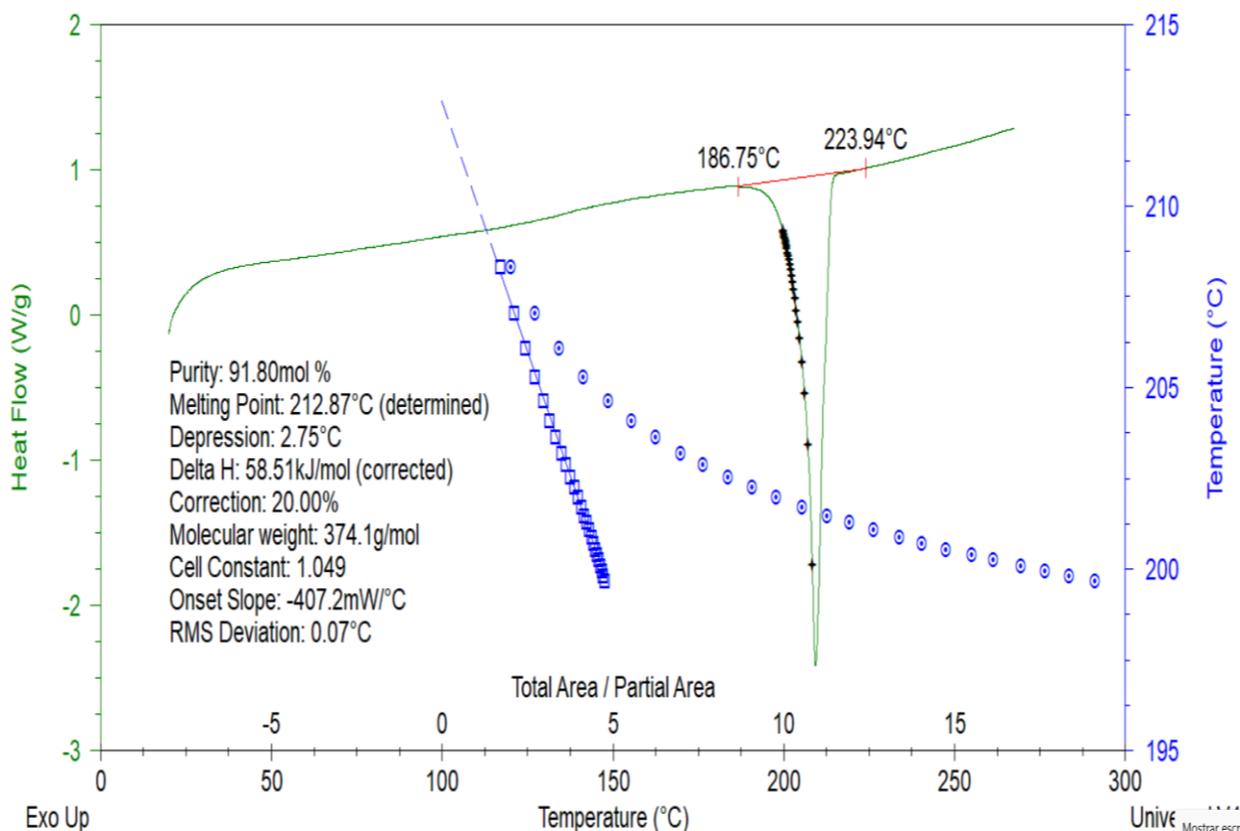


Figura 29. Termograma DSC demostrando la pureza y punto de fusión de la 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida).

El en termograma de DSC de la figura 29 observamos una linealidad constante, con una ligera curvatura que nos puede indicar presencia de disolvente o impureza, la anchura del pico es ligeramente amplia y alargado lo que nos da una pureza de 91.8% con un punto de fusión de 212.8 °C.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

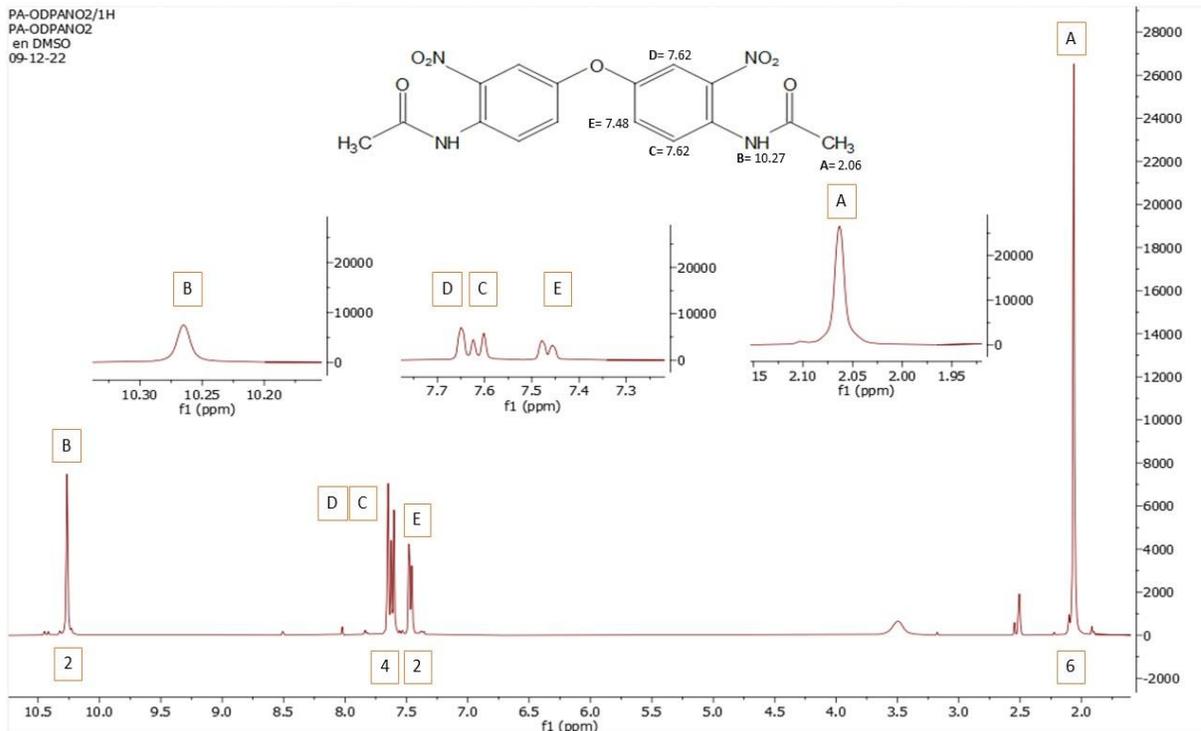


Figura 30. Espectro RMN ^1H de la 4,4'-oxybis(2-nitro-acetanilida) en DMSO_6 .

En la figura 30 se observa el espectro de RMN ^1H de (OB(NO₂)) DA) observamos en el desplazamiento de 10.27 ppm un singulete que integra para 2 protones correspondiente a la señal de los hidrógenos de la amina, seguido de la señal correspondiente a las señales entre 7.74-7.57 ppm un multiplete que integra a 4 hidrógenos, la señal de 7.48 ppm es un doblete que integra para 2 hidrógenos y finalmente el desplazamiento de 2.06 es un singulete que integra para 6 hidrógeno, en la resonancia podemos ver que ya no se observa el sistema AB que anteriormente se ve debido a los espines acoplados de la acetamida si no que queda un doble de dobles y aparece el singulete en la señal de 7.62 ppm aproximadamente que es de los hidrógenos más próximos al nitro.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

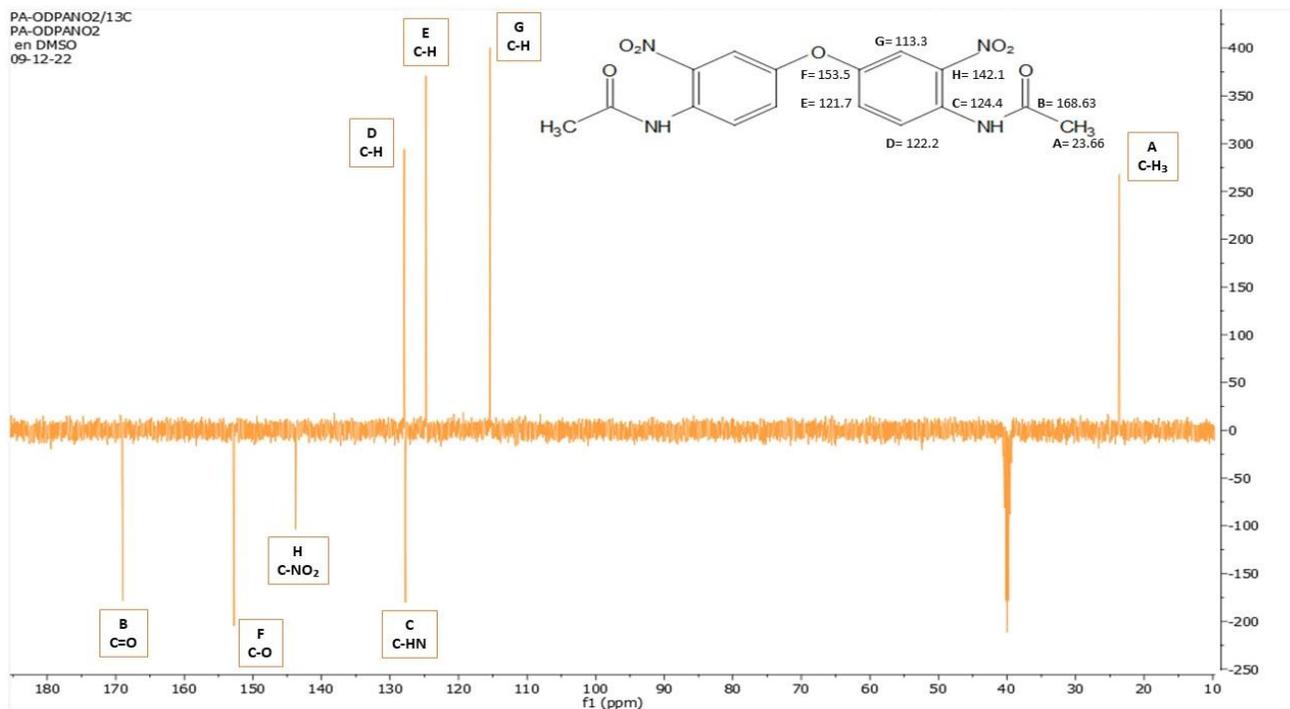


Figura 31. Espectro RMN ¹³C de la 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida) en DMSO₆.

En la figura 31 se observa el RMN ¹³C de (OB(NO₂)) DA) en donde el desplazamiento de 168.63 ppm corresponde a la señal de C=O de la acetamida, 153.5 ppm corresponde a la señal C-O de la unión entre los fenilos, la señal 142.21 ppm es correspondiente con la señal C-N del ion nitro, la señal de 124.4 ppm corresponde C-H de la amina de, en 122.2 ppm , 121.7 ppm y en 113.3 ppm están las señales C-H de los aromáticos de la estructura finalmente en 23.66 ppm tenemos la señal de C-H correspondiente al CH₃ de los metilos.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

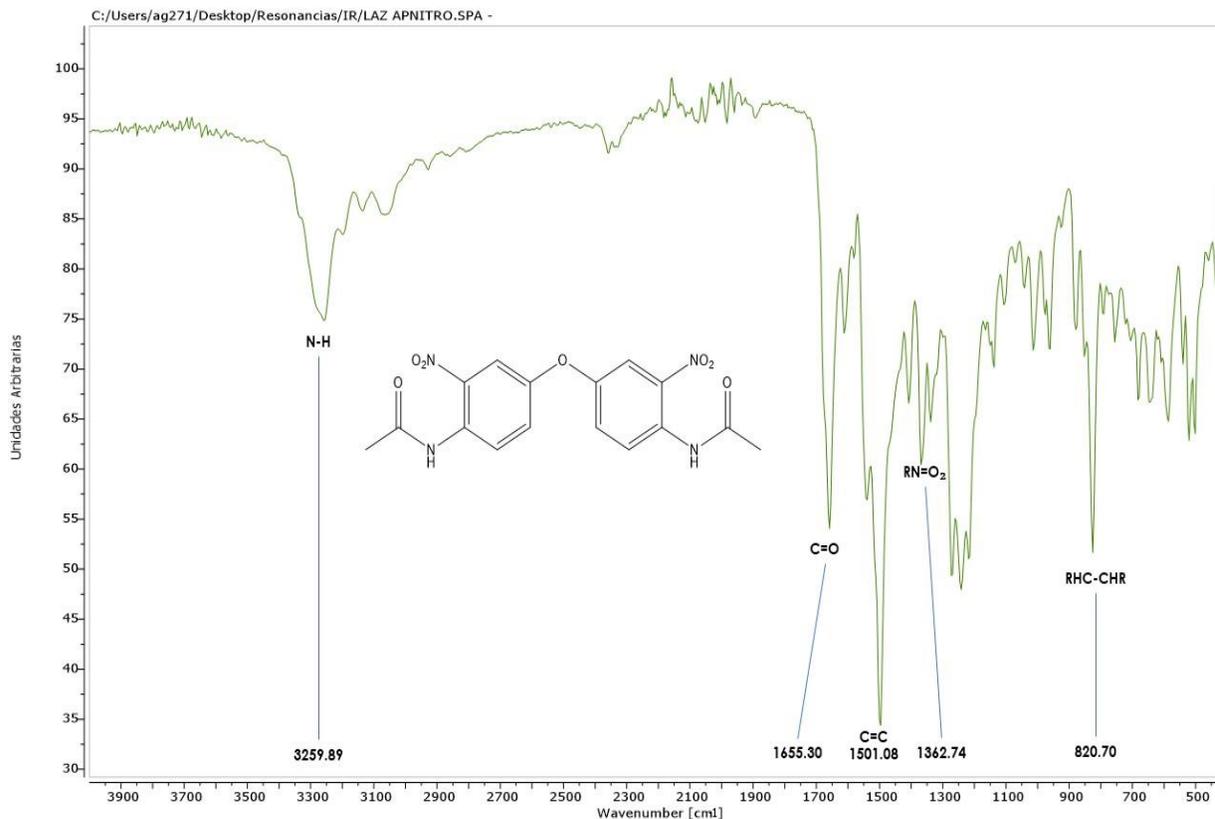


Figura 32. Espectro IR-FT de la 4,4'-oxybis(2-nitro-acetanilida).

Se observa en la figura 32 el IR-FT la señal de N-H se observa en 3259.89 cm⁻¹ correspondiente a la amina, la señal de C=O en 1655.30 cm⁻¹ correspondiente a la acetamida, la señal C=C en 1501.08 cm⁻¹ corresponde a doble enlace del fenilo, la confirma de la señal para el nitro RN=O₂ simétrico se observa en 1362.74 cm⁻¹, mientras que en 820.70 cm⁻¹ observamos que la señal corresponde a la confirmación de las bandas secundarias del compuesto aromático.

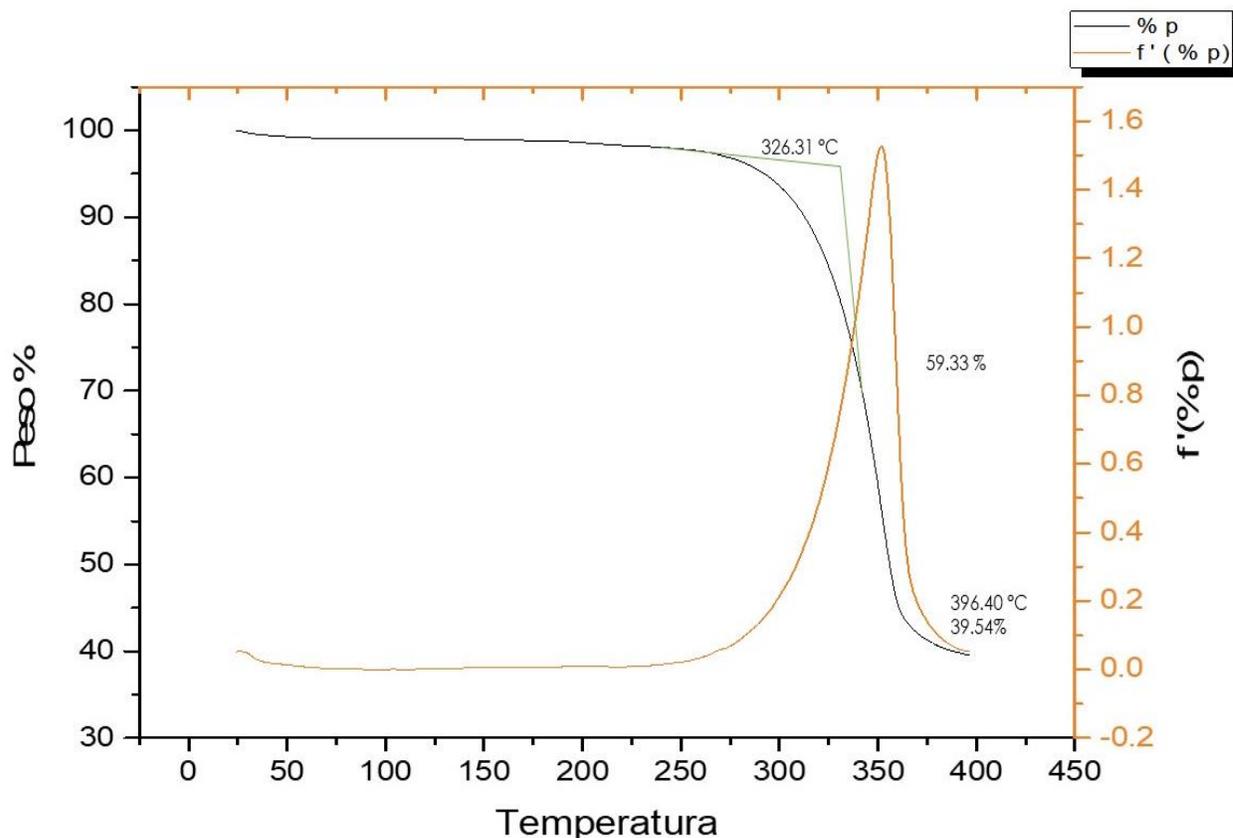


Figura 33. Termograma TGA mostrando la temperatura de la pérdida del 10% en masa de la 4,4'-oxibis(2-nitro-acetanilida).

En el termograma TGA de la figura 33 se observa la pérdida de peso con respecto a la temperatura en atmosfera inerte, la acetanilida empieza a descomponerse en 225 °C con un punto máximo de descomposición en 396.4 °C, el 10% de pérdida de peso se da a la temperatura de 326.3 °C siendo esto factible para su uso en condiciones de atmosfera controlada por debajo de los 225 °C.

Al tener caracterizado este compuesto podemos continuar con su uso para realizar la desprotección de este.

Caracterización de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina) (OB (NO₂) AN)

La reacción de desprotección realizada se describe en el procedimiento de la sección 6.4, en la figura 34 se describe su mecanismo de reacción mediante una hidrolisis básica en donde los pares de electrones del oxígeno del donde el ion

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

hidróxido atacan al carbono de la acetamida y se adiciona al grupo carbonilo para formar un intermediario tetraédrico, para que posteriormente el ion alcóxido salga generado el enlace doble C=O, dejando al ion amino con carga negativa para ser atraído con el protón libre de la acetamida en una transferencia de protón rápida exotérmica impulsa la reacción para completarse.

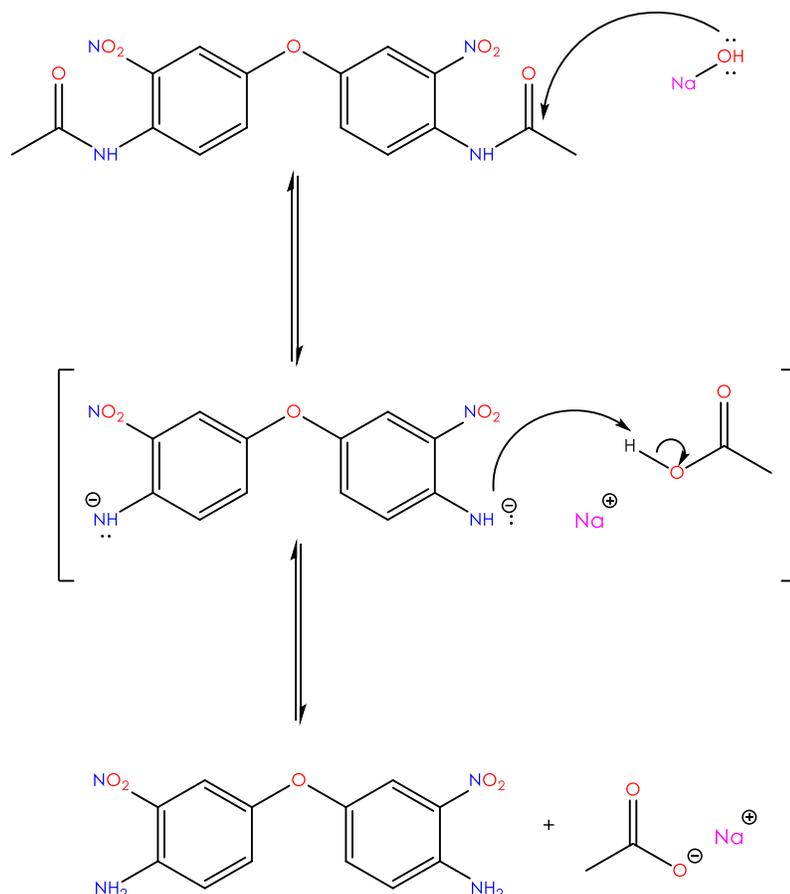


Figura 34. Mecanismo de síntesis de reacción para la obtención de la 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina).

En esta reacción se obtuvo un rendimiento del 50%. El punto de fusión determinado por análisis térmico DSC fue de 179 °C y también se determinó mediante este análisis una pureza de 96% que podemos observar en la figura 35.

La caracterización por resonancia obtenida por **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ=(ppm) 7.49-7.45 (m, 3H_B), δ= 7.44-7.40 (m, 3H_A), δ= 7.33-7.26 (m, 2H_C) δ= 7.14-7.05 (m, 2H_D) **RMN ¹³C**(104 MHz, DMSO-D₆) δ=146.35, 143.83, 129.25, 129.61, 121.62, 113.21ppm **IR-FT** (cm⁻¹)(N-H) 3483.28, (C=C) 1501.08, (RN=O₂) 1501.08,

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

(RN=O₂) 1366.14, (R-O-R) 1143.88, (RHC-CHR) 816.16, **TGA** Pérdida de 10% a 291.68 °C.

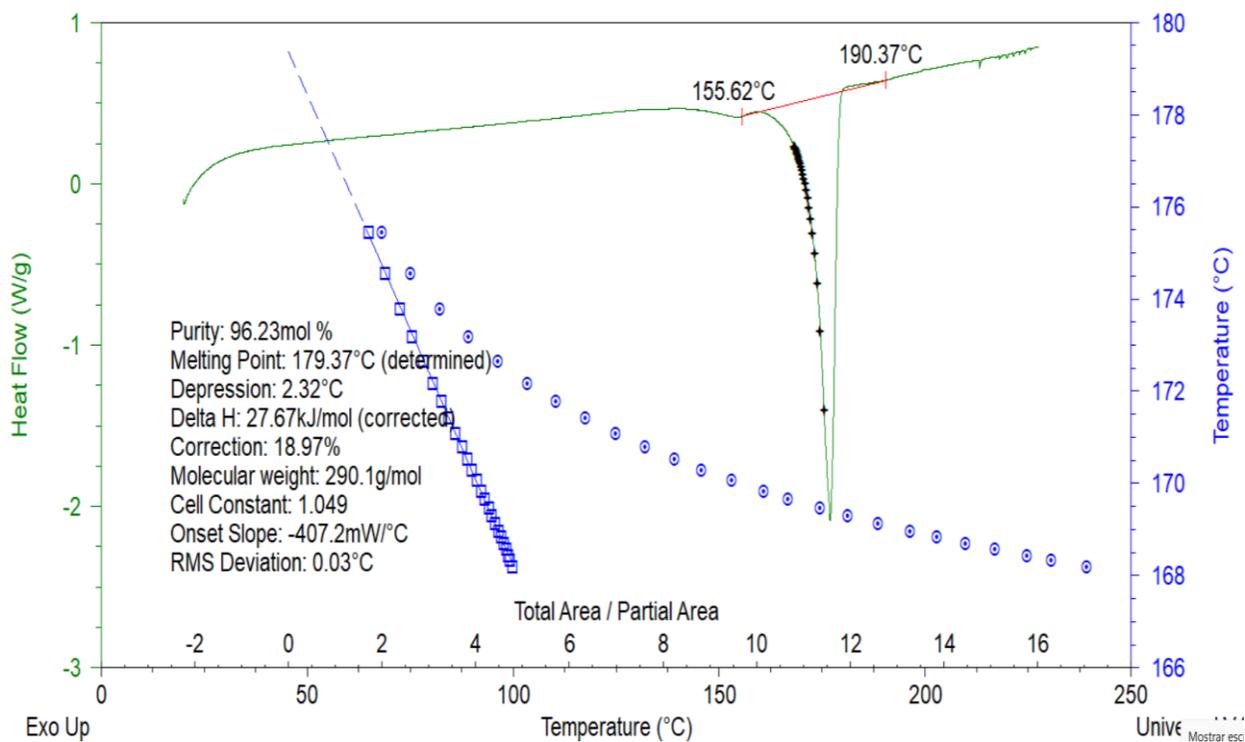


Figura 35. Termograma DSC mostrando pureza y punto de fusión de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina).

El termograma de DSC de la figura 35 nos muestra una linealidad con una ligera curvatura que nos puede indicar disolvente o impureza, el pico que se muestra en el termograma esta ligeramente ancho lo que indica que el compuesto tiene una pureza del 96.2% y punto de fusión de 179.3 °C.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

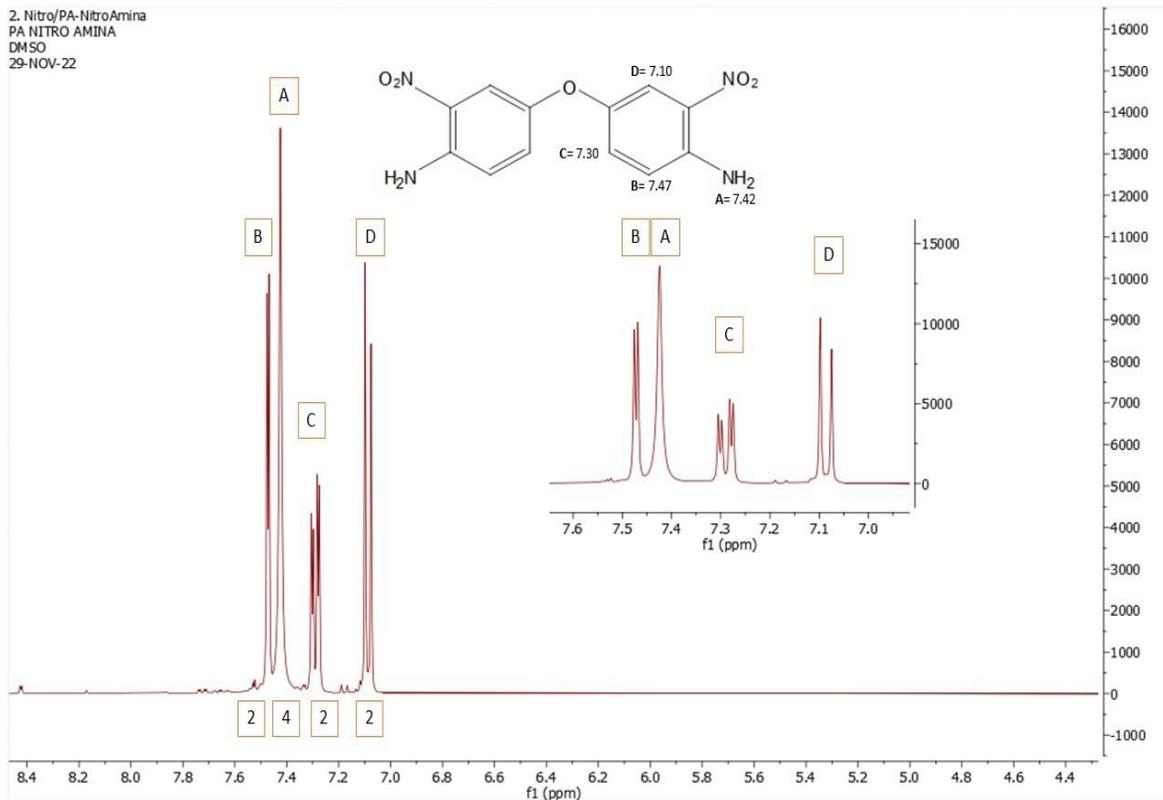


Figura 36. Espectro RMN ¹H de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina) en DMSO₆.

Las señales de la resonancia obtenida por RMN ¹H (400 MHz, DMSO-D₆) que se observan en la figura 36 para el desplazamiento en 7.49-7.45 ppm un doblete que integra para 2 hidrógenos, en el desplazamiento 7.44-7.40 ppm un multiplete que integra para 4 hidrógenos, en 7.33-7.26 ppm el multiplete integra para 2 hidrógenos mientras que en 7.14-7.05 ppm un doblete que integra para 2 hidrógenos.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

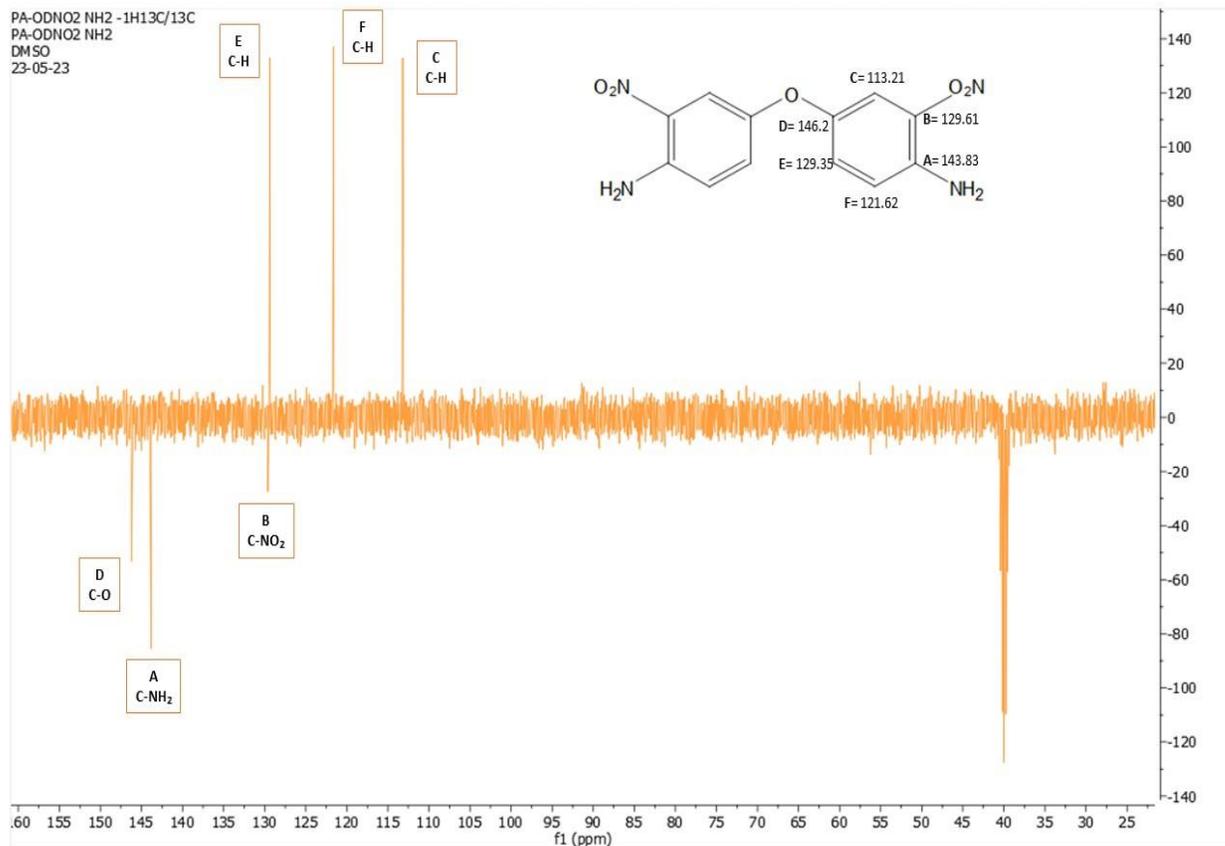


Figura 37. Espectros de RMN ¹³C de la 4,4'-oxybis(2-nitro-anilina) en DMSO₆.

En la figura 37 observamos la resonancia de carbono RMN ¹³C (MHz, DMSO-D₆) con desplazamientos en 146.35 ppm correspondientes al enlace C-O, en 143.83 ppm se encuentra el enlace C-NH₂, 129.35 ppm se encuentra la señal de C-NO₂ correspondiente al nitro del compuesto, 129.35, 121.62, 113.21 ppm se observa las señales de C-H correspondientes a los aromáticos de la estructura.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

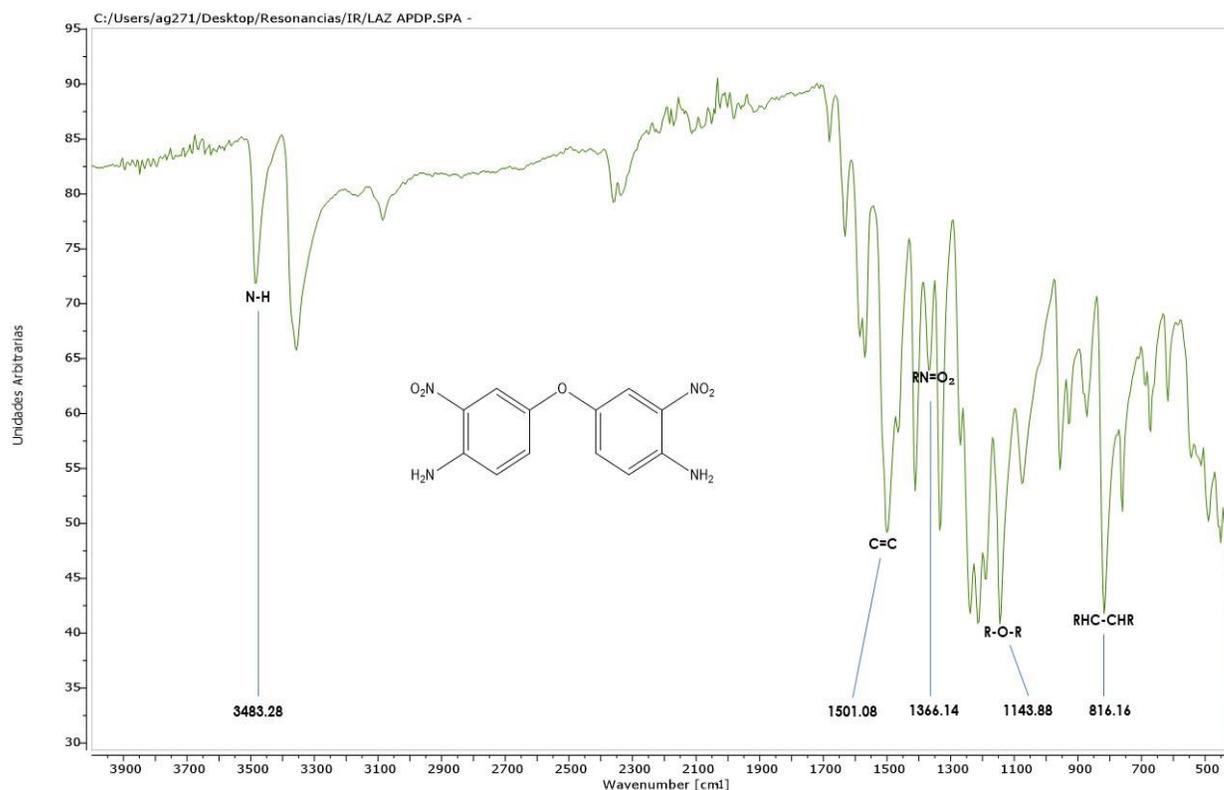


Figura 38. Espectro IR-FT de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina).

En la figura 38 se representa el IR-FT (cm⁻¹) donde observamos señales de estiramientos en 3483.28 cm⁻¹ correspondiente a la unión N-H perteneciente a la amina en el compuesto, posteriormente en (C=C) 1501.08 cm⁻¹ encontramos, (RN=O₂) 1501.08, (RN=O₂) 1366.14, (R-O-R) 1143.88, (RHC-CHR) 816.16.

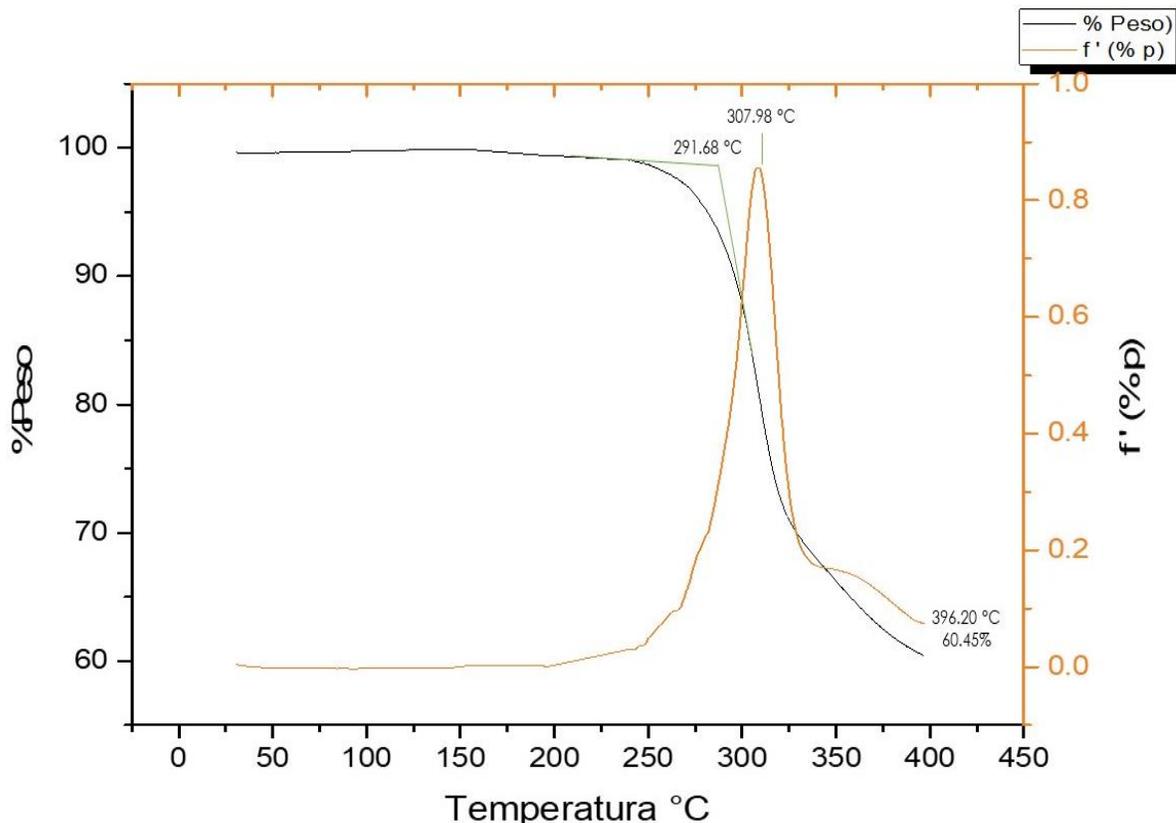


Figura 39. Termograma TGA que muestra la temperatura de pérdida del 10% en masa de 4,4'-oxibis(2-nitro-anilina).

En la figura 39 del termograma de TGA se muestra una pérdida en peso con respecto a la temperatura en atmosfera inerte, se puede observar al nitro que empieza a descomponerse a 200 °C con un punto máximo de descomposición en 307.9 °C, el 10% de pérdida de peso se da a la temperatura de 291.6 °C siendo viable su uso en condiciones de atmosfera controlada por debajo de los 200 °C.

Gracias a estos resultados tan favorables, se puede continuar con la reacción de reducción para obtener la tetraamina.

Caracterización de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter (TADFE)

La síntesis de la reacción para la obtención de la tetraamina se describe en el procedimiento de la sección 6.6. En este mecanismo de la figura 40 la densidad electrónica en el doble enlace del sistema resonante del grupo nitro ayuda para que

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

se lleve a cabo la coordinación con el complejo de Pd activado y de esta manera se generar la transferencia de hidrógeno en el primer paso de la inserción reductiva.

Al tener grupos electro-atractores en el sistema aromático, la densidad electrónica requerida se ve mermada, por lo tanto, la primera inserción de hidrogeno no se lleva a cabo con facilidad, lo que muestra una escasa conversión con la consecuente disminución en el rendimiento del producto reducido.

En esta reacción se obtuvo una pureza del 92.68% con punto de fusión de 149.47 °C, datos obtenidos por DSC. La caracterización de **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm)= 6.42 (d, J=8.3Hz, 2H_E), δ= 6.15 (d, J=2.7 Hz, 2H_C), δ= 5.98 (dd, J=8.3,2.7 Hz, 2H_D) δ= 4.53 (s, 4H_B), δ= 4.14 (s, 4H_A) **RMN ¹³C**(104 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm)=150.4, 136.86, 130.24, 115.39, 107, 105.52 **IR-FT** (cm⁻¹)(N-H) 3322.26, (C=C) 1501.08, (R-O-R) 1147.28, (RHC-CHR) 801.04.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

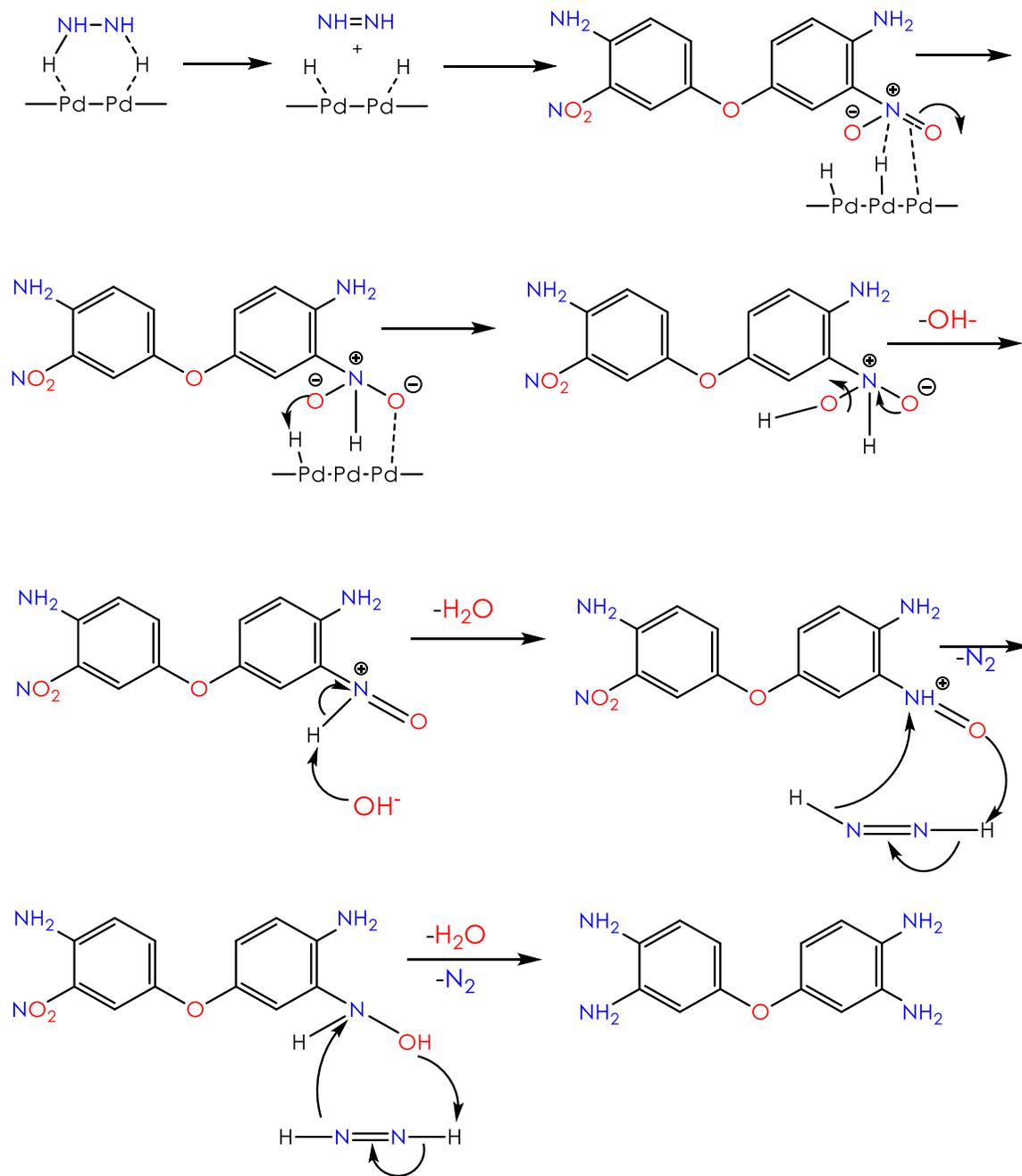


Figura 40. Mecanismo de síntesis de reacción para la obtención de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter.

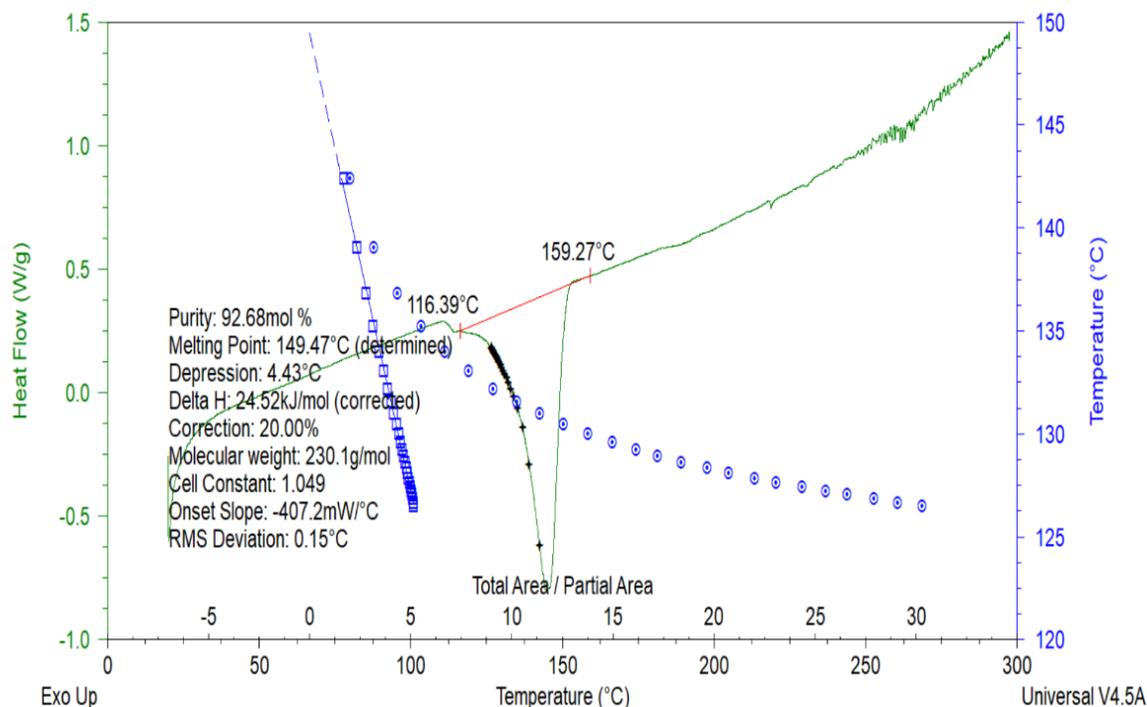


Figura 41. Termograma DSC mostrando la pureza y punto de fusión de la 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter.

En el termograma DSC de la figura 41 no se observa tan lineal lo que nos indica que hay disolvente o alguna impureza en la muestra, la anchura de pico es bastante y el alargamiento también es amplio esto se ve reflejado en la pureza que nos indica el 92.6% más baja respecto a los compuestos obtenidos anteriormente, en este termograma también podemos observar un punto de fusión 149.4 °C.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

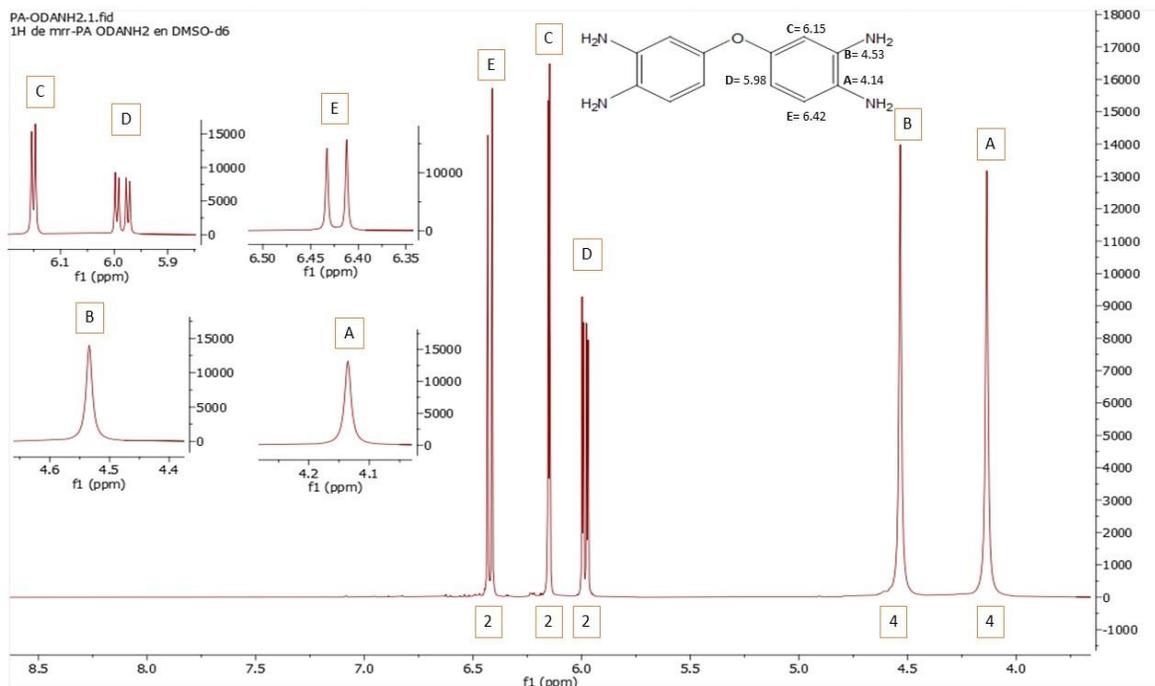


Figura 42. Espectro RMN ^1H de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter en DMSO_6 .

En la caracterización por resonancia obtenida por RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D_6) en la figura 42, podemos observar el desplazamiento de 6.42 ppm se observa un doblete que integra para 2 hidrógenos, en el desplazamiento de 6.15 ppm el doblete se observa para la integración de 2 hidrógenos, finalmente el desplazamiento 5.98 ppm un doblete que integra para 2 hidrógenos termina con la parte aromática del compuesto, las señales correspondientes a 4.53 ppm un singulete para 4 hidrógenos y 4.14 ppm un singulete también para 4 hidrógenos, corresponden a los hidrógenos de la tetraamina.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

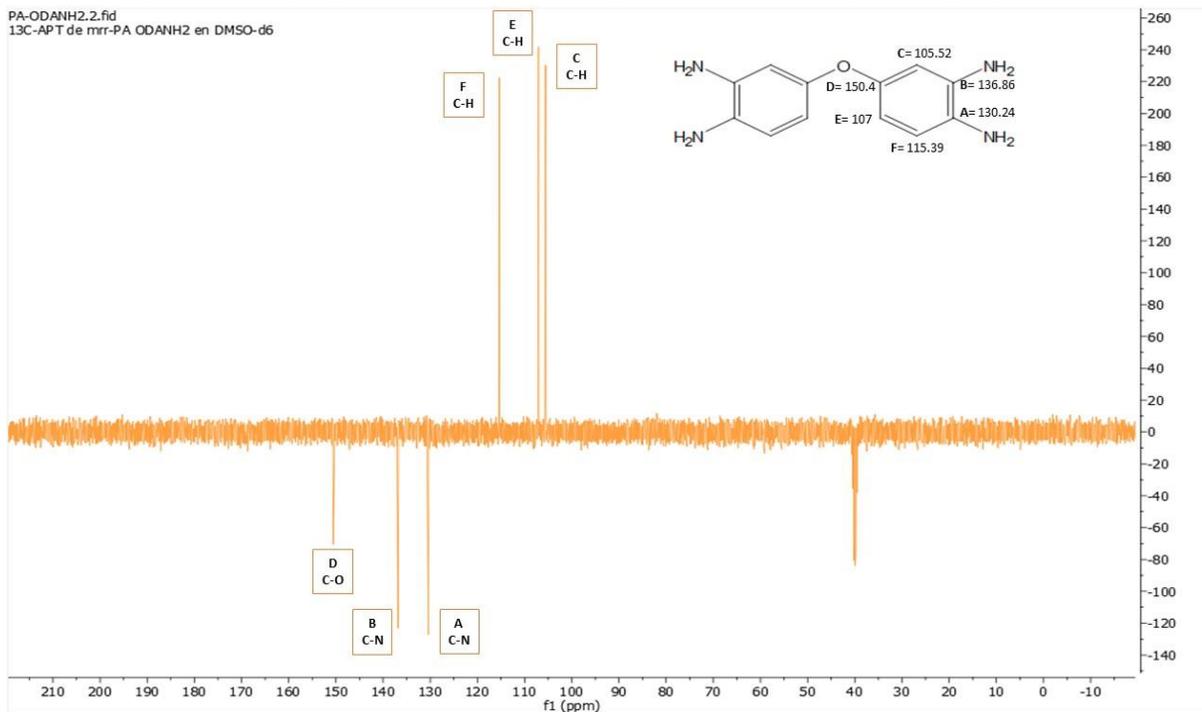


Figura 43. Espectro RMN ^{13}C de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter en DMSO_6 .

En la resonancia de la figura 43 de RMN ^{13}C (104 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) se observa un desplazamiento de 150.4 ppm correspondiente al enlace C-O, en 136.86 ppm se observa el enlace C-N, así mismo en 130.24 ppm se observa también una señal de C-N ambas corresponden a la señal de la amina, en 115.39 ppm la señal de C-H, 107 ppm y 105.52 ppm corresponden a las señales de C-H de los aromáticos de la estructura.

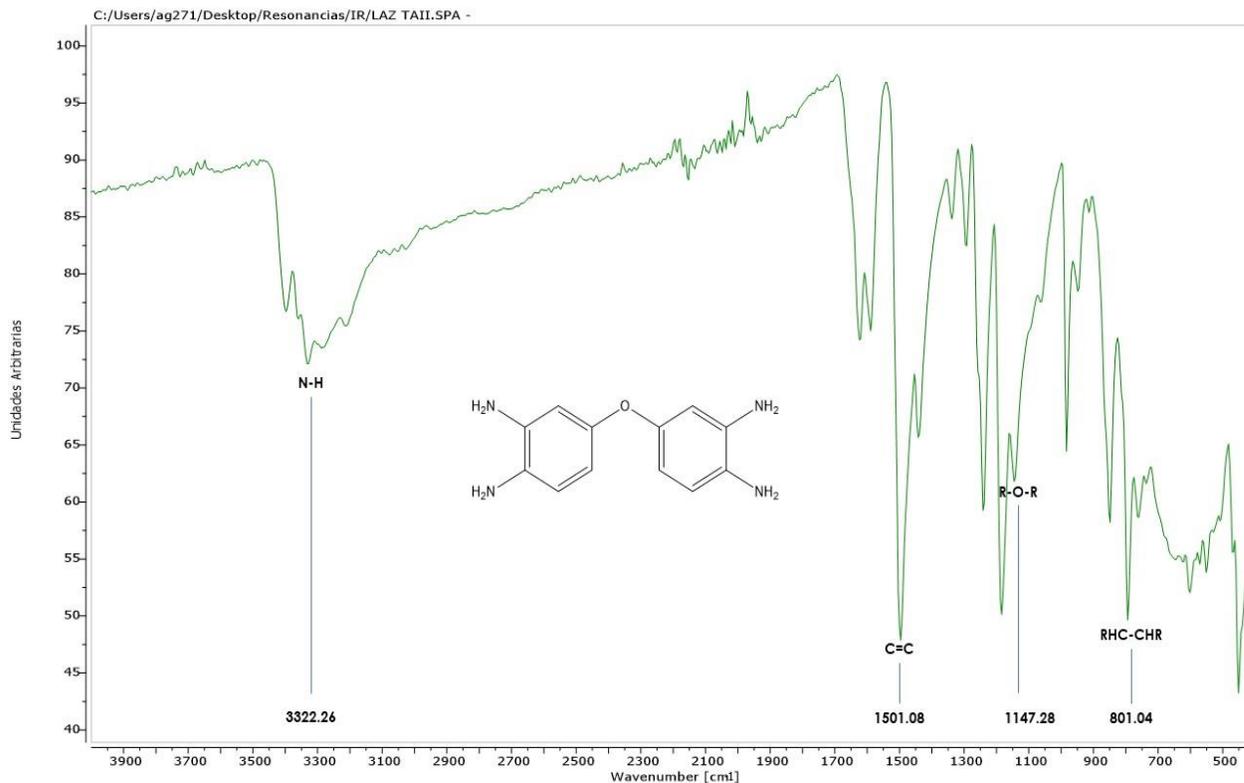


Figura 44. Espectro IR de 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter.

En la figura 44 se observa el espectro de IR-FT donde en 322.26 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la amina N-H, en 1501.08 cm^{-1} se observa la señal de C=C correspondiente a la señal del fenilo, en 1147.28 cm^{-1} se observa la señal R-O-R de la unión de los anillos aromáticos, finalmente en 801.04 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la confirmación de las bandas secundarias del compuesto aromático.

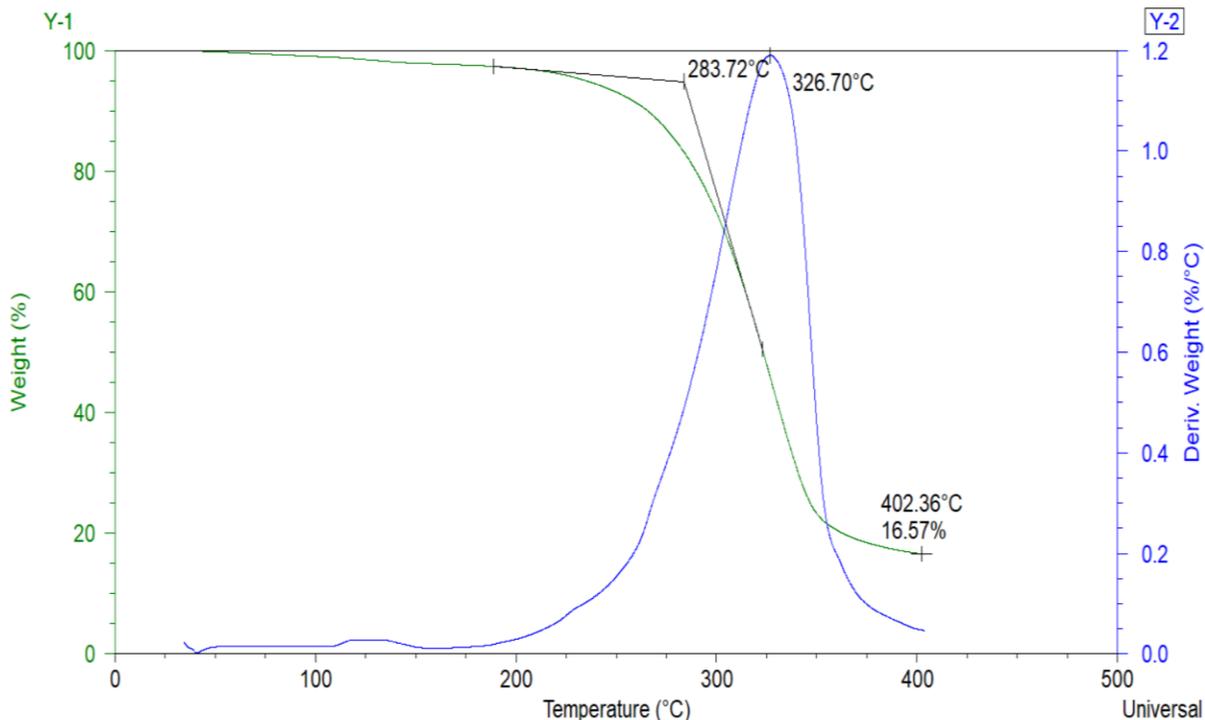


Figura 45. Termograma TGA mostrando la temperatura de perdida del 10% en masa de la 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter.

En la figura 45 del termograma TGA de la tetraamina se observa una perdida de peso con respecto a la temperatura en atmosfera inerte, se observa a la tetraamina en descomposición a partir de 190 °C con un punto maximo de descomposición en 326.7 °C, la perdida de masa al 10% esta en 280 °C lo cual nos indica que es viable usar la tetraamina en polimerización a una temperatura máxima de 190 °C con atmosfera inerte.

Caracterización del polímero PBI

En la figura 46 se observa la propuesta del mecanismo de reacción para la obtención de polibencimidazoles, que es la policondensación de tetraaminas aromáticas con ácidos dicarboxílicos. Cuando la reacción alcanza temperaturas (150 a 180 °C) empieza a favorecerse el ataque nucleofílico de las aminas presentes en la tetraamina con los grupos carbonilos propios de los ácidos y, por medio de una reestructuración electrónica se da lugar a la ciclación y eliminación de una molécula de agua que al encontrarse en temperaturas mayores a su punto de

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

ebullición se eliminan por forma de vapor que es empujado por el flujo de nitrógeno hacia a trampa de CaCl_2 . Este mecanismo continúa propiciándose debido a factores tales como:

- ✓ El medio ácido en el que se lleva a cabo la reacción (proporcionado por el Reactivo de Eaton).
- ✓ La alta temperatura previamente seleccionada que ayuda a la cinética de la reacción de policondensación (ya que los monómeros son de baja reactividad).

Logrando así la ciclación de anillos de imidazol, que a su vez van formando una larga cadena lineal del polímero en conjunto con heterocíclicos aromáticos formando así el PBI correspondiente, según el diácido utilizado, ácido oxybis benzoico o hexafluoroisopropiliden ácido bis benzoico.

La caracterización de **RMN ^1H PBI OXYBIS** (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta(\text{ppm})= 13.19$ (s, 2H_F), $\delta= 8.30-8.25$ (m, 4H_F), $\delta= 7.65$ (s, 1H_D) $\delta= 7.59-7.55$ (m, 4H_B), $\delta= 7.40$ (s, 1H_E), $\delta= 7.23-7.20$ (m, 2H_C), $\delta= 7.01$ (s, 2H_A) **RMN ^1H PBI HFA** (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta(\text{ppm})= 13.12$ (s, 2H_F), $\delta= 8.25$ (d, $J= 8.7$ Hz, 3H_F), $\delta= 7.60-7.53$ (m, 4H_B) $\delta= 7.17$ (s, 2H), $\delta= 7.00$ (s, 1H_E). **IR-FT** (cm^{-1})(N-H) 3500-3100, (C=C) 1600-1640, (plano de benzimidazol) 1420-1470, (R-O-R) 1010-1070, (RHC-CHR) 1230-1280, (C-F) 1250

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

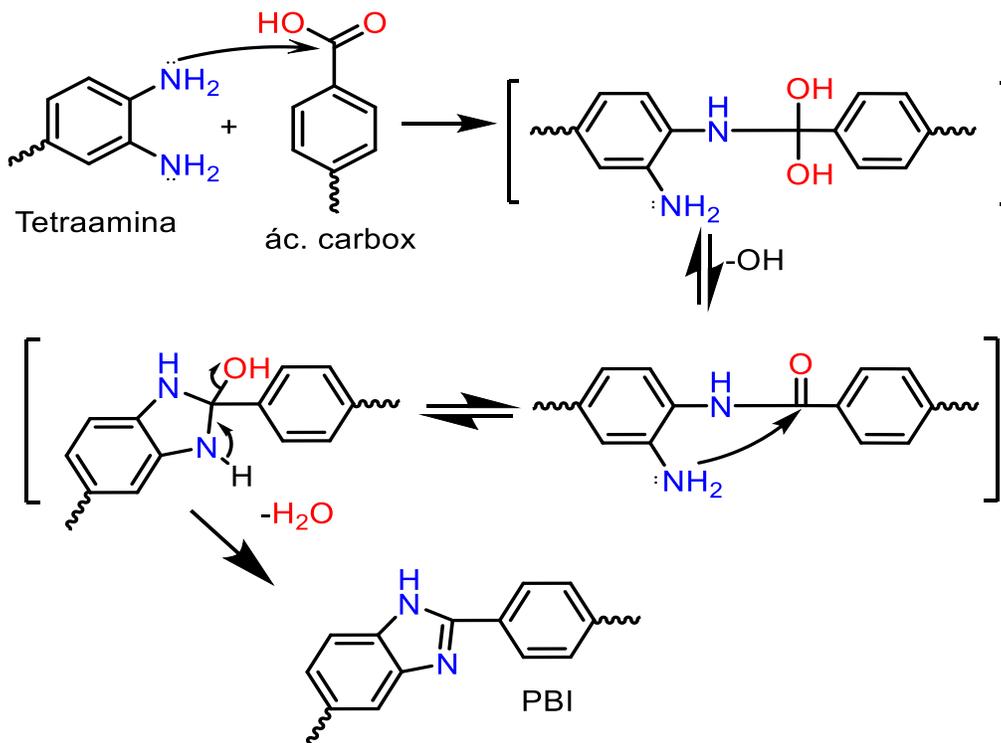


Figura 46. Mecanismo de policondensación para obtención de PBI sintetizado a partir del 4,4'-oxybis (benceno-1,2-diamina).

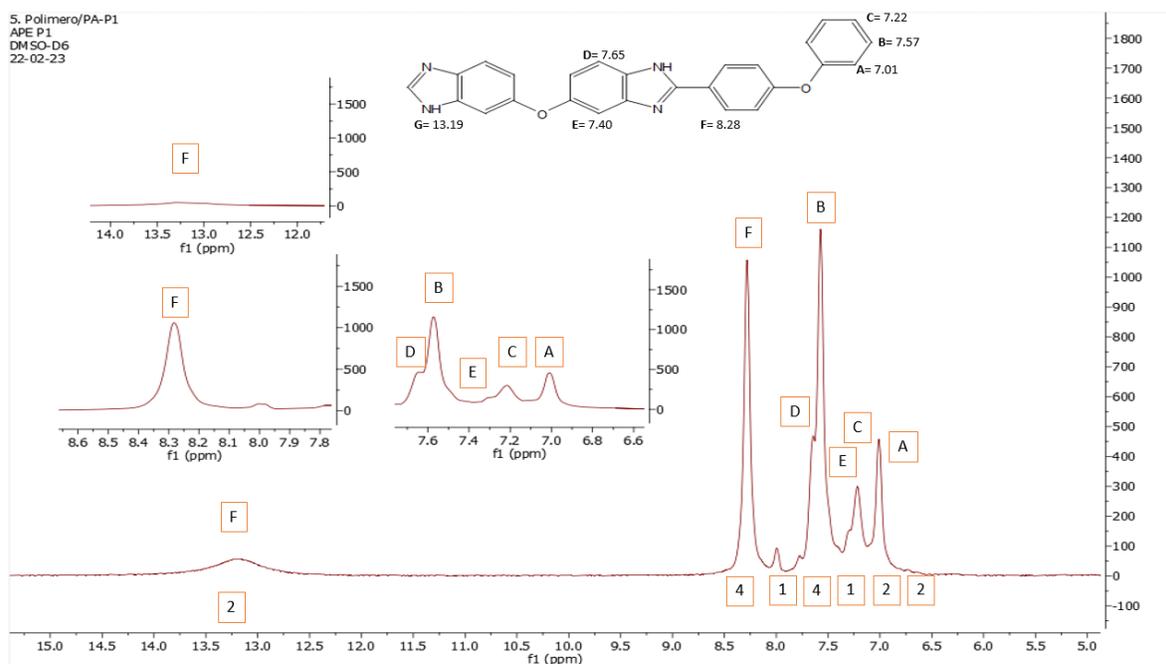


Figura 47. Espectro RMN 1H de PBI-OXIBIS en $DMSO_6$.

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

La caracterización de RMN ^1H del PBI OXYBIS se observa en la figura 47 donde se observa el desplazamiento de 13.19 ppm es un singulete que integra para 2 hidrógeno de la amina, el desplazamiento de 8.30-8.25 ppm es un multiplete que integra para 4 hidrógenos, el desplazamiento de 7.65 ppm es un singulete que integra para un hidrogeno, la señal de 7.59-7.55 ppm es un multiplete que integra para 4 hidrógenos, el desplazamiento de 7.40 ppm es un singulete que integra para 1 hidrogeno, el desplazamiento de 7.23-7.20 ppm es un multiplete que integra para 2 hidrógenos, y finalmente la señal en 7.01 ppm es un singulete para 2 hidrógenos de los ciclos de polímero. Al no observar señales de la tetraamina en aproximadamente 4-4.5 ppm podemos decir que nuestro polímero esta completamente ciclado.

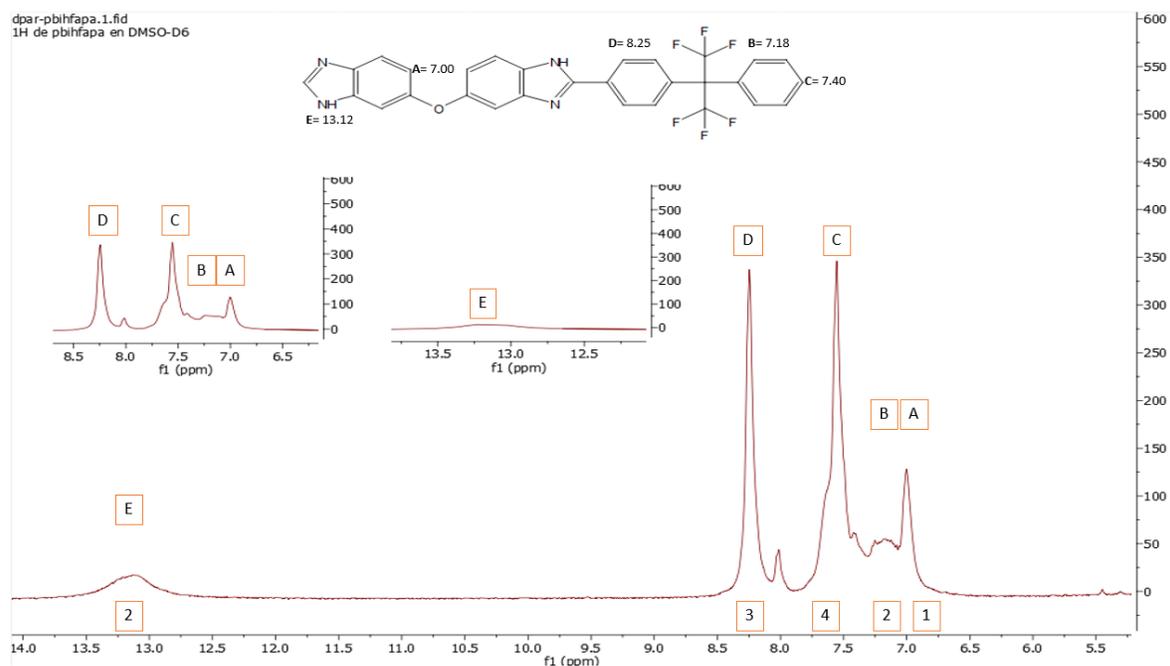


Figura 48. Espectro RMN ^1H de PBI-HFA.

En la figura 48 la resonancia de protón RMN ^1H para el PBI HFA el desplazamiento de 13.12 ppm un singulete que integra para 2 hidrógenos de la amina, el desplazamiento 8.25 ppm es un doblete que integra para 3 hidrógenos, las señales de los desplazamientos en 7.60-7.53 ppm es un multiplete que integra para 4 hidrógenos, el desplazamiento de 7.17 ppm es un singulete que integra para 2 hidrógenos, finalmente en 7.00 ppm es un singulete que integra para 1 hidrogeno,

de los hidrógenos de los ciclos del polímero. Al no observarse las señales de la tetraamina en aproximadamente 4-4.5 ppm podemos decir que nuestro polímero esta completamente ciclado.

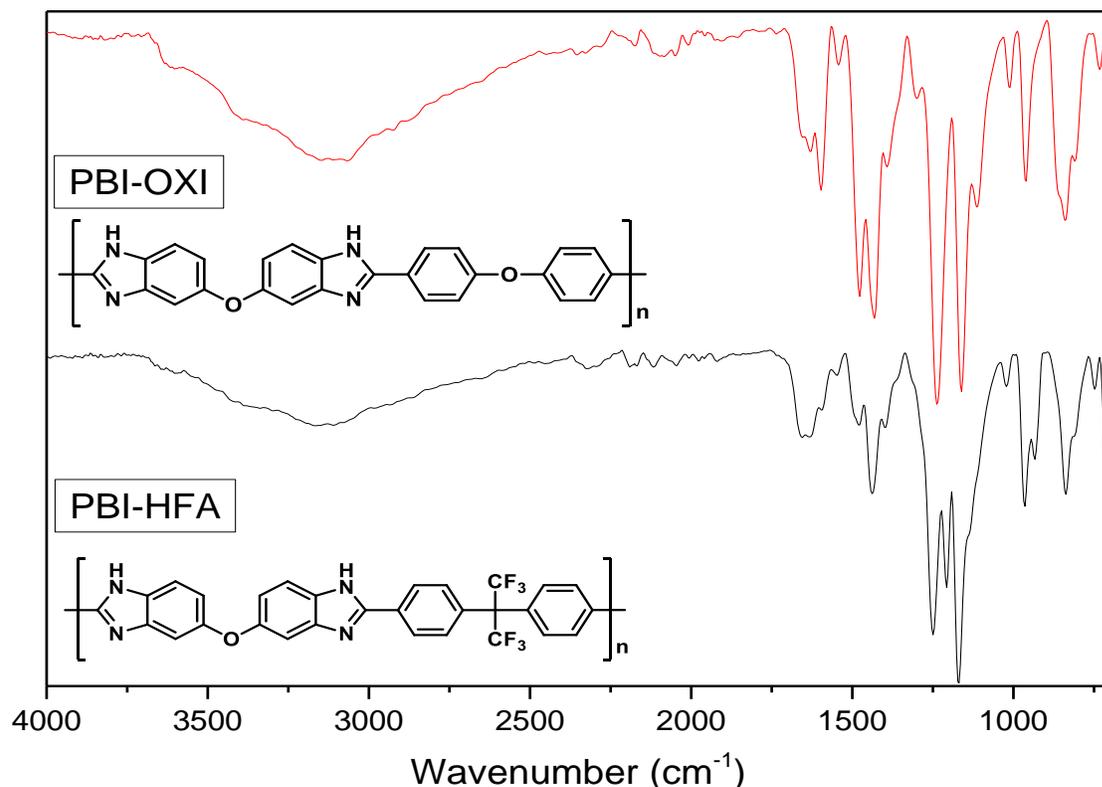


Figura 49. Espectro IR-FT de los polibencimidazoles obtenidos PBI-OXYBIS Y PBI-HFA.

El espectro de IR-FT de la figura 49 es una confirmación a la estructura del polibencimidazol donde se observan los dos polímeros obtenidos en aproximadamente 3500-3100 cm⁻¹ se observa la señal del enlace (N-H) correspondiente al NH del imidazol, en 1600-1640 cm⁻¹ se observan las señales de C=C, en 1420-1470 tenemos el plano del benzimidazol mientras que en 1010-1070 se observa la señal del éter, finalmente en 1230-1640 cm⁻¹ se encuentran los anillos del imidazol para finalizar la señal correspondiente al C-F en 120 cm⁻¹ del PBI-HFA.

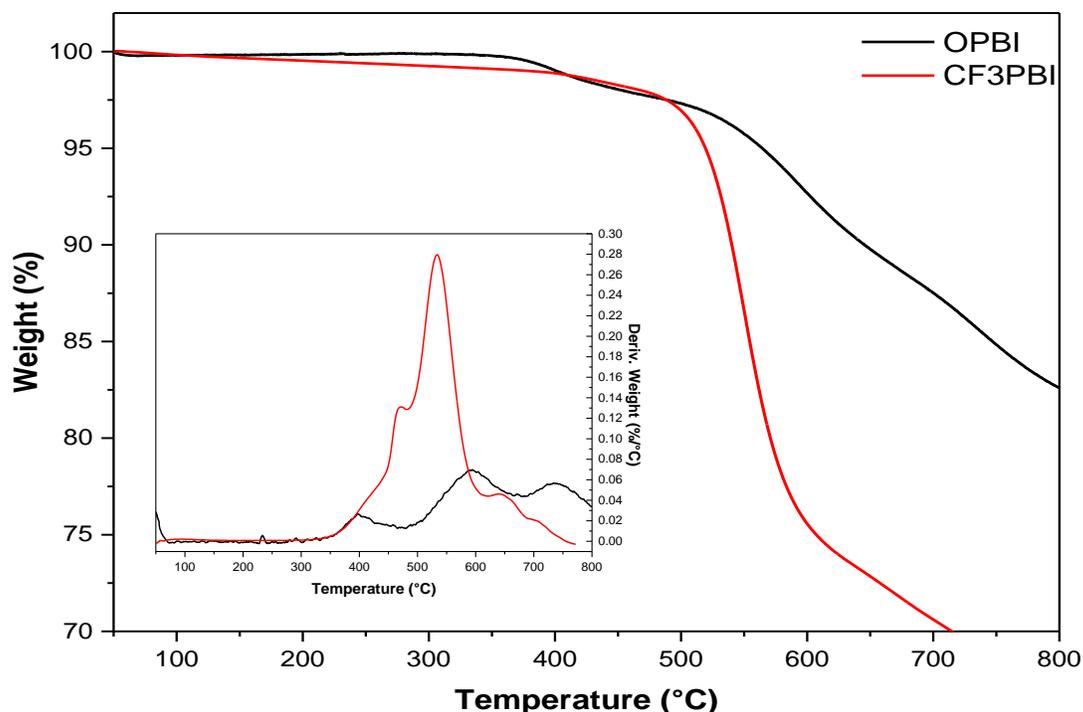


Figura 50. Termograma TGA de los polibencimidazoles obtenidos PBI-OXYBIS Y PBI-HFA.

En la figura 50 se observa el TGA de los polímeros obtenidos. El PBI-OXBIS presenta una estabilidad térmica por encima de los 500 °C en atmosfera inerte con un 10% de pérdida de peso en 660 °C y un residuo de carbono de alrededor del 82% a 800 °C. En cuanto al PBI-HFA, su estabilidad térmica es ligeramente menor que su análogo OXYBIS con una temperatura de inicio de descomposición de alrededor de 440 °C y un 10% de pérdida de peso en 580 °C y un menor residuo de carbono (70%) a 700 °C. Esto se debe a que el grupo $-(CF_3)_2-$ del ácido carboxílico es menos estable y se degrada antes que el $-O-$. Así mismo, en el recuadro de la Figura 50 se puede observar la 1era derivada del peso respecto a la temperatura de ambos polímeros. Es claramente visible que el PBI-HFA sufre una mayor degradación a temperatura más baja asociada a la perdida de los grupos CF_3 en comparación al PBI-OXYBIS. La ligera perdida que se aprecia en el PBI-OXYBIS a 400C está relacionada con disolvente atrapado en las cadenas poliméricas

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

que no es posible eliminar a menos que el polímero se caliente por encima de su Tg.

Solubilidad de polímero en distintos disolventes

	H ₂ SO ₃	NMP	DMF	HCCl ₃	m-Cresol	THF	DMAc
PBI-OXYBIS	++	++	++	-	++	-	++
PBI-HFA	++	++	++	-	++	-	++

++ =Temperatura Ambiente; ±= parcialmente soluble; - = Insoluble (T. amb.); *

Solo es soluble en caliente a 60°C

En la tabla se observa que los polibencimidazoles obtenidos son solubles en disolventes apróticos comunes a temperatura ambiente a diferencia del Celazole, por lo que podemos comprobar que se cumple el objetivo al proporcionarle mayor procesabilidad y una mejor solubilidad lo que nos permite procesar estos polímeros en membranas, para estudiar en un futuro su aplicación como membranas de separación de gases.

Viscosidad

No. De medición	T (segundos)
1	95
2	95
3	95
4	95
5	95
Promedio	95

Tabla de mediciones de NMP

No. De medición	T (segundos)
1	166
2	165
3	166
4	165
5	165
Promedio	165.4

Tabla de mediciones de viscosidad de PBI-OXYBIS

No. De medición	T (segundos)
1	138
2	142
3	143
4	142
5	142
Promedio	141.4

Tabla de mediciones de viscosidad de PBI-HFA

$$\eta_R = \frac{T_m}{T_{bco}} = \frac{165.4}{95} = 1.7 \text{ dL/g}$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_R}{[\text{solución}]} = \frac{0.5544}{0.50908} = 1.0 \text{ dL/g}$$

Cálculo de viscosidad inherente de PBI-OXYBIS

$$\eta_R = \frac{T_m}{T_{bco}} = \frac{141.4}{95} = 1.4 \text{ dL/g}$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_R}{[\text{solución}]} = \frac{0.3977}{0.51044} = 0.7 \text{ dL/g}$$

Cálculo de viscosidad inherente de PBI-HFA

Síntesis y caracterización de la tetraamina 4,4' oxybis (benzene -1,2- diamine)

La viscosidad del polímero se relaciona directamente con su peso molecular, es por eso por lo que tomando en cuenta que el NMP disolvente de polibencimidazoles de alto peso molecular se usó con los polímeros sintetizados, se puede deducir que nuestros polímeros tienen pesos moleculares suficientemente altos, para obtener films ya que al tener un a viscosidad inherente de 0.5 dL/g o mayor se puede concluir que el polímero tiene un peso molecular suficientemente alto.

CONCLUSIONES

Se logró la obtención de la tetraamina a través de una ruta de síntesis de 4 pasos donde cada etapa tubo un rendimiento superior al 80%. La tetraamina final se obtuvo con un alto rendimiento y una alta pureza superiora 90%. La estructura de la tetraamina fue confirmada por RMN ¹H, RMN ¹H y ¹³C, IR, TGA.

Se sintetizaron dos polibencimidazoles con el empleo del reactivo de Eaton ambos de alto peso molecular y con alta solubilidad en disolventes apróticos polares a partir de diácidos carboxílicos comerciales. La estructura de ambos polímeros fue confirmada mediante RMN ¹Hy FT-IR donde se observa la completa formación del ciclo benzimidazol.

Ambos polímeros tienen altas viscosidades, buena resistencia térmica con temperaturas de degradación superiores a los 500 °C en atmósfera inerte.

Se empleo el reactivo de Eaton para sintetizar

PBIs de alto peso molecular a temperaturas no tan extremas entre 120-140 °C, lo cual resulta en un método muy eficiente para realizar síntesis de polibencimidazoles.

Se lograron sintetizar dos PBIs a partir de la tetraamina 3,3',4,4'-tetraaminodifenil éter el PBI-OXYBIS y PBI-HFA, estos polibencimidazoles se sintetizaron a partir de dos diácidos comerciales y presentan un alto peso molecular, buena solubilidad, excelentes propiedades termo-mecánicas y logramos obtener membranas por método de casting que son flexibles y resistentes.

Sin embargo, aún estamos en proceso de caracterización de las membranas para sus propiedades de separación de gases.

Referencias

1. Wade, L. G. *Química Orgánica*. (2012).
2. Joseph, R. M. *et al.* Synthesis and characterization of polybenzimidazole membranes for gas separation with improved gas permeability: A grafting and blending approach. *J. Memb. Sci.* **564**, 587–597 (2018).
3. Li, X., Singh, R. P., Dudeck, K. W., Berchtold, K. A. & Benicewicz, B. C. Influence of polybenzimidazole main chain structure on H₂/CO₂ separation at elevated temperatures. *J. Memb. Sci.* **461**, 59–68 (2014).
4. Kumbharkar, S. C. & Kharul, U. K. Investigation of gas permeation properties of systematically modified polybenzimidazoles by N-substitution. *J. Memb. Sci.* **357**, 134–142 (2010).
5. Alexander Stern, S. Polymers for gas separations: the next decade. *J. Memb. Sci.* **94**, 1–65 (1994).
6. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Memb. Sci.* **320**, 390–400 (2008).
7. *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-17082-4.
8. Neuse, E. W. Aromatic polybenzimidazoles. Syntheses, properties, and applications. in *Synthesis and Degradation Rheology and Extrusion* 1–42 (Springer-Verlag). doi:10.1007/BFb0038530.
9. Vlachopoulos, J. & Strutt, D. Polymer processing. *Mater. Sci. Technol.* **19**, 1161–1169 (2003).
10. Nagai, K., Masuda, T., Nakagawa, T., Freeman, B. D. & Pinnau, I. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 721–798 (2001).
11. Aili, D., Yang, J., Jankova, K., Henkensmeier, D. & Li, Q. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides. *J. Mater. Chem. A* **8**, 12854–12886 (2020).

12. Fakirov, S. Condensation Polymers: Their Chemical Peculiarities Offer Great Opportunities. *Prog. Polym. Sci.* **89**, 1–18 (2019).
13. Beltran Rico, Maribel; Mancilla Gomis, A. *Tecnología de Polímeros: Procesado y Propiedades*. (Universidad de Alicante, 2012).
14. Borjigin, H. *et al.* Synthesis and characterization of polybenzimidazoles derived from tetraaminodiphenylsulfone for high temperature gas separation membranes. *Polymer (Guildf)*. **71**, 135–142 (2015).
15. Brinker, K.C and Robinson, I. V. No Title. (1959).
16. Vogel, H. & Marvel, C. S. Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *J. Polym. Sci.* **50**, 511–539 (1961).
17. Ueda, M., Sato, M. & Mochizuki, A. Poly(benzimidazole) synthesis by direct reaction of diacids and diamines. *Macromolecules* **18**, 2723–2726 (1985).
18. Olvera-Mancilla, J., Palacios-Alquisira, J. & Alexandrova, L. Eaton's reagent in polybenzimidazole synthesis. *High Perform. Polym.* **30**, 699–709 (2018).
19. Prieto Jiménez, N., González Silva, G. & Chaves Guerrero, A. Revisión del proceso de separación de fases del gas natural a alta presión en la industria Oil&Gas. *Entramado* **15**, 312–329 (2019).
20. Platzer, N. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Wiley-Interscience, New York, 1985, 720 pp. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* **24**, 359–360 (1986).
21. Trujillo-Vera, D. A. & Vélez-Salazar, Y. Estudio de las diferentes rutas de síntesis renovables para la producción de Caprolactama. *DYNA* **85**, 231–237 (2018).
22. Rulkens, R. & Koning, C. Chemistry and Technology of Polyamides. in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* 431–467 (Elsevier, 2012). doi:10.1016/B978-0-444-53349-4.00147-3.
23. Hannay, N. B. *Treatise on Solid State Chemistry*. (Springer US, 1976). doi:10.1007/978-1-4684-8082-5.

24. Kemon, A. & Piotrowska, M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. *Polymers (Basel)*. **12**, 1752 (2020).
25. Morrison R.T. *Química Orgánica*. (1998).
26. Seymour, R. B. Polymers are everywhere. *J. Chem. Educ.* **65**, 327 (1988).
27. Kriechbaum, K., Cerrón-Infantes, D. A., Stöger, B. & Unterlass, M. M. Shape-Anisotropic Polyimide Particles by Solid-State Polycondensation of Monomer Salt Single Crystals. *Macromolecules* **48**, 8773–8780 (2015).
28. Powers, E. J. & Serad, G. A. History and Development of Polybenzimidazoles. in *High Performance Polymers: Their Origin and Development* 355–373 (Springer Netherlands, 1986). doi:10.1007/978-94-011-7073-4_34.
29. Pesiri, D. R., Jorgensen, B. & Dye, R. C. Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide. *J. Memb. Sci.* **218**, 11–18 (2003).
30. Olvera-Mancilla, J. *et al.* Processable N -Substituted Polybenzimidazole; Direct Synthesis. *ChemistrySelect* **5**, 5082–5091 (2020).
31. Yuan, Y., Johnson, F. & Cabasso, I. Polybenzimidazole (PBI) molecular weight and Mark-Houwink equation. *J. Appl. Polym. Sci.* **112**, 3436–3441 (2009).
32. *Biographical Memoirs*. (National Academies Press, 1994). doi:10.17226/4547.
33. Singh, R. P., Li, X., Dudeck, K. W., Benicewicz, B. C. & Berchtold, K. A. Polybenzimidazole based random copolymers containing hexafluoroisopropylidene functional groups for gas separations at elevated temperatures. *Polymer (Guildf)*. **119**, 134–141 (2017).
34. Eaton, P. E., Carlson, G. R. & Lee, J. T. Phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid. Convenient alternative to polyphosphoric acid. *J. Org. Chem.* **38**, 4071–4073 (1973).

35. Vogel, H. & Marvel, C. S. Polybenzimidazoles. II. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1**, 1531–1541 (1963).
36. Wrasidlo, W. & Levine, H. H. Polybenzimidazoles. I. Reaction mechanism and kinetics. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **2**, 4795–4808 (1964).
37. Iwakura, Y., Uno, K. & Imai, Y. Polyphenylenebenzimidazoles. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **2**, 2605–2615 (1964).
38. Korshak, V. V., Rusanov, A. L., Tugushi, D. S. & Cherkasova, G. M. Two-Stage Synthesis of Poly(N-phenylbenzimidazoles). *Macromolecules* **5**, 807–812 (1972).
39. García-Vargas, M. *et al.* Effect of the Acid Medium on the Synthesis of Polybenzimidazoles Using Eaton's Reagent. *Polymers (Basel)*. **15**, 2130 (2023).
40. Fishel, K. J. *et al.* Solution polymerization of polybenzimidazole. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **54**, 1795–1802 (2016).
41. Varma, I. K. & Veena. Polybenzimidazoles: Thermally Stable Materials. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **11**, 845–858 (1977).
42. Marvel, C. S. Thermally Stable Polymers with Aromatic Recurring Units. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1**, 7–28 (1967).
43. Salamone, J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia*. (CRC Press, 2020). doi:10.1201/9780367811686.
44. Rautenbach, R. & Welsch, K. Treatment of landfill gas by gas permeation — pilot plant results and comparison to alternatives. *Desalination* **90**, 193–207 (1993).
45. Zhu, L., Swihart, M. T. & Lin, H. Unprecedented size-sieving ability in polybenzimidazole doped with polyprotic acids for membrane H₂/CO₂ separation. *Energy Environ. Sci.* **11**, 94–100 (2018).
46. Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. & Aguilar, J. A. Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high

- temperature PEMFC. *J. Memb. Sci.* **306**, 47–55 (2007).
47. Scariah, K. J., Krishnamurthy, V. N., Rao, K. V. C. & Srinivasan, M. Synthesis and properties of new polybenzimidazoles and N -phenyl polybenzimidazoles with flexibilizing spacers on the polymer backbone. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **25**, 2675–2687 (1987).
 48. Kojima, T. Proton NMR studies of a polybenzimidazole in solution. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18**, 1791–1800 (1980).
 49. Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F. & Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. (Springer Berlin Heidelberg, 2003). doi:10.1007/978-3-662-06710-9.
 50. Tsur, Y., Freilich, Y. L. & Levy, M. TGA–MS degradation studies of some new aliphatic–aromatic polybenzimidazoles. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 1531–1539 (1974).
 51. Harding, S. E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **68**, 207–262 (1997).
 52. Higiro, J., Herald, T. J. & Alavi, S. Rheological study of xanthan and locust bean gum interaction in dilute solution. *Food Res. Int.* **39**, 165–175 (2006).