

23



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO DE NUEVOS ENFOQUES
SINTÉTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE
ESTRUCTURAS HETEROCÍCLICAS DEL
TIPO 1,2-BENZOILENBENCIMIDAZOL”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U Í M I C O
P R E S E N T A:
SERGIO GRANADOS FÓCIL

DIRECTOR DE TESIS: DR. DMITRI LIKHATCHEV



México, D.F.

2001



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: **Profra. Elvira Santos Santos**

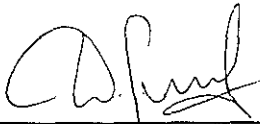
Vocal: **Profra. Consuelo García Manrique**

Secretario: **Prof. Dmitri Likhatchev**


1er suplente: **Prof. Fernando León Cedeño**

2do suplente: **Profra. Ana Adela Sánchez Mendoza**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM



Asesor: **Dr. Dmitri Likhatchev**



Sustentante: **Sergio Granados Fócil**

A mis papás:

Gracias por estar siempre conmigo y ser, durante tantos años, el motor que impulsa mis sueños y el abrazo que ahoga mis miedos.

A mis hermanos:

De quienes tanto trabajo me cuesta estar lejos, pero que han sido, y serán siempre, una parte importante de mi motivación para salir adelante.

Agradecimientos

Al Dr. Dmitri Likhatchev, por sus invaluable enseñanzas y su constante motivación para hacer un trabajo mejor todos los días.

A mi familia, por hacerme sentir querido, protegido y acompañado lejos de mis padres.

A mi amigo de toda la vida, Cristian, por actuar siempre como contrapeso cuando me hizo falta, propiciando en mí la reflexión ó estimulando mi espíritu aventurero, gracias hermano.

A los amigos de la carrera, Edgar, Fabiola e Iván, por hacer de mi estancia en la Universidad, y de mi vida durante los últimos 5 años, algo formativo, emocionante, feliz, . . . inolvidable.

A Gina, por haber cambiado mi vida y hacerme feliz formando parte de ella XOXO.

A los miembros de la generación 96 y los maestros, que hicieron de la Facultad de Química mi segunda casa.

A la Facultad de Química, por formarme y proporcionarme un ambiente en el que aún ahora, como exalumno, me siento entre amigos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la gente que trabaja en él, por dejarme hacer uso de sus instalaciones y de sus consejos y sugerencias para la realización de mi trabajo de tesis.

Al programa de becas para la licenciatura PROBETEL.

A la Universidad Nacional, por acogerme como miembro de su comunidad, cuya diversidad no tiene paralelo y dentro de la cuál siempre será posible crecer y madurar como ser humano.

Al pueblo de México por apostar a favor de la UNAM.

Índice

Capítulo 1.- Introducción	1
1.1 Desarrollo de los materiales poliméricos de alta resistencia térmica.....	1
1.2 Polímeros heteroanulares con alta resistencia térmica.....	4
1.3 Evolución de los métodos de síntesis para los polímeros de escalera.....	7
1.4 Inconvenientes de las rutas sintéticas existentes para los polímeros de escalera.....	10
1.5 Intermediarios en el proceso de ciclación de los ácidos <i>o</i> -aminoámicos, estudio con compuestos modelo.....	11
1.5.1 Origen y características de los defectos en las cadenas poliméricas.....	13
1.6 Ciclodeshidratación catalítica de poli(ácidos ámicos) orto-sustituídos.....	14
1.6.1 Estudio de la formación de estructuras de tipo escalera utilizando compuestos modelo.....	15
1.7 Objetivos y metas.....	17
Capítulo 2.- Desarrollo Experimental	19
2.1 Materias primas.....	19
2.1.1 Purificación.....	20
2.2 Síntesis de las estructuras heterocíclicas fusionadas.....	23
2.2.1 Síntesis de los ácidos N-(aminoaril)ámicos	23
2.2.1.1 Síntesis en solución.....	23
2.2.1.2 Síntesis en suspensión.....	24
2.2.2 Ciclación de los ácidos N-(aminoaril)ámicos.....	25
2.2.2.1 Ciclación utilizando una mezcla de anhídrido acético/piridina....	26
2.2.2.2 Ciclación utilizando dicitclohexilcarbodiimida	27
2.2.2.3 Ciclación utilizando anhídrido trifluoroacético.....	28
2.2.3 Tratamiento con agua/etanol (Síntesis de la N-(2-hidroxifenil)ftalimida).....	29

2.3 Caracterización.....	30
2.3.1 Espectroscopia Infrarroja.....	30
2.3.2 Espectroscopia UV-Vis.....	30
2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	30
2.3.4 Espectrometría de Masas.....	31
2.3.5 Termogravimetría.....	31
2.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	31
Capítulo 3.- Resultados y Discusión.....	35
3.1 Síntesis de los precursores ácidos N-(aminoaril)ámicos.....	36
3.2 Formación de estructuras heterocíclicas fusionadas tipo escalera.....	46
3.2.1 Efecto del agente deshidratante utilizado sobre las reacciones de ciclación..	46
3.2.1.1 Ciclación usando una mezcla de anhídrido acético/piridina.....	46
3.2.1.2 Ciclación usando dicitclohexilcarbodiimida.....	54
3.2.1.3 Ciclación usando anhídrido trifluoroacético.....	58
3.2.2 Efecto del grupo saliente en las reacciones de ciclación.....	70
3.2.3 Efecto del número de miembros que forman las estructuras heterocíclicas en la susceptibilidad de los precursores para sufrir reacciones de ciclación ...	74
Capítulo 4.- Conclusiones	87
Referencias.....	90

Capítulo 1. Introducción

1.1 Desarrollo de los materiales poliméricos de alta resistencia térmica

Los avances tecnológicos frecuentemente están ligados al desarrollo de nuevos materiales. Uno de los campos en los que esta relación es más directa es el de la construcción e ingeniería. Las innovaciones más destacadas en esta área se deben al descubrimiento de un nuevo compuesto para alguna aplicación común o al hallazgo de un nuevo uso para una sustancia conocida. Generalmente, las características más importantes para los materiales de construcción e ingeniería son una alta resistencia mecánica y térmica. El menor peso posible y facilidad para el procesamiento también son muy deseables.

Desde el punto de vista de los dos primeros factores los mejores materiales son los metales y los compuestos cerámicos, razón por la cual predominaron en la industria de construcción e ingeniería hasta principios del siglo pasado. El único competidor disponible para estos compuestos de tipo inorgánico fue la madera, la cual es un polímero natural de tipo orgánico y supera a sus contrapartes inorgánicas en cuanto a ligereza y facilidad de procesamiento.

Esta tradición comenzó a cambiar a partir de las décadas de 1920 y 1930, cuando los polímeros de tipo sintético empezaron a sustituir a los componentes empleados en construcción e ingeniería (compuestos cerámicos, madera y metal). Estos nuevos compuestos resultaban ser más atractivos por que poseían una ligereza y facilidad de

procesamiento superiores a las de los materiales habitualmente utilizados en este campo. Lamentablemente, la gran variedad de aplicaciones encontrada para estos compuestos se topó con una limitante: La mayoría de los polímeros perdían sus propiedades útiles, principalmente su resistencia mecánica, al ser expuestos a temperaturas elevadas (mayores a los 100°C).

La necesidad de ampliar el rango de temperaturas de servicio (es decir, la temperatura a la que un material puede ser utilizado por largos periodos de tiempo) para estos compuestos impulsó el desarrollo de estructuras con una resistencia térmica cada vez más alta. En el caso de los polímeros, la resistencia térmica esta determinada por dos factores: El primero se relaciona con el efecto del calor sobre las propiedades mecánicas del material. En general, a temperaturas elevadas, superiores a los 100°C, los polímeros se ablandan, perdiendo su rigidez, mientras que a temperaturas muy bajas, menores a los -40°C, pierden su elasticidad volviéndose frágiles y quebradizos. El otro aspecto que influye en la resistencia térmica es la capacidad del polímero para soportar la degradación térmica o termo-oxidativa durante su exposición a temperaturas altas. Esta puede ser caracterizada cuantitativamente mediante la temperatura de inicio de descomposición térmica, la cual se define empleando análisis termogravimétrico, TGA. En la mayoría de los casos estas degradaciones comienzan alrededor de los 300°C.

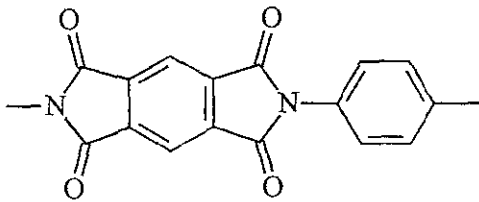
Al hacer una breve retrospectiva del desarrollo de los materiales poliméricos se puede observar una clara tendencia a incrementar las temperaturas de uso de los mismos. Los primeros plásticos utilizados para construcción e ingeniería tenían temperaturas de servicio inferiores a los 100°C, como por ejemplo, el Nylon y el Polietilentereftalato, PET

Mientras que, para la primera mitad de los años 60, ya se habían desarrollado materiales poliméricos capaces de resistir temperaturas de 400°C sin presentar degradaciones térmicas o termo-oxidativas apreciables.

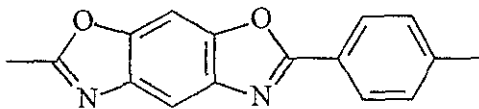
Un gran avance en el desarrollo de los polímeros con alta resistencia térmica fue la creación de compuestos con estructuras heterocíclicas en sus cadenas principales. Esta nueva familia, a la que pertenecen las poliimidas, polibencimidazoles, los polibenzoxazoles, etc., es capaz de soportar altas temperaturas (de hasta 400°C) sin perder sus propiedades útiles. Las excelentes propiedades de estos materiales pueden atribuirse a la presencia de los anillos heterocíclicos. Dichas estructuras les confieren una excelente combinación de estabilidad térmica y propiedades mecánicas. Los nuevos compuestos constituyeron un enorme salto en cuanto a resistencia térmica, marcando el inicio de una nueva etapa en la utilización de los polímeros.

1.2 Polímeros heteroanulares con alta resistencia térmica

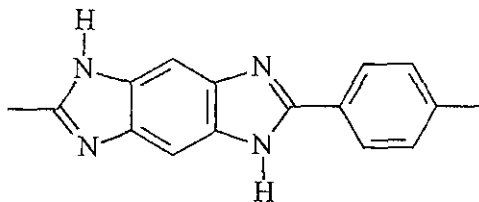
Dentro del grupo de macromoléculas que contienen estructuras heterocíclicas en sus cadenas principales, comúnmente conocidos como poliheteroarilenos, las variedades que han tenido el mayor éxito comercial y han encontrado más aplicaciones son las poliimidas, los polibenzoxazoles y los polibencimidazoles. Estas estructuras son capaces de conservar sus propiedades físicas y dieléctricas de buen nivel a temperaturas de hasta 400°C.¹¹



Poliimida



Polibenzoxazol



Polibencimidazol

Figura 1.1

Las características tan atractivas de estos poliheteroarilenos estimularon trabajos dirigidos a mejorar los procesos de síntesis existentes y el estudio de las relaciones estructura propiedades de éstos materiales. Como consecuencia de estas investigaciones se desarrolló en 1965 un nuevo tipo de poliheteroarilenos,¹ los cuales poseen un sistema fusionado de anillos heterocíclicos dentro de su cadena principal. Esta nueva variedad de estructuras se conoce comúnmente como polímeros de escalera, ver figura 1.2.

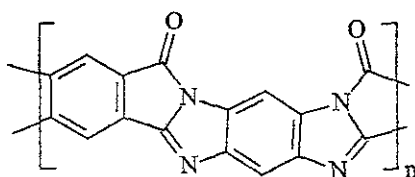


Figura 1.2

Estos polímeros conocidos como poliimidazopirrolonas, gracias a su sistema anular fusionado, prometen, al menos en teoría,² una mayor estabilidad térmica que las poliiimidas y los polibencimidazoles, debiendo presentar temperaturas de degradación superiores a los 750°C. Lamentablemente, los esfuerzos por sintetizar materiales que cumplieran con las predicciones teóricas fracasaron, obteniéndose polímeros con estructuras heterocíclicas fusionadas que poseían, en el mejor de los casos, propiedades térmicas y mecánicas eran equivalentes a las de los otros poliheteroarilenos.³⁻⁵ La incapacidad de los poliaroilenbencimidazoles obtenidos para cumplir con las predicciones teóricas se debe a inconvenientes inherentes a los métodos de síntesis. Dichos métodos de fabricación producen defectos estructurales en la cadena del polímero, los cuales son más susceptibles a hidrólisis y degradaciones termo-oxidativas. (ver secciones 1 4 y 1 5 1)

Las estructuras de escalera requieren métodos de síntesis y purificación más complejos que los polibencimidazoles y las poliimidas, además de materias primas más inestables y difíciles de obtener. Estos inconvenientes, sumados a la imposibilidad de cumplir con las expectativas de los cálculos teóricos, provocaron que, a principios de los años 70, se abandonaran casi en su totalidad los esfuerzos por desarrollar estos materiales para su uso como materiales de alta resistencia térmica.

En la última década, el interés por los polímeros con estructuras heterocíclicas fusionadas se renovó debido a la posibilidad de que fueran utilizados en prometedoras aplicaciones electrónicas y ópticas.^{8, 9} Por ejemplo, se encontró que estos compuestos altamente conjugados pueden conducir electricidad al ser dopados con algunos cationes inorgánicos, y que presentan propiedades ópticas no lineales que podrían utilizarse en el futuro para el procesamiento de señales ópticas. Sin embargo, el uso de estos materiales en aplicaciones novedosas está sujeto al desarrollo de nuevos enfoques sintéticos que permitan producir polímeros de escalera con una estructura químicamente más homogénea y definida que la que ha sido posible obtener por los métodos de síntesis existentes.

1.3 Evolución de los métodos de síntesis para los polímeros de escalera.

La primera síntesis exitosa de poliheteroarilenos con estructuras heteroanulares fusionadas (poliaroilenbencimidazoles) fue realizada en 1965 por Dawans y Marvel mediante la reacción de un dianhídrido aromático con una tetraamina en ácido polifosfórico (PPA) como disolvente a 200°C.¹ Estos autores también exploraron la posibilidad de obtener los mismo polímeros mediante la reacción de dianhídridos aromáticos con tetraaminas aromáticas en estado fundido. Estos últimos ensayos fracasaron debido a que la mezcla de reacción se endurece antes de alcanzar un alto grado de ciclación o un alto peso molecular.¹

Para ilustrar el esquema general de síntesis en ácido polifosfórico observemos la obtención del esta polibenzoilenbencimidazol (I) a partir de dianhídrido piromelítico (II) y 1,2,4,5-tetraaminobenceno (III).

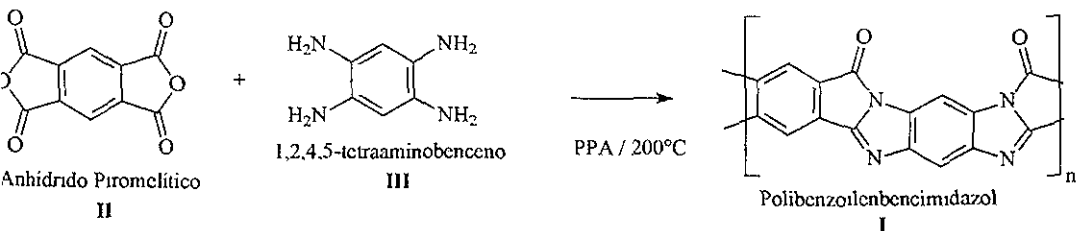
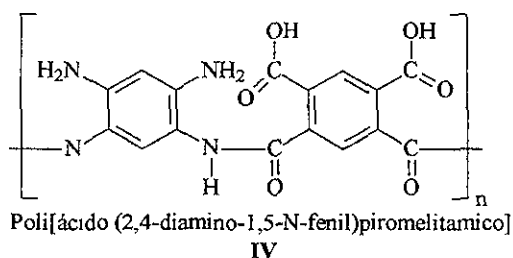


Figura 1 3

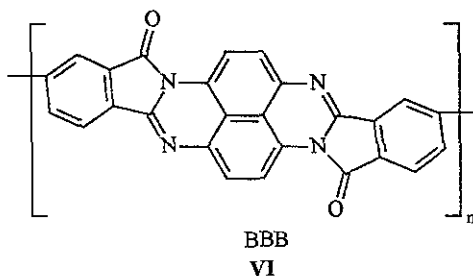
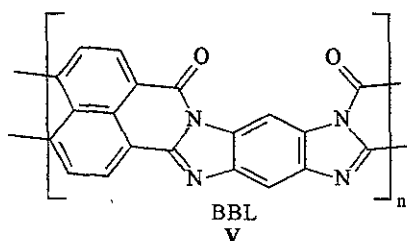
El polímero obtenido mediante esta técnica no sufre una pérdida apreciable de peso a temperaturas inferiores a los 600°C, temperatura después de la cual, comienza a descomponerse sin fundirse ni pasar al estado visco-elástico. El material es insoluble en disolventes orgánicos y en prácticamente todos los solventes inorgánicos, con excepción de ácidos fuertes como el ácido sulfúrico. La solubilidad tan limitada de estos compuestos dificultó su caracterización y la cuantificación confiable del grado de ciclación de los mismos.

En 1966, J.G. Colson⁶ exploró la posibilidad de obtener el poliheteroarileno de tipo escalera a partir de un precursor soluble del tipo poli(N-(2'-amino aril)-2-carboxa arilamida) (IV), cuyas películas serían posteriormente sometidas a un tratamiento térmico (250°C a presión reducida) para sintetizar el compuesto escalera final. El tratamiento térmico de un precursor soluble es una técnica ampliamente utilizada en la síntesis de poliimidas,¹¹⁻¹³ las cuales son análogas heterocíclicas no fusionadas de los polímeros de escalera.



En este mismo año, R.L. Van Deusen³ utilizó el método de Colson para obtener otros dos compuestos heterocíclicos fusionados, conocidos comúnmente como Polibencimidazobenzofenatrolinas, por condensación de anhídrido 1,4,5,8 Naftalen-

tetracarboxílico con 1,2,4,5 tetraamino benceno o con 3,3'diaminobencidina (ver estructuras V y VI)



En 1969, F.E. Arnold y R.L. Van Deusen⁴ reportaron la síntesis de polímeros del tipo Bencimidazobenzofentrolina (BBL, V) solubles en medios fuertemente ácidos como el ácido metilsulfónico. La solubilidad, aunque limitada, de estos polímeros tipo escalera permitió su utilización para fabricar películas autoportables y algunas fibras.

El enfoque empleado por Colson se antoja mucho más viable para la utilización de los poliaroilenbencimidazoles en aplicaciones prácticas que el de la policondensación en PPA, convirtiéndose en el método más utilizado para la fabricación de estos polímeros. A pesar de que las propiedades de los materiales obtenidos mejoran notablemente al utilizar la técnica de Colson, sus polímeros siguen sin cumplir con las expectativas teóricas. Con el objeto de mejorar, tanto la conversión como las propiedades del compuesto final, es necesario analizar las ventajas y desventajas de los métodos de obtención existentes. Esto, a su vez, vuelve imperativo establecer cuáles son las rutas mediante las que se lleva a cabo la reacción de ciclación y caracterizar lo mejor posible todas las especies participantes para poder entender las características de cada técnica sintética.

1.4 Inconvenientes de las rutas sintéticas existentes para los polímeros de escalera

La síntesis en ácido polifosfórico presenta inconvenientes inherentes a la utilización de un medio muy agresivo para la síntesis y a una compleja separación de los productos obtenidos del medio de reacción. Los polímeros obtenidos mediante esta técnica contienen además una cantidad de iones inorgánicos tal, que los vuelve poco útiles para su aplicación como materiales dieléctricos en electrónica. El medio químicamente agresivo y las altas temperaturas favorecen la degradación termo-oxidativa de los intermediarios⁴, causando una ciclación incompleta de las cadenas poliméricas y, por lo tanto, un decremento en la resistencia térmica y química del polímero.

El proceso de tratamiento térmico de un precursor soluble propuesto por Colson, el cual se ha vuelto el más utilizado para la síntesis de polímeros heteroanulares, tiene también algunos inconvenientes. La desventaja más significativa del tratamiento térmico es un fenómeno conocido como interrupción cinética¹⁰. Este fenómeno consiste en una disminución en la velocidad de formación de las estructuras heteroanulares fusionadas hasta un valor en el que se vuelve inutilizable para fines sintéticos. La disminución en la velocidad de reacción se debe a un aumento en la rigidez de la cadena polimérica conforme el número de estructuras imidazopirrolínicas va aumentando. Esto provoca que los intermediarios de la cadena no puedan adoptar fácilmente una conformación favorable para llevar a cabo la segunda reacción de ciclación. La consecuencia directa de la interrupción cinética es la presencia de estructuras, producto de una ciclación incompleta del polímero,

que son química y térmicamente menos estables que las estructuras heterocíclicas fusionadas (ciclos imidazopirrolónicos).

1.5 Intermediarios en el proceso de ciclación de los ácidos o-amino ámicos, estudios con compuestos modelo

Los primeros trabajos dirigidos a estudiar la naturaleza y reactividad de los precursores de los polímeros de escalera fueron realizados por Dawans y Marvel¹ en 1965. Estos autores utilizan compuestos "modelo", es decir, compuestos que contienen los mismos grupos funcionales que los monómeros, pero que no son polimerizables (anhídrido ftálico (VII) en lugar de anhídrido piromelítico y 1,2-fenilendiamina (VIII) en lugar de 1,2,4,5-tetraaminobenceno (III)), ver figura 1.4. El estudio con compuestos y reacciones modelo reveló que el intermediario de tipo N-(2'-amino aril)-2-carboxa arilamida (IX), obtenido mediante la reacción entre VII y VIII a temperatura ambiente, sufre una primera reacción de ciclodeshidratación para formar tanto el o-carboxifenilbencimidazol (X) como la N-(o-amino)ftalimida (XI), según los autores, la formación de X y XI a partir de IX es muy competitiva siendo posible aislar solamente mezclas de ambos compuestos. Tanto X como XI sufren una segunda ciclodeshidratación para convertirse en el compuesto escalera correspondiente, 1,2-Benzoilbencimidazol (XII) (Nombre IUPAC: *11-Oxo-11H-isoindolo[2,1-a]bencimidazol*), o-fenilbencimidazol (XIII) y N,N'-bis(ftaloilimida)-o-fenilendiamina (XIV), estando la formación de los últimos dos compuestos íntimamente relacionada con la relación anhídrido/diamina y con la temperatura de calentamiento.

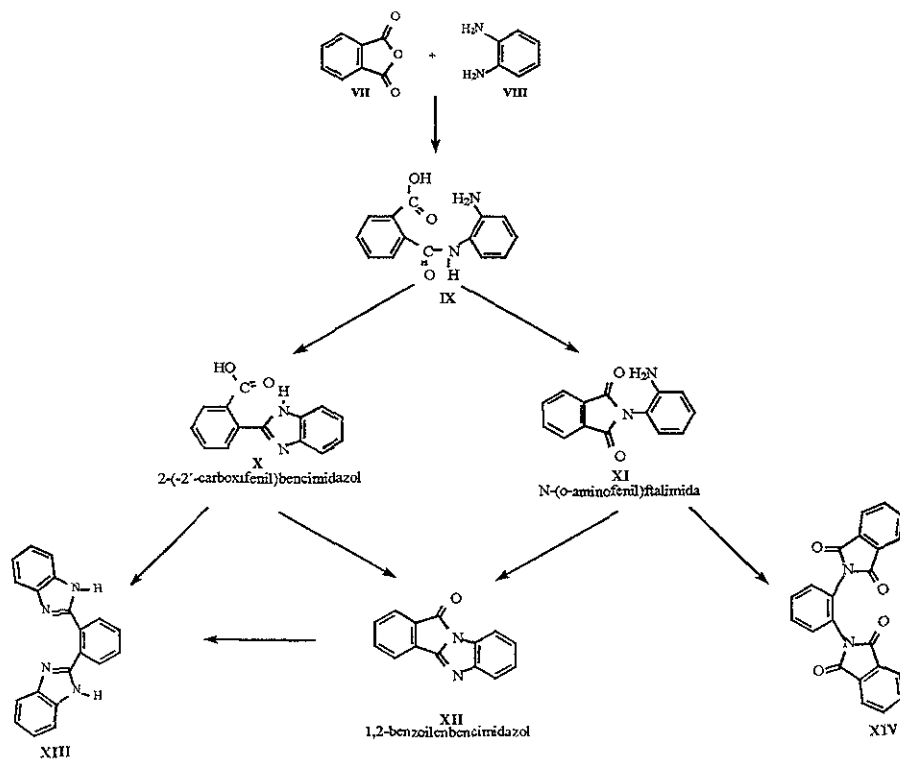


Figura 1 4

Poco después, Colson⁶ publicó otro estudio con compuestos modelo en el que afirma que el intermediario de tipo Carboxi-benzimidazol (X) no se forma durante el proceso de ciclación y no hace mención de los intermediarios bisimidicos (XIV) y bis-benzimidazólicos (XIII). Colson apoya sus argumentos en el hecho de que X se convierte en la estructura de escalera a temperaturas superiores (250°) a la temperatura de ciclación para XI (190°C). La discrepancia se mantuvo hasta 1972, cuando Young⁷ demostró la existencia de ambas estructuras X y XI como intermediarios del proceso de ciclación y explicó el origen de la confusión de Colson. Los espectros de infrarrojo para las estructuras

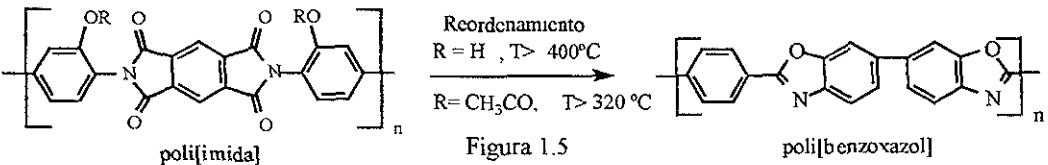
en cuestión presentan absorciones en longitudes de onda muy parecidas y la intensidad de las absorciones del carboxi-bencimidazol es menor que las de la o-amino imida, por lo que el espectro de una mezcla de ambos componentes presentará características muy semejantes a las absorciones de la o-amino imida pura. Young también demostró de manera cuantitativa que las contribuciones de las estructuras intermediarias bisimídicas (XIV) y bisbencimidazólicas (XIII) propuestas por Marvel y Dawans como precursores son despreciables. En conclusión, Young propone el mismo esquema presentado en la figura 1.4 para la formación de los diversos intermediarios en la síntesis de 1,2-Benzoilbencimidazol, pero no incluye las estructuras XIII y XIV.

1.5.1 Origen y características de los defectos estructurales en las cadenas poliméricas

La presencia de estructuras similares a IX en la cadena del polímero de escalera es la principal responsable de que los materiales obtenidos hasta estas fechas no presenten la resistencia térmica y química predicha por los cálculos de Tessler. Estos “defectos” en la cadena polimérica son más susceptibles a hidrólisis y a degradación termo-oxidativa que las estructuras heteroanulares, por lo que contribuyen a disminuir la estabilidad térmica del polímero. Además de los defectos de tipo amídico, los intermediarios de tipo X y XI pueden transformarse en bencimidazoles, por descarboxilación de X y en o-nitroimididas mediante la oxidación del grupo o-amino de XI. Tanto los grupos o-nitroimida como los bencimidazoles son incapaces de formar la estructura heterocíclica fusionada final y poseen estabilidades térmicas inferiores a la de esta última

1.6 Ciclodeshidratación catalítica de poli (ácidos ámicos) orto- sustituidos

En el caso de las poliimidas, la ciclodeshidratación catalítica de precursores solubles (ver estructura IV, pag. 8), utilizando anhídridos alifáticos, en presencia de aminas terciarias, como agentes deshidratantes, se conoce desde hace algún tiempo.¹¹⁻¹³ Sin embargo, un efecto inesperado de este tratamiento catalítico fue reportado en 1996.¹⁴ Los autores encontraron que al tratar el precursor soluble de algunas poliimidas con grupos laterales OH (con estructura semejante a IV) estos grupos laterales sufren reacciones de acilación para formar los correspondientes ésteres laterales. En este estudio en particular el agente deshidratante utilizado fue el anhídrido acético, por lo que los grupos laterales correspondientes son grupos acetato. Al calentar las poliimidas con sustituyentes OH y acetato, se encontró que ambas sufrían un ataque nucleofílico por parte del grupo lateral, acompañado de una reacción de descarboxilación, para formar heterociclos benzoxazólicos, ver figura 1.5.



Este rearrreglo ya había sido reportado anteriormente para las poliimidas con sustituyentes OH¹⁵. Sin embargo, resultó que el polímero con grupos *o*-acetato no sólo se rearrregaba al benzoxazol al igual que la poliimida *o*-hidroxil-sustituida, sino que además lo hacía a una temperatura 80°C menor. El efecto fue atribuido por los autores a la presencia del grupo acetato, el cual es capaz de formar un mejor grupo saliente que el sustituyente OH. Este efecto no tiene aplicaciones prácticas en lo que respecta a las

poliimididas *o*-hidroxi- sustituidas, pero podría resultar mucho más útil en el caso de las poliimididas *o*-amino- sustituidas. El rearrreglo análogo en este caso resultaría en la formación de los compuestos de escalera correspondientes.^{1,3-7}

Esta nueva posibilidad de disminuir las temperaturas necesarias para la síntesis de poliaroilenbencimidazoles, motivó nuevos estudios en cuanto al mecanismo de formación de estos compuestos. Sin embargo, los intentos para reproducir el fenómeno de las poliimididas *o*-hidroxi- sustituidas en los polímeros con grupos laterales NH₂ fueron poco fructíferos porque resulta muy complicado caracterizar los materiales resultantes del tratamiento térmico. Con el objeto de facilitar el trabajo de caracterización de los productos obtenidos se recurrió, de igual manera que muchos otros autores, al empleo de compuestos modelo.

1.6.1 Estudio de la formación de estructuras de tipo escalera utilizando compuestos modelo

En la primera etapa de este estudio, se llevó a cabo una recopilación bibliográfica de todos los métodos sintéticos utilizados hasta la fecha para obtener estos compuestos heteroanulares con la intención de encontrar algún enfoque que pudiera resultar útil. Los resultados de dicha recopilación fueron los siguientes:

Estos compuestos se utilizan en la industria textil como colorantes y la primera síntesis data de 1924¹⁶. Las técnicas de obtención más utilizadas hasta 1955 fueron: El calentamiento en estado sólido del precursor del tipo N-(2'-amino aril)-2-carboxa arilamida,¹⁷⁻¹⁹ el reflujo en etanol del anhídrido y la ortonitroamina correspondientes en

presencia de un agente reductor²⁰ y el reflujo etanólico del anhídrido y la diamina correspondientes²¹ obteniéndose, en este caso, muy pocas cantidades del producto escalera. Al cambiar de disolvente de etanol a ácido acético²¹ se logran conversiones mucho más altas, por lo que esta última síntesis se convirtió en la más común para este tipo de compuestos.²²⁻²⁷

De esta recopilación se desprende que, hasta la fecha, los métodos de síntesis existentes requieren el uso de condiciones violentas para lograr conversiones aceptables por lo que no son aplicables al desarrollo de una ruta catalítica a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Existe un estudio publicado en 1998²⁸ que extiende los trabajos de Young sobre los intermediarios en la síntesis de 1,2-Benzoilbenzimidazol (ver sección 1.4). En este estudio se reporta que la formación de la *o*-amino imida (XI, figura 1.4) o del carboxibenzimidazol (X, figura 1.4), depende de la temperatura de reacción. La formación de X predomina a temperaturas cercanas a los 0°C, mientras que XI predomina a temperaturas superiores a los 25°C. La posibilidad de obtener X y XI a temperaturas bajas en ausencia de cualquier catalizador y/o deshidratante, reportada por primera vez por en 1972,⁷ pero aprovechada y estudiada en detalle hasta 1998,²⁸ así como los resultados de los estudios con *o*-hidroxi- poliimidias, sugieren que:

Un medio deshidratante adecuado, que derive en la formación de un mejor grupo saliente que el que puede formar la amina lateral, podría favorecer la formación del sistema heteroanular fusionado a temperaturas menores a las reportadas hasta la fecha

El enfoque utilizado en este trabajo se deriva de dos hipótesis:

- a) Un aumento de 5 a 6 en el número de átomos que forman los anillos heterocíclicos facilitará las reacciones de ciclodeshidratación, permitiendo disminuir la temperatura necesaria para que se lleve a cabo el rearrreglo.
- b) La sustitución del grupo amina por un grupo capaz de producir un mejor grupo saliente (con respecto a una sustitución nucleofílica de 2° orden) en los intermediarios formados durante la síntesis del compuesto escalera favorecerá la segunda reacción de ciclación.

1.7 Objetivos y metas

En este trabajo se pretende evaluar la posibilidad de desarrollar una ruta sintética que permita obtener polímeros de escalera con una estructura química definida y homogénea a temperatura ambiente. Esta evaluación se llevará a cabo mediante el estudio de reacciones modelo.

Para cumplir con el objetivo general del estudio se han planteado las siguientes metas:

- a) Evaluar el efecto del agente deshidratante utilizado y del grupo saliente formado sobre las condiciones necesarias para la formación de las estructuras heteroanulares fusionadas.
- b) Encontrar las condiciones experimentales óptimas, para obtener los compuestos de escalera a temperaturas cercanas a los 25°C

- c) Proponer el mecanismo y los intermediarios mediante los cuales se forman las estructuras de escalera a temperaturas alrededor de los 25°C.
- d) Estudiar la influencia del número de miembros que forman las estructuras heterocíclicas fusionadas en la susceptibilidad de los compuestos e intermediarios formados y en las condiciones de reacción necesarias para su obtención.
- e) Proponer, con base en los resultados del estudio con compuestos modelo, un esquema general para una ruta sintética que pueda utilizarse para producir materiales poliméricos.

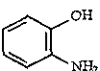
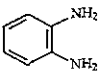
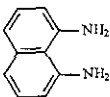
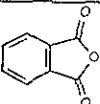
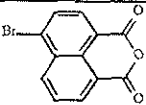
Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Materias primas

Todas las sustancias, con excepción de la Piridina y el anhídrido acético, adquiridas de Baker Chemical Co., se obtuvieron de la compañía Aldrich Chemical Co.

Todos los anhídridos y aminas utilizadas fueron purificadas antes de utilizarse. En la tabla 2.1 pueden verse los puntos de fusión de las materias primas antes y después de su purificación.

Tabla 2.1 Puntos de fusión de las materias primas

Sustancia	Pureza	Punto de fusión antes de la purificación (°C)	Punto de fusión después de la purificación (°C)
 2-aminofenol	99%	172.1-175.1	175.4-176.7
 1,2-fenilendiamina	98%	100-101.4	101.2-102.3
 1,8-diaminonaftaleno	99%	60-63	65.8-67.2
 Anhídrido ftálico	99%	131-133	132-133.5
 Anhídrido 4-bromo-1,8-naftálico	95%	217-219	219.5-220.4

2.1.1 Purificación

1,8-Diaminonaftaleno

La purificación de esta diamina se llevó a cabo por recristalización de metanol de la siguiente manera. Una mezcla de 1,8-diaminonaftaleno (10% peso/volumen) y metanol se mantuvo a 55°C hasta que toda la diamina se disolvió. La solución resultante, aún caliente, se filtró, utilizando un embudo de filtración rápida, para eliminar todas las impurezas insolubles. Una vez filtrada, la solución madre se dejó enfriar para favorecer la cristalización del compuesto de interés.

1,2-diaminobenceno y 2-aminofenol

Ambos compuestos fueron purificados por recristalización de etanol. Una mezcla de la diamina o el 2-aminofenol (15% peso/volumen) y etanol se mantuvo a reflujo hasta que todo el compuesto se disolvió. La solución resultante, aún caliente, se filtró, utilizando un embudo de filtración rápida, para eliminar todas las impurezas insolubles. Una vez filtrada, la solución madre se dejó enfriar para favorecer la cristalización del 1,2-diaminobenceno o el 2-aminofenol.

Anhídrido 4-bromo-1,8-naftalendicarboxílico y Anhídrido ftálico.

La purificación de los anhídridos se llevó a cabo en 2 etapas, recristalización de anhídrido acético y sublimación a presión reducida.

Recristalización.- Una mezcla de anhídrido 4-bromo-1,8-naftalentetracarboxílico o anhídrido ftálico (20% peso/volumen) y anhídrido acético se mantuvo a reflujo hasta obtener una solución. Una vez que todo el sólido se disolvió, la solución resultante se filtró en caliente para eliminar las impurezas insolubles. Esta solución, después de filtrada, se dejó enfriar para favorecer la cristalización del compuesto de interés. El precipitado resultante se filtró y se secó hasta peso constante.

Sublimación.- El polvo seco se introdujo en un sublimador equipado con un condensador enfriado con nitrógeno líquido, el interior del sistema se evacuó hasta tener una presión de 6×10^{-4} torr y se calentó a una temperatura entre 30 y 20°C por debajo de su temperatura de fusión. Una vez que se hubo acumulado una buena cantidad del anhídrido en el condensador, el polvo se sacó del sublimador y se almacenó en ampolletas de vidrio que posteriormente fueron evacuadas para evitar la hidrólisis del compuesto purificado.

Las demás sustancias se utilizaron tal y como se recibieron del proveedor. En la tabla 2.2 se muestran las especificaciones para cada compuesto.


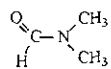
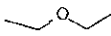

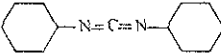
Sustancia	Pureza	Proveedor
Disolventes		
$\text{CH}_3\text{-OH}$ Metanol	99.8% R.A	Aldrich Chem. Co.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Etanol	Industrial	Reasol.
 Tetrahidrofurano (THF)	99.9% HPLC	Aldrich Chem.Co.
$\text{CH}_3\text{-CN}$ Acetonitrilo	99.9% HPLC	Aldrich Chem. Co.
 N,N-dimetilformamida (DMF)	99.8% Anhidro	Aldrich Chem. Co.
 Eter etílico	Industrial	Reasol.
 Piridina	99.9%	Baker Chem. Co.
Agentes deshidratantes		
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ Anhídrido trifluoroacético	99%	Aldrich Chem. Co.
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ Anhídrido acético	99.1%	Baker Chem. Co
 1,3-diciclohexilcarbodiimida	99%	Aldrich Chem. Co

Tabla 2 2 Características de los disolventes y los agentes deshidratantes

2.2 Síntesis de las estructuras heterocíclicas fusionadas

Para facilitar y agilizar su visualización, todas las reacciones que se describen a continuación están ilustradas en los esquemas 2.1, 2.2 y 2.3, así como en las figuras 2.1-2.6.

2.2.1 Síntesis de los ácidos *N*-(amino aril) amicos

Debido a las diferencias de solubilidad entre los anhídridos, se usaron dos esquemas generales de síntesis.

2.2.1.1 Síntesis en solución

Cuando se utilizó anhídrido ftálico (reacciones 1, 2 y 5), el cual es soluble en THF, al igual que las diaminas y el 2-aminofenol, la reacción se llevó a cabo en solución a 20°C. La mezcla final de reacción se hizo de la siguiente manera: La diamina o el 2-aminofenol (reacción 5) se disolvió en THF, a esta solución se le agregó una cantidad equimolar de anhídrido en polvo. La solución resultante se agitó utilizando un agitador magnético (Corning modelo PC-420) durante 4 horas. La proporción final de sólidos en la mezcla de reacción es de 10% en peso para todos los casos. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvieron para las reacciones 1, 2 y 5 unos precipitados blanco, amarillo claro y blanco ostión, respectivamente, ver figura 2.1. Los precipitados resultantes se separaron por filtración y se secaron hasta peso constante para su posterior caracterización (FT-IR, RMN y UV-Vis) y utilización en el siguiente paso de la síntesis.

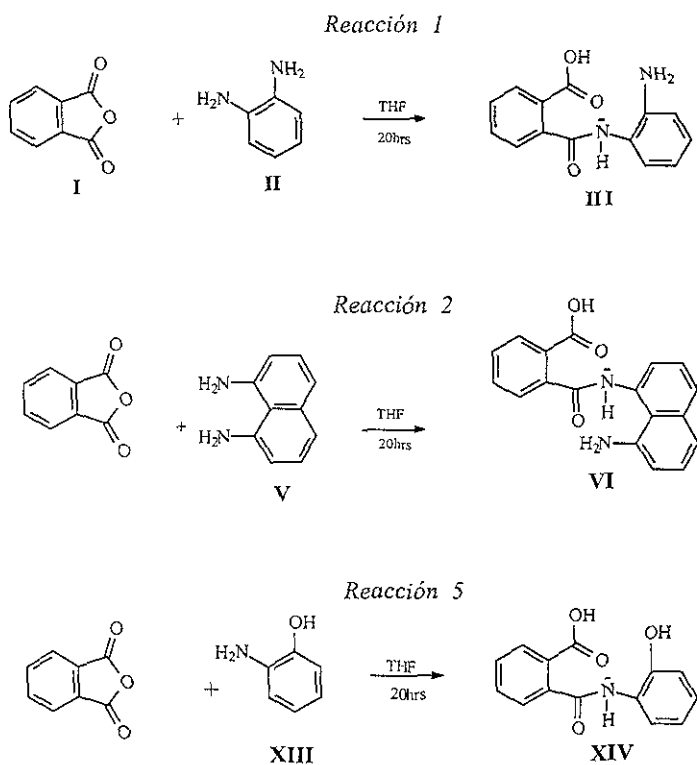


Figura 2.1

2.2.1.2 Síntesis en suspensión

El uso de anhídrido 4-bromo-1,8-naftalendicarboxílico, que es poco soluble en THF, como reactivo provocó que las reacciones 3 y 4 se realizaran en suspensión, ver figura 2.2, siendo la proporción final de sólidos 10% en ambos casos. Las mezclas de reacción se prepararon disolviendo primero la diamina en THF, para después agregar una cantidad equimolar de anhídrido 4-bromo-1,8-naftalendicarboxílico. Las suspensiones resultantes se

agitaron durante 24 horas utilizando un agitador magnético (Corning modelo PC-420). La temperatura de reacción fue de 20°C para la reacción 3 y a 50°C para la reacción 4. Para controlar la temperatura de la reacción 4 se utilizó un baño de temperatura constante (Cole-Parmer modelo BT-15). Una vez transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo un polvo amarillo claro, para la reacción 3 y un polvo morado intenso para la reacción 4.

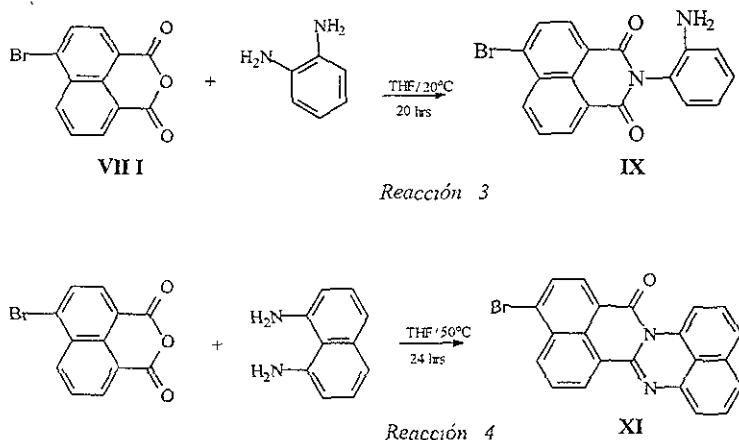


Figura 2.2

Los precipitados resultantes se separaron por filtración y se secaron hasta peso constante para su posterior caracterización (FT-IR, RMN y UV-Vis) y utilización en el siguiente paso de la síntesis.

2.2.2 Ciclación de los ácidos N-(amino aril) ámicos

La ciclación de los precursores ácido 2-[[2-(amino fenil)-amino]carbonil]benzóico, conocido con el nombre trivial de ácido N-(2-amino fenil)-ftalámico, **III** en el esquema 2.1, y ácido 2-[[8-(aminonaftil)amino]carbonil] benzóico, conocido con el nombre trivial de ácido N-(8-aminonaftil)ftalámico, **VI** en el esquema 2.2, se llevo a cabo utilizando 3

agentes deshidratantes distintos: Una mezcla 50/50 (v/v) de anhídrido acético y piridina, dicitclohexilcarbodiimida y anhídrido trifluoroacético.

2.2.2.1 Ciclación utilizando una mezcla de anhídrido acético y piridina.

Se preparó una mezcla de anhídrido acético/piridina (50/50, v/v) a esta solución se le agregó el precursor para formar una solución en el caso del ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III**, y una suspensión en el caso del ácido N-(8-aminonafil)ftalámico, **VI**. Las mezclas resultantes (10% en peso de sólidos) se agitaron por 10 horas a temperatura ambiente. Una vez concluido el tratamiento se obtuvo un precipitado blanco para la reacción 1 y uno naranja para la reacción 2, ver figura 2.3. Los compuestos sólidos se separaron por filtración, se recrystalizaron de etanol y se secaron al vacío hasta peso constante para su posterior caracterización por Punto de fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y Espectrometría de masas.

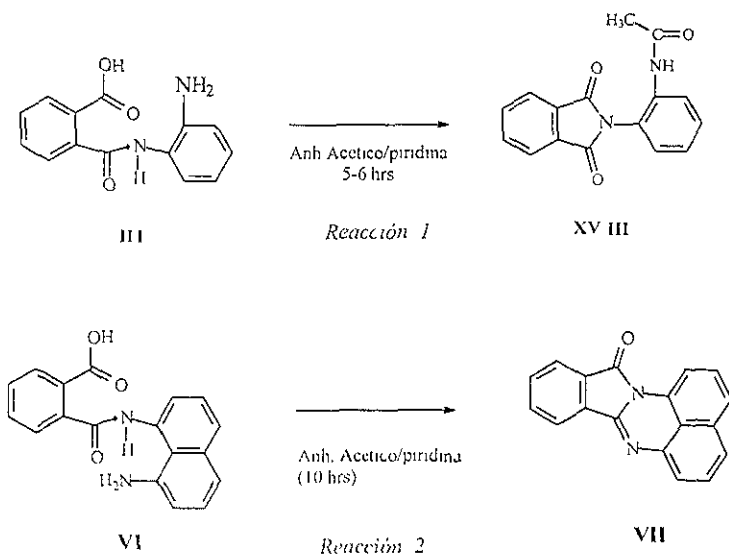


Figura 2.3

2.2.2.2 Ciclación utilizando díciclohexilcarbodiimida

Los precursores, ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III** y ácido N-(8-aminonafil)ftalámico, **VI**, se suspendieron en THF (13% en peso de sólidos) y se les añadió una cantidad equimolar de díciclohexilcarbodiimida disuelta en THF (17.2% en peso de sólidos). La mezcla resultante se agitó por 10 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tratamiento se obtuvo un precipitado blanco y una solución amarillo canario para la reacción 1 y un precipitado blanco y una solución naranja para la reacción 2, ver figura 2.4. El precipitado blanco díciclohexilurea, **XIX**, se separó por filtración lavando 3 veces con THF. El líquido madre resultante de la filtración se concentró utilizando un evaporador rotatorio (Büchi) para obtener un precipitado amarillo canario (reacción 1) y un precipitado naranja intenso (reacción 2). Los compuestos aislados se recrystalizaron de éter y acetonitrilo, respectivamente, y se secaron al vacío hasta peso constante para su posterior caracterización por Punto de fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA, y Espectrometría de masas.

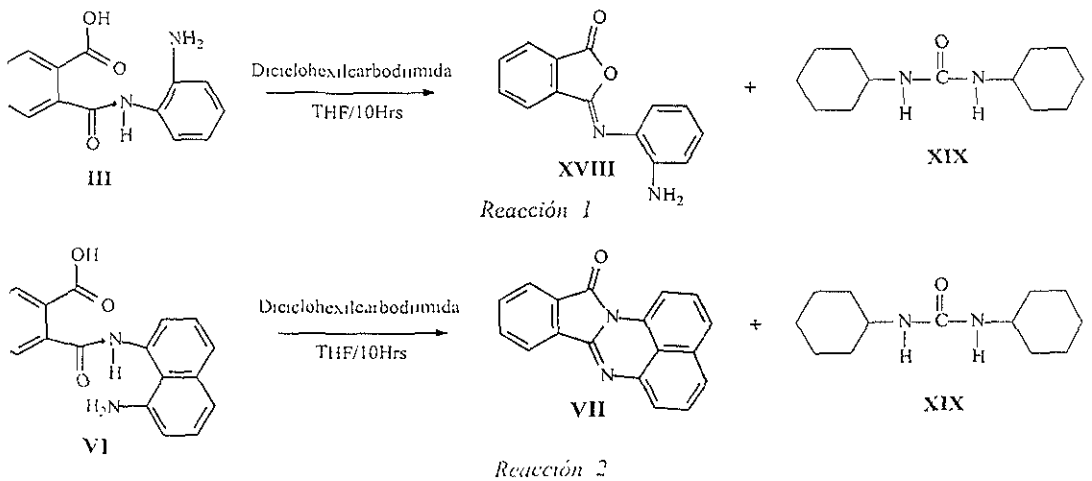
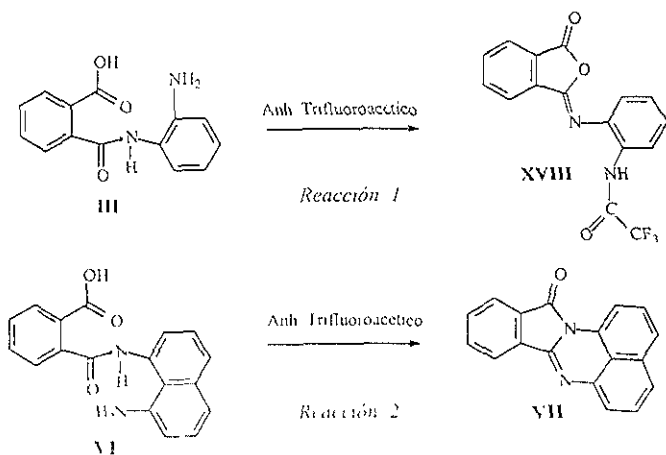


Figura 2.4

2.2.2.3 Ciclación utilizando anhídrido trifluoroacético

Los precursores, ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III**, ácido N-(8-aminonaftil)ftalámico, **VI**, y 4-Bromo-N-(2-aminofenil)-1,8-naftalimida, **IX** en el esquema 2.3, se suspendieron en anhídrido trifluoroacético (10% en peso de sólidos). La mezcla resultante se agitó durante 10 horas a temperatura ambiente. Una vez concluido el tratamiento se obtuvo un precipitado amarillo claro para la reacción 1, un precipitado naranja para la reacción 2 (esquema 2.2) y un precipitado blanco para la reacción 3 (esquema 2.3). Los compuestos aislados por filtración se recrystalizaron de éter etílico y se secaron al vacío hasta peso constante para su posterior caracterización y utilización en el siguiente paso del tratamiento. El precipitado recrystalizado de éter se disolvió en N,N-dimetilformamida, DMF, (10% en peso de sólidos) y se dejó reposar por 6 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se obtuvieron cristales amarillo intenso para la reacción 1 y un polvo blanco para la reacción 3. Los compuestos resultantes se separaron por filtración, se recrystalizaron de etanol y se secaron al vacío hasta peso constante para su posterior caracterización por Punto de fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y Espectrometría de masas.



Esquema 2.5

2.2.3 Tratamiento con Agua o Etanol (Síntesis de la N-(2-hidroxifenil)ftalimida)

El precursor, ácido 2-[[2-(2-hidroxifenil)amino]carbonil]benzóico, conocido también con el nombre trivial de ácido N-(2-hidroxifenil)ftalámico, **XIV** (ver figura 2.6), se disolvió en una mezcla de DMF/agua o etanol (50/50, v/v) y la solución resultante se dejó reposar durante 36 horas. Después de este tiempo apareció un precipitado café que se separó por filtración, se recristalizó de etanol y se secó al vacío hasta peso constante para su posterior caracterización por Punto de fusión, FT-IR, UV-Vis, RMN, DSC, TGA y Espectrometría de masas.

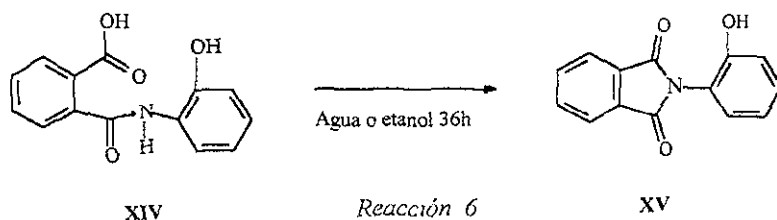


Figura 2.6

2.3 Caracterización

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por punto de fusión, análisis espectroscópico infrarrojo (FT-IR) y UV-visible, Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{15}N (para la reacción 1), Espectrometría de masas por impacto electrónico, Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.3.1 Espectroscopia Infrarroja

Los análisis por espectroscopia infrarroja se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo FT-IR *Equinox 55* de Bruker. Todas las muestras fueron analizadas como pastillas utilizando bromuro de potasio como soporte.

2.3.2 Espectroscopia UV-Visible

Los análisis por espectroscopia UV-Visible se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un equipo *Cary 5* de Varian. Todos los análisis se hicieron usando disoluciones en CHCl_3 de los compuestos de interés.

2.3.3. Resonancia Magnética Nuclear

Los análisis por Resonancia Magnética Nuclear se llevaron a cabo en el Instituto de Química de la UNAM. Para estos análisis (RMN ^1H : 300MHz y RMN ^{13}C : 75MHz) se usó un equipo Varian Unity 300, las asignaciones de todas las señales de resonancia de protones se hicieron usando espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, además de un experimento LRHETCOR. Estos estudios se realizaron en disolución utilizando CDCl_3

como disolvente para todos los compuestos con excepción de la 4-Bromo-N-(2-aminofenil)-1,8-naftalimida y la 4-Bromo-N-(2-trifluoroacetamidofenil)-1,8-naftalimida, para estos dos compuestos se utilizó DMSO_{D_6} como disolvente.

2.3.4. Espectrometría de masas

Los análisis por Espectrometría de masas se realizaron en el Instituto de Química de la UNAM. Los espectros de fragmentación se obtuvieron usando una fuente de impacto de iones de 70eV y un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX 102. Para estos estudios se utilizaron muestras sólidas de los compuestos recién purificados y secos.

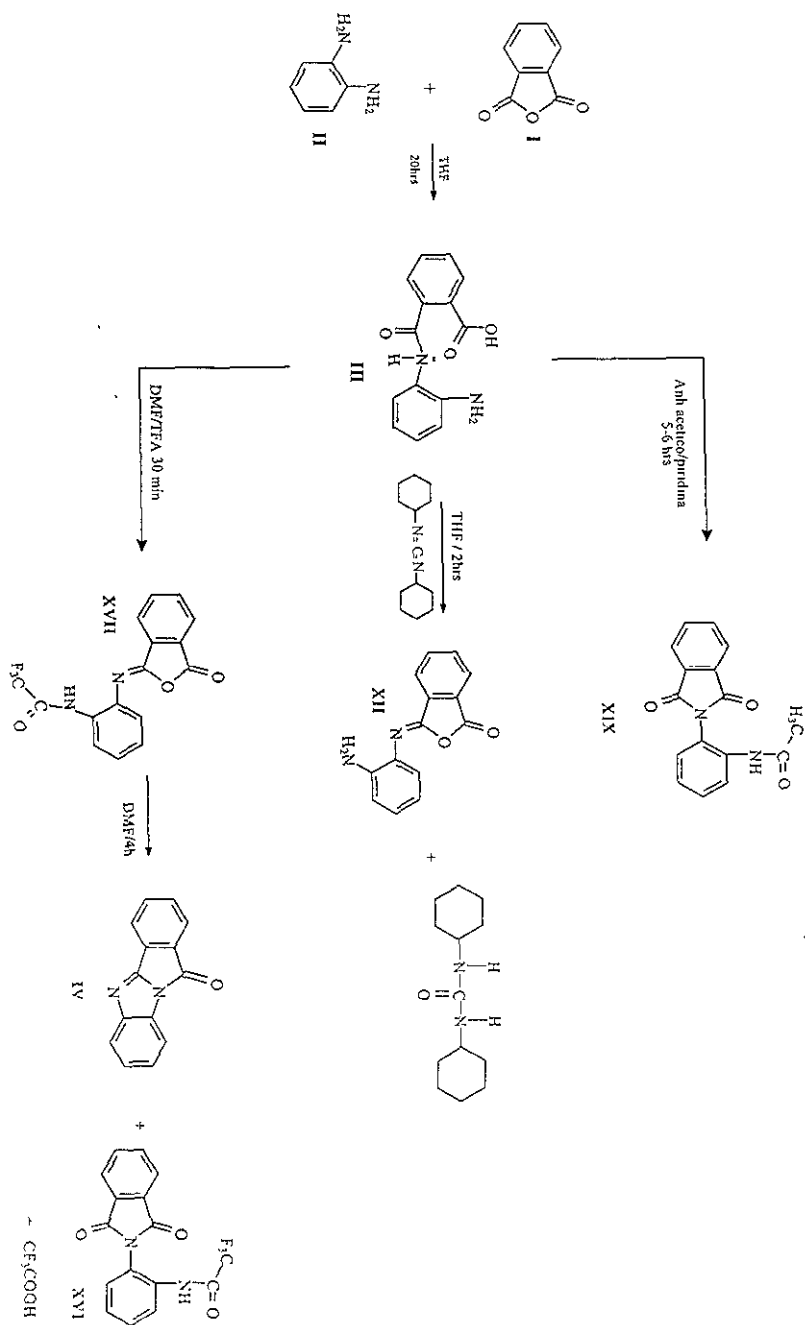
2.3.5 Termogravimetría (TGA)

Estos análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM utilizando un Analizador termogravimétrico de alta resolución Du-Pont, TGA 2950 con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para estos estudios se usaron muestras sólidas de los compuestos recién purificados y secos.

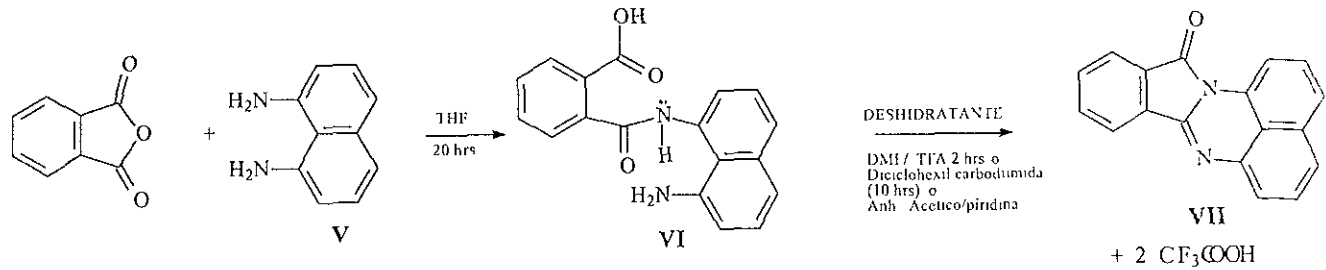
2.3.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM usando un calorímetro diferencial de barrido de T.A. Instruments modelo 2100. Para estos estudios se utilizaron muestras sólidas de los compuestos recién purificados y secos.

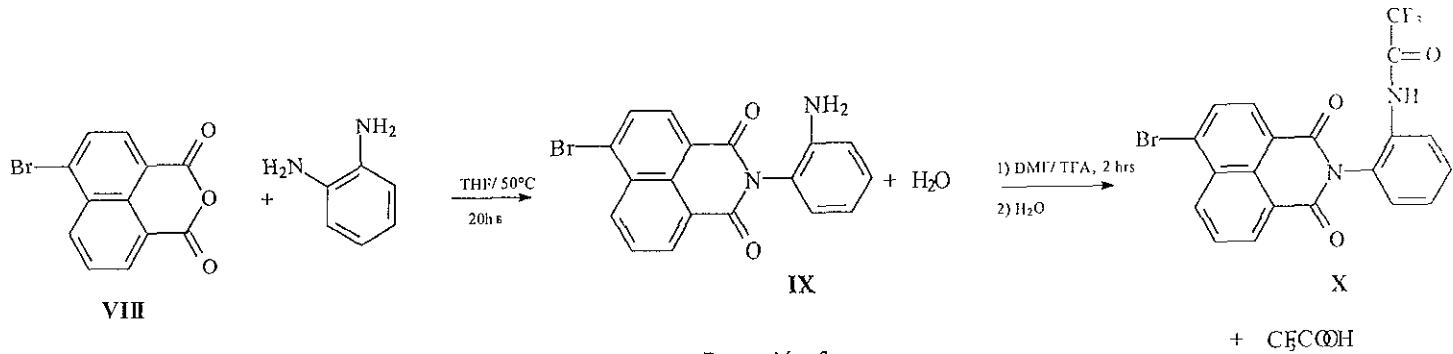
Esquema 2.1



Esquema 2.2

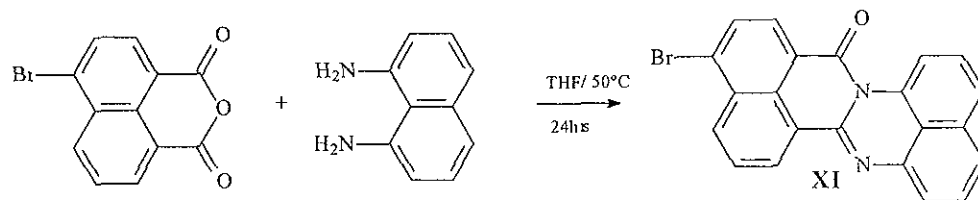


Reacción 2

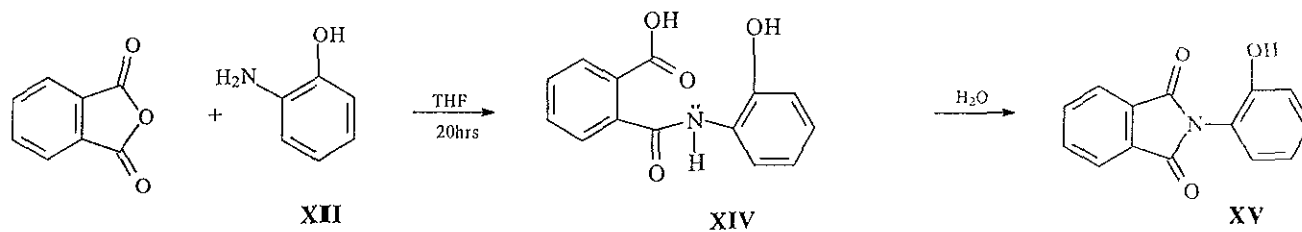


Reacción 3

Esquema 2.3



Reacción 4



Reacción 5

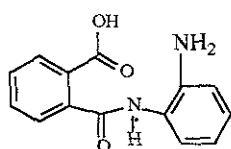
Capítulo 3. Resultados y discusión

La posibilidad de una síntesis a baja temperatura para las poli(imidazopirrolonas) y las poli(aroilenperinonas) resulta muy atractiva, ya que permitiría obtener materiales con un gran número de aplicaciones. Los polímeros de escalera pueden modificarse para ajustar sus propiedades eléctricas a un sinnúmero de necesidades que van desde compuestos aislantes hasta polímeros conductores^{8, 9} (en estado dopado). Una vez obtenidas las macromoléculas con una estructura química homogénea será posible el desarrollo de compuestos fotosensibles y materiales con propiedades ópticas no lineales.

Los resultados derivados de los experimentos realizados en este trabajo pueden dividirse en dos partes: La primera se enfoca en el efecto del tamaño del ciclo y el medio de reacción en la formación espontánea estructuras heterocíclicas de tipo imida sin la necesidad de usar algún agente deshidratante. La segunda parte agrupa las observaciones que permiten analizar la influencia del agente deshidratante, el medio de reacción, los intermediarios formados y el tamaño de los ciclos en las estructuras finales sobre las condiciones de síntesis necesarias para obtener los compuestos heterocíclicos fusionados.

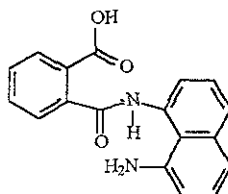
3.1 Síntesis de los precursores ácidos N-(aminoaril) ámicos

El primer paso en la síntesis de los compuestos heterocíclicos de escalera es la formación de un precursor del tipo ácido N-(aminoaril) ámico, ver figura 3.1.



Acido 2-((2-aminofenil)amino)-
carbonil}benzoico

III

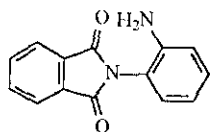


Acido 2-((8-aminonaftil)amino)-
carbonil}benzoico

VI

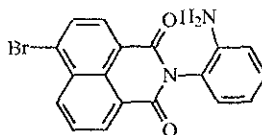
Figura 3.1

Tradicionalmente, éstas moléculas sufren una reacción de ciclación en presencia de un agente deshidratante para formar compuestos heterocíclicos de tipo imida,¹¹ ver figura 3.2. Los ácidos N-(aminoaril) ámicos constituyen uno de los principales intermediarios de las estructuras tipo escalera,^{1, 3-7, 28} de manera que nos resultará muy útil analizar en detalle los procesos que conducen a su formación



N-(2-aminofenil) ftalimida

XVIII



4-Bromo-[N-(2-aminofenil)-1,8-naftalimida

IX

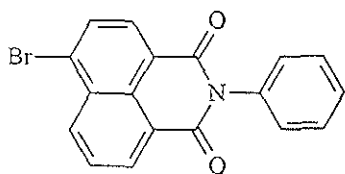
Figura 3.2

En 1973, Young⁷ observó que el ácido N-(2-aminofenil)ftalámico era capaz de ciclarse espontáneamente, es decir, en ausencia de cualquier agente deshidratante, para formar la imida correspondiente. Este fenómeno, sin duda interesante y potencialmente útil para la síntesis de polimidas, no fue estudiado con detalle sino hasta 1998.²⁸ Sin embargo, los autores de este último estudio no pudieron mejorar las conversiones observadas por Young para la reacción de ciclación espontánea, que fueron, en todos los casos, inferior al 35%. Existen dos factores principales que pueden influir en la facilidad con que se realiza el proceso espontáneo de ciclación, el grupo lateral en posición *orto* al nitrógeno que forma parte de la imida y el tamaño del ciclo imídico.

En este trabajo fue posible determinar, mediante los resultados de las reacciones 3 y 5, el efecto del tamaño del ciclo imídico en la conversión y, por lo tanto, en la facilidad con que se realiza la ciclación espontánea de los ácidos N-(aminoaril)ámicos.

Los intentos de sintetizar el precursor análogo a los ácidos **III** y **VI** a partir de anhídrido 4-bromo-1,8-Naftálico, **VIII** y 1,2-fenilendiamina, **II**, resultaron en la formación directa de la 4-Bromo[N-(2-aminofenil)]-1,8-naftalimida, ver estructura **IX** en la figura 3.2. La imida fue aislada del medio de reacción con un rendimiento de 57%, esta conversión aumentó a 76% cuando la reacción se repitió a 50°C. Los espectros de FT-IR y RMN ¹³C (APT) se presentan en las figuras 3.4 y 3.5. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta los estiramientos característicos para los grupos amina en 3422 y 3336 cm⁻¹, dos absorciones en 1703 y 1661 cm⁻¹ atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos y asimétricos de los enlaces C=O de la imida^{31, 32, 33}, una

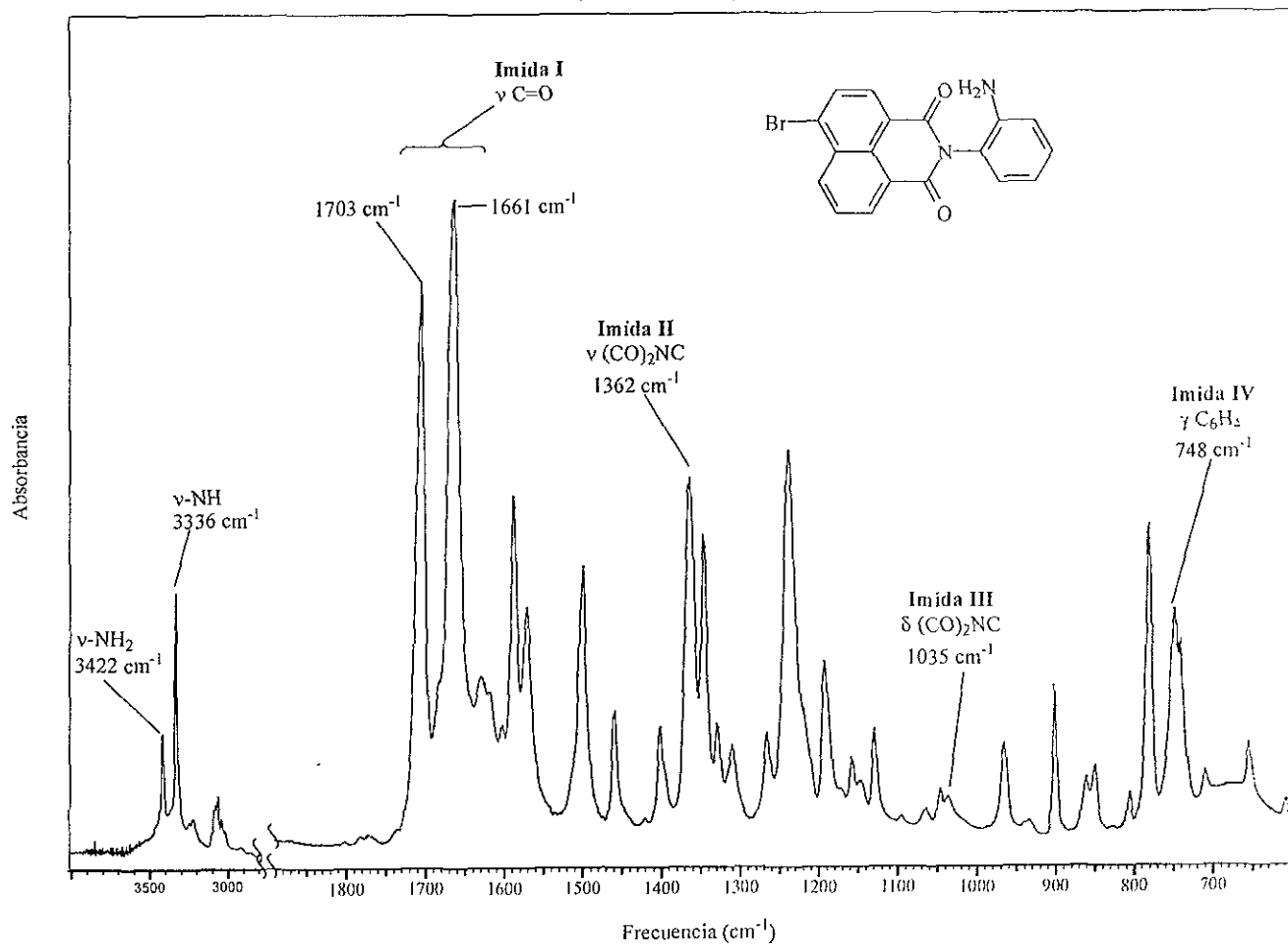
absorción de mediana intensidad en 1362cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32, 33}, una absorción en débil en 1035cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32, 33} y una absorción en 748cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente a la diamina ^{31, 32, 33}. Además de las referencias ya citadas se utilizó el espectro de infrarrojo de la 4-bromo-N-(fenil)-1,8-naftalimida, ver figura 3.3, sintetizada en este laboratorio para facilitar la asignación de las absorciones en infrarrojo. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ¹³C (APT) coinciden con la estructura propuesta, IX. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ¹H-¹H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de cloroformo fue de $261\text{-}262^\circ\text{C}$. El análisis por espectrometría de masas muestra los dos iones moleculares correspondientes a los 2 isótopos del bromo con una relación m/z de 368 y 366, así como los fragmentos correspondientes al rearrreglo imida – compuesto heterocíclico fusionado ($m/z = 349, 351$)



4-Bromo-N-(fenil)-1,8-Naftilimida
XX

Figura 3.3

4-Bromo-N-(2-aminofenil)-1,8-Naftilimida



4-Bromo-N-(2-aminofenil)-1,8-naftilimida

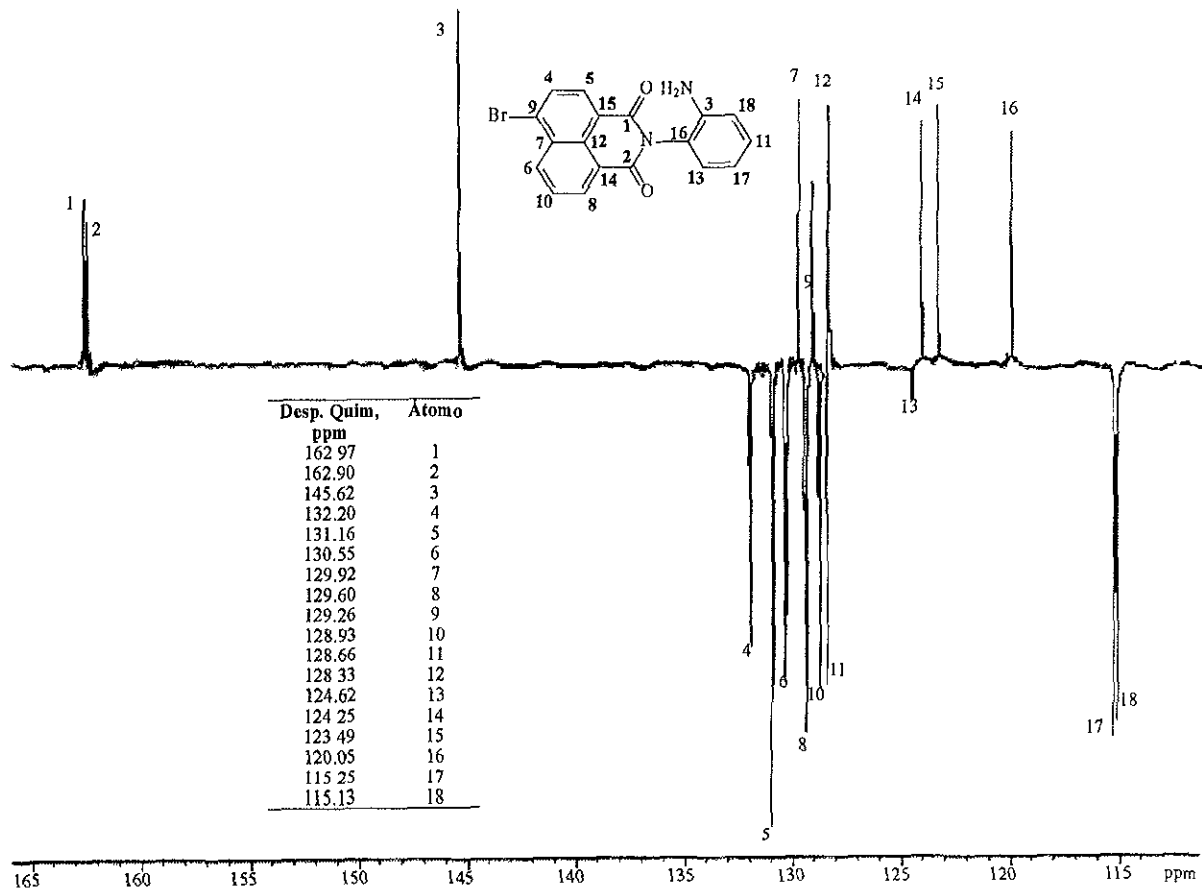


Figura 3.5

La conversión de la reacción 3 para formar la imida correspondiente, **IX**, es el doble que la observada para la ciclación espontánea del ácido **III** (reacción 1) para formar la imida con un heterociclo de 5 miembros, **XVIII**. El aumento en el rendimiento del proceso de ciclación espontánea puede atribuirse en su mayoría al aumento en el número de átomos que forman el heterociclo imídico. Este incremento de 5 a 6 miembros en el anillo tiene como resultado una disminución en la tensión a presente en el mismo. Un anillo de 5 miembros implica un ángulo de alrededor de 107° entre los enlaces heteroanulares, mientras que para un anillo de 6 miembros el ángulo es de 120° . Al tomar en cuenta que los átomos de carbono presentes en los ciclos imídicos tienen hibridación sp^2 , cuyas conformaciones más estables poseen ángulos entre enlaces de 120° , puede entenderse el origen de la diferencia de tensión anular entre los dos sistemas. Es de esperarse, pues, que aquel compuesto cuyos ángulos entre enlaces sean más parecidos a los de la conformación energéticamente más favorable se forme más fácilmente. La hipótesis de la disminución de tensión en el heterociclo imídico al pasar de 5 a 6 miembros concuerda con el cambio en las frecuencias de vibración del sistema heteroanular al pasar de 5 a 6 miembros, como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1, Frecuencias de vibración para las imidas de 5 y 6 miembros.

Vibración	Imida de 5 miembros	Imida de 6 miembros
C=O simétrica	1780 ^a -1788 ^b	1703
C=O asimétrica	1720 ^a -1701 ^b	1661
OC-N-CO axial	1380 ^a -1388 ^b	1362

^a vibraciones de N-(2-aminofenil)ftalimida ^bvibraciones de N-(2-hidroxifenil)ftalimida

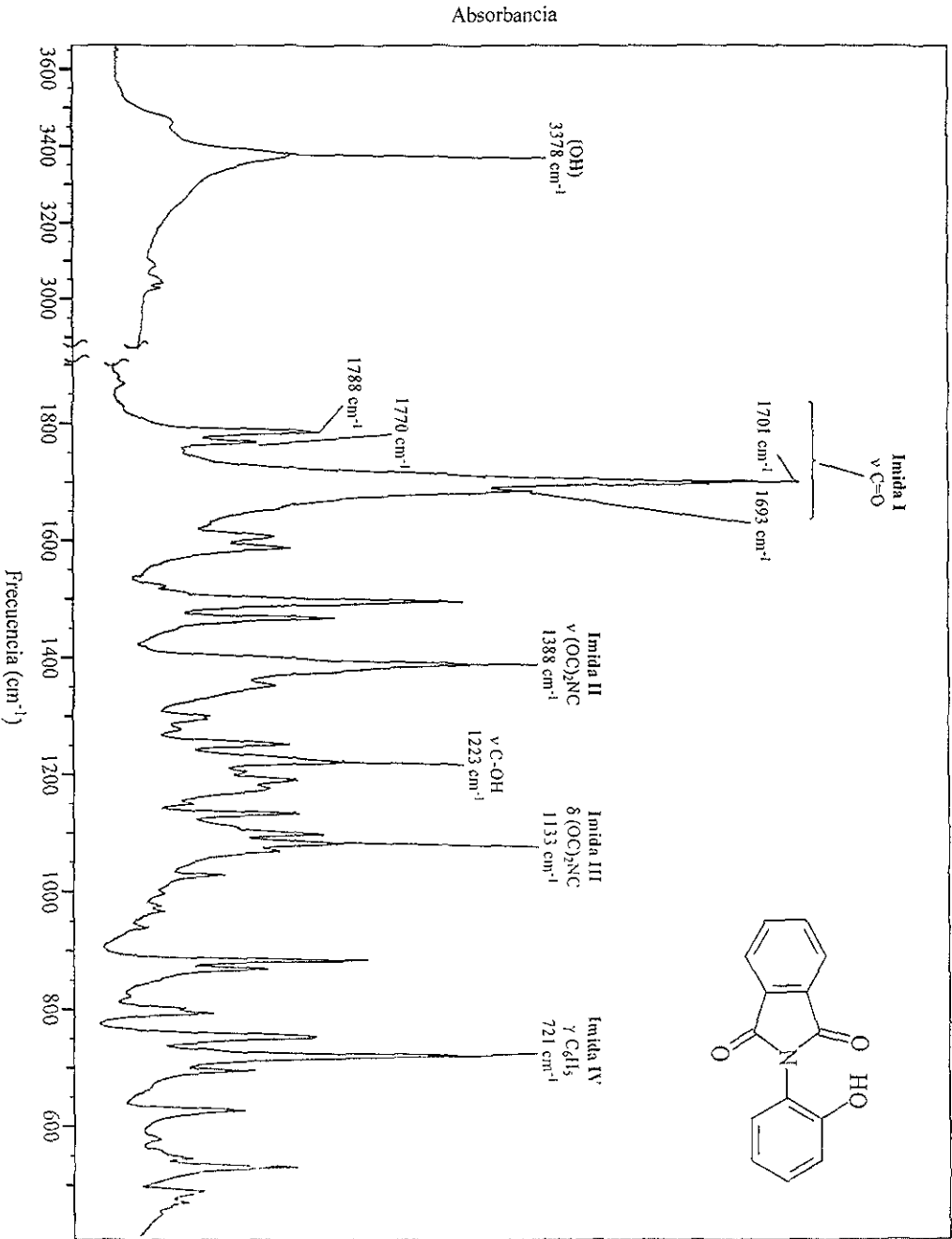
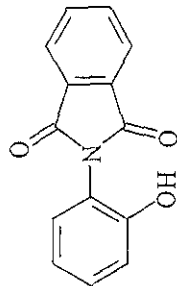
Es posible argumentar, sin embargo, que en el caso de la reacción 3 el aumento en la conversión se deba a un incremento en el carácter electrofílico de los grupos carbonilo

del anhídrido con un átomo de bromo en el sistema naftalénico. Con el objeto de comprobar esta hipótesis, se repitió la reacción 3 utilizando anhídrido 1,8-naftalendicarboxílico y se encontró una conversión máxima para la imida de 49% después de 36 horas de reacción a 20°C. Este resultado permite atribuir parte del incremento en el rendimiento al átomo de bromo, pero al comparar este último valor con la conversión del derivado bromado, 57%, es posible ver que el aumento en la facilidad de formación de la imida se debe principalmente a la disminución de tensión en el anillo heterocíclico.

Desde las primeras observaciones del fenómeno de ciclación espontánea, el efecto fue adscrito al aumento de densidad electrónica en los átomos de nitrógeno provocada por la presencia de otro átomo de nitrógeno en la posición vecina del sistema aromático. Sin embargo, resulta muy interesante investigar si la ciclación espontánea de los ácidos N-(aril)ámicos sustituidos también es favorecida por la presencia de otros grupos electrodonadores. Con la intención de investigar si el efecto podía extenderse a otros grupos donadores de densidad electrónica se llevó a cabo la síntesis del ácido N-(2-hidroxifenil)ftalámico, **XIV**, ver reacción 5. Este compuesto, al igual que el ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III**, fue tratado con una mezcla de N,N-dimetilformamida/agua o etanol favorecer la formación de la imida hidroxil-sustituida correspondiente. El tratamiento de **XIV** resultó en la formación de la N-(2-hidroxifenil)ftalimida con una conversión de 34%, los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) se presentan en las figuras 3.6 y 3.7. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: un estiramiento característico para los grupos hidroxilo³² en 3378cm^{-1} , cuatro absorciones en 1788, 1770, 1701 y 1693cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos

(1788 y 1770) y asimétricos (1701 y 1603) de los enlaces C=O de la imida^{31, 32}, en general se esperarían sólo dos bandas estas absorciones sufren un desdoblamiento debido a su interacción, conocida como resonancia de Fermi, con los sobretonos de las vibraciones del anillo aromático, una absorción de mediana intensidad en 1388cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32}, una absorción en 1133cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32} y una absorción en 721cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente al 2-aminofenol^{31, 32}. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta¹⁵. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad. El punto de fusión del compuesto después de recristalizarlo de etanol es de 145°C . El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 239.

N-(2-hidroxifenil)malimida



N-(2-hidroxifenil)ftalimida

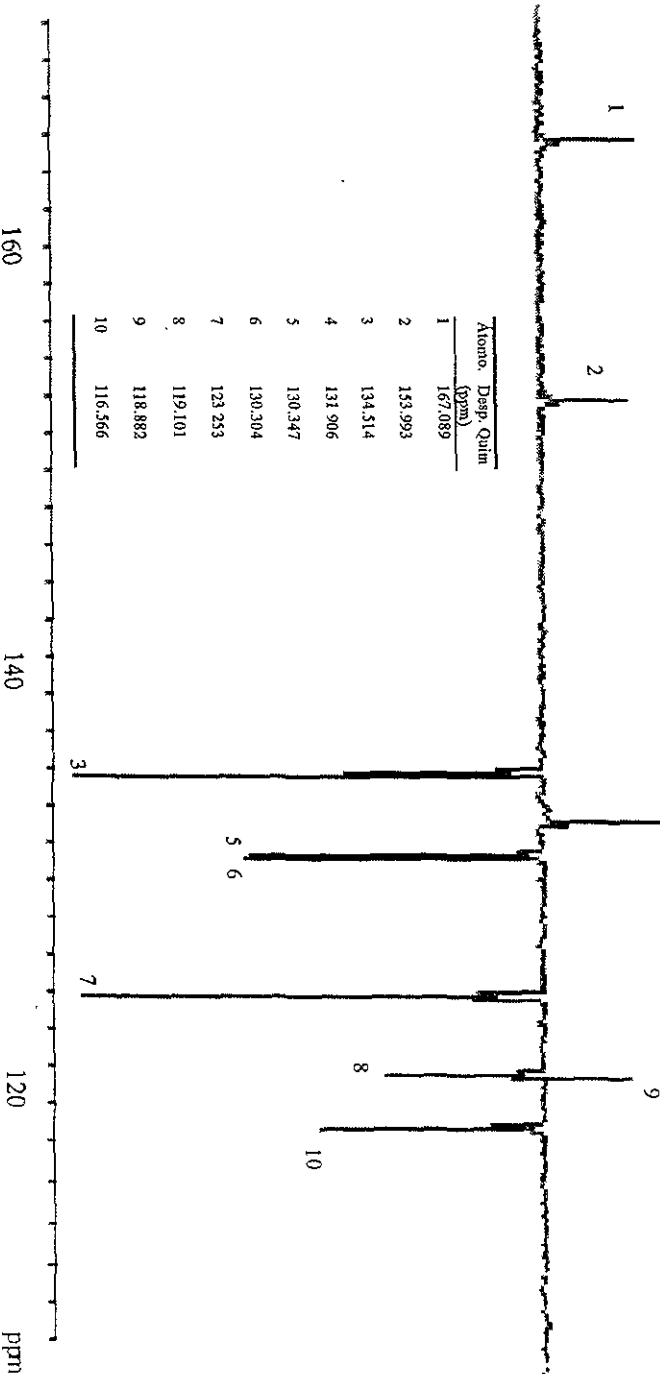
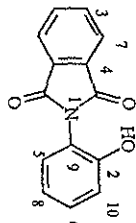


Figura 3.7

3.2 Formación de estructuras heterocíclicas fusionadas tipo escalera

Con el objeto de hacer la descripción y el análisis de estos resultados lo más clara posible, las observaciones están agrupadas de manera que permitan apreciar fácilmente el efecto del agente deshidratante, el grupo saliente producido, el intermediario formado y el número de átomos que forman el sistema heteroanular fusionado.

3.2.1 Efecto del agente deshidratante utilizado sobre las reacciones de ciclación

Para determinar la influencia del carácter ácido del agente deshidratante utilizado en las reacciones de ciclación para formar compuestos heterocíclicos fusionados se probaron 3 agentes distintos, anhídrido acético/piridina, dicitclohexilcarbodiimida y anhídrido trifluoroacético.

3.2.1.1 Ciclación usando una mezcla de anhídrido acético y piridina

El tratamiento de **III** (ver figura 3.8) con una mezcla 50/50 v/v de anhídrido acético/piridina dio lugar a la formación de la N-(2-acetamidofenil)ftalimida, **XIX**, con un rendimiento superior al 94%

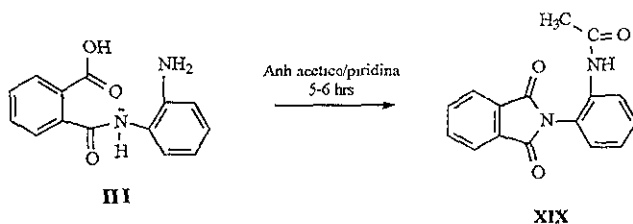


Figura 3.8

Los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) se muestran en las figuras 3.9 y 3.10, respectivamente. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una absorción en 3335 cm^{-1} atribuible al estiramiento característico (ν) para los grupos NH de la amida, una absorción en 1682 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del carbonilo de la amida,^{32,34} una absorción en 1532 cm^{-1} atribuible a la flexión (δ) del enlace NH de la amida,^{32,34} cuatro absorciones en 1782 , 1765 , 1721 y 1707 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos (1782 y 1765) y asimétricos (1721 y 1707) de los enlaces C=O de la imida^{31, 32}, en general se esperarían sólo dos bandas para este grupo, pero las absorciones sufren un desdoblamiento debido a su interacción, conocida como resonancia de Fermi, con los sobretonos de las vibraciones del anillo aromático, una absorción de mediana intensidad en 1383 cm^{-1} atribuible al estiramiento axial (ν) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32}, una absorción en 1111 cm^{-1} atribuible a la flexión en el plano (δ) del grupo $(\text{CO})_2\text{NC}$ ^{31, 32}, y una absorción en 723 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del anillo aromático perteneciente a la diamina^{31, 32}. Las señales y los desplazamientos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta. Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 280 (int. rel. 82%), así como algunos fragmentos producto del desprendimiento del grupo acetilo ($m/z = 238$, int. rel. 77%) y el rearreglo de la imida al compuesto escalera ($m/z=220$, int. rel. 48%)

N-(2-acetamidofenil)ftalimida

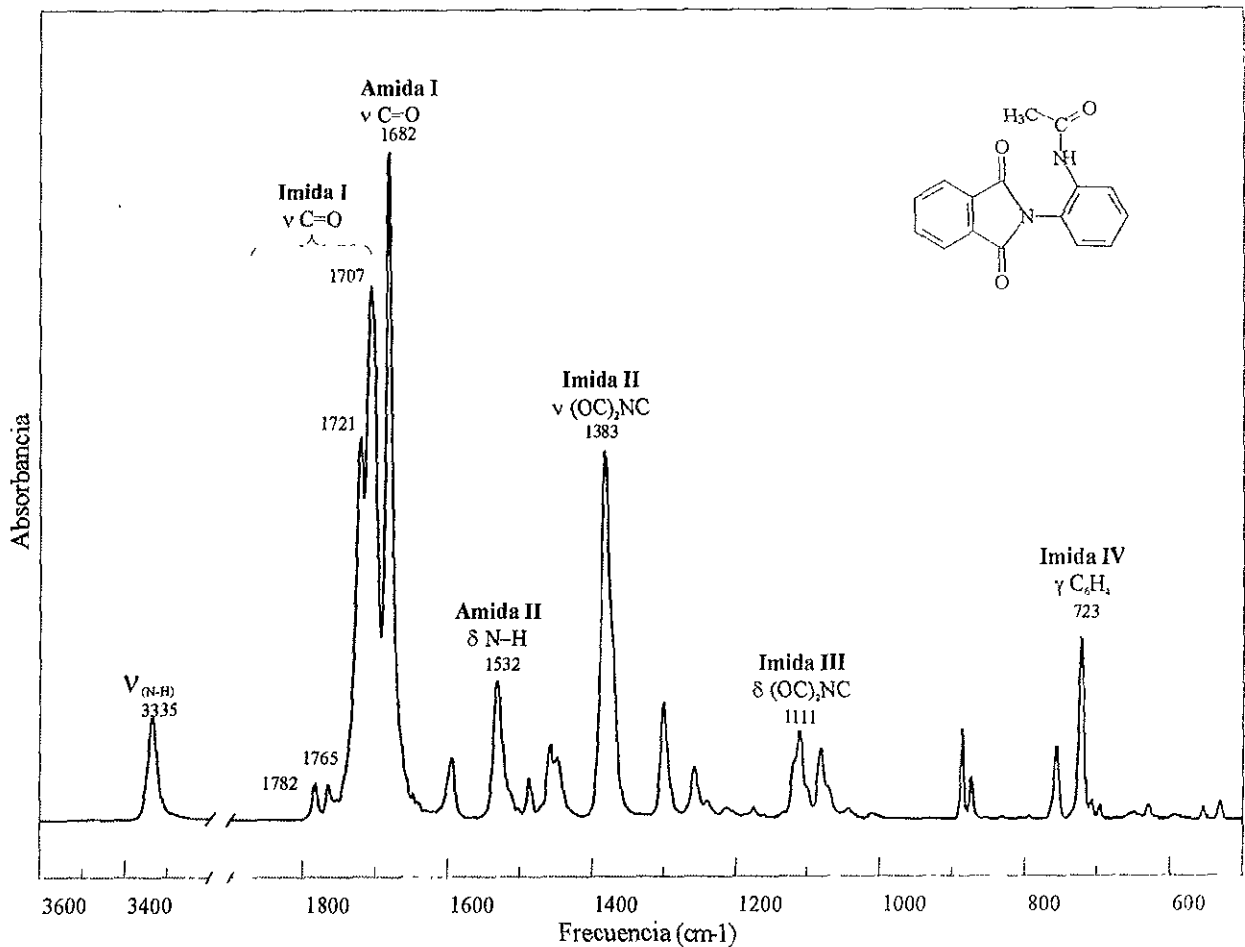
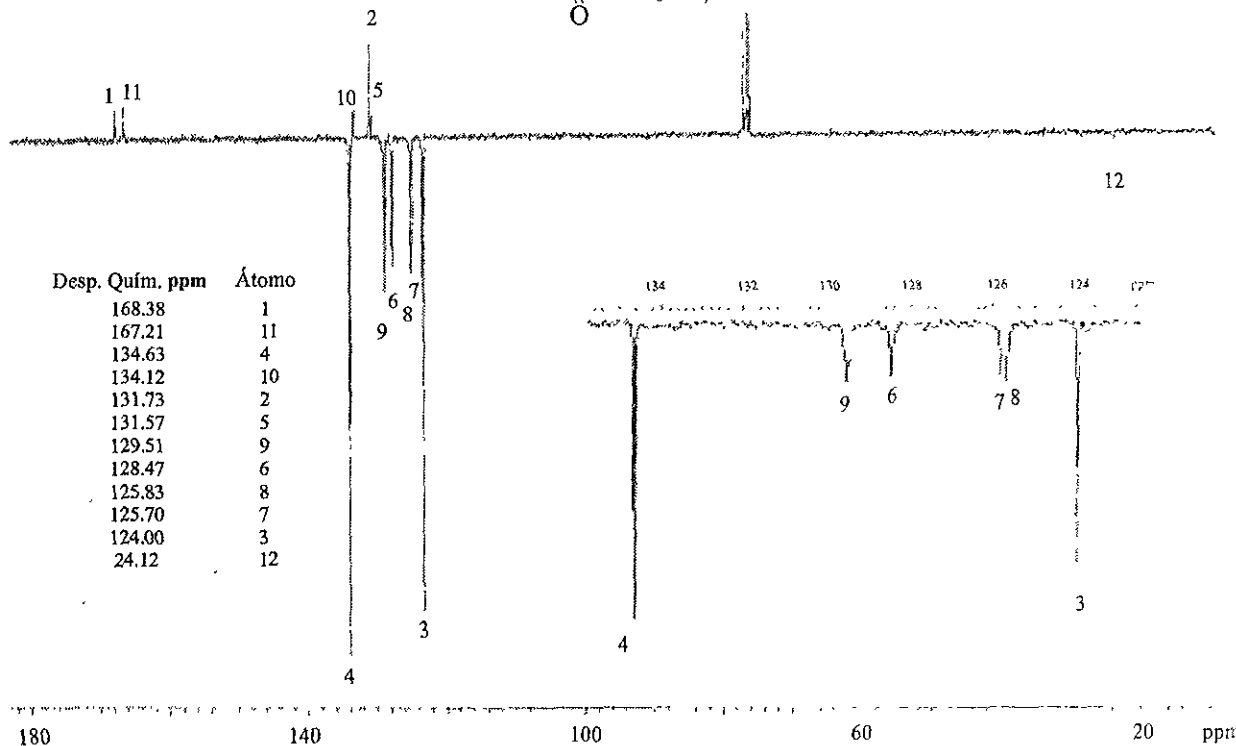
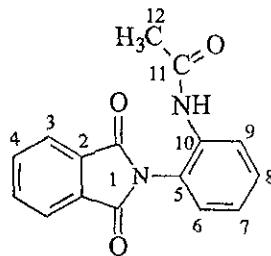


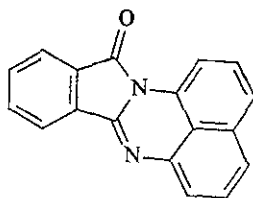
Figura 3 9

N-(2-acetamidofenil)ftalimida



El compuesto **XIX** es estable y no sufre una segunda reacción de ciclación para formar el compuesto heteroanular fusionado correspondiente. El análisis termogravimétrico de la imida mostró una pérdida uniforme de peso alrededor de 270°C, por lo tanto, puede afirmarse que el tratamiento térmico de **XIX** no produce el compuesto escalera esperado.

El tratamiento del precursor **VI**, ver figura 3.1, con la mezcla de anhídrido acético/ piridina resultó en la formación del compuesto heterocíclico fusionado correspondiente, **VII** (ver figura 3.11). El nombre de esta sustancia según las reglas de nomenclatura de la IUPAC es: 12-Oxo-12H-isoindolo-[2,1-a]-perimidina. Sin embargo, por simplicidad, utilizaremos la nomenclatura alternativa propuesta por Manukian²⁷ quien llamó a este compuesto Ftaloperinona. El rendimiento de ftaloperinona obtenida por este método fue de 96%.

**VII**

Ftaloperinona

Figura 3 11

Los espectros de FT-IR y RMN ¹³C (APT) se presentan en las figuras 3.12 y 3 13. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una absorción en 1720 cm⁻¹ asignable al estiramiento (ν) del carbonilo de la parte isoindólica^{27, 14} y dos señales en 1650 cm⁻¹ y 1406 cm⁻¹ atribuibles a los estiramientos (ν)

de los enlaces C=N y C-N del grupo perimidina. Las señales y los desplazamientos químicos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34, 35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron, además de los experimentos APT y DEPT, espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR, así como la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad y algunas bibliotecas con espectros similares al compuesto de interés.³⁵ Debido a la similitud de ambientes químicos en algunos protones y carbonos naftalénicos, la asignación de sus señales en resonancia no puede hacerse de manera definitiva. Las asignaciones presentadas en el espectro 3.13 son la propuesta más probable de acuerdo con la información disponible. El punto de fusión para este compuesto fue de 230°C , lo cual corresponde con los reportes previos²⁷. El análisis por espectroscopia UV-Vis muestra dos máximos de absorción en 452 nm y 474 nm con coeficientes de extinción de $5.9 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $5.75 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado con una relación m/z de 270

Ftaloperinona

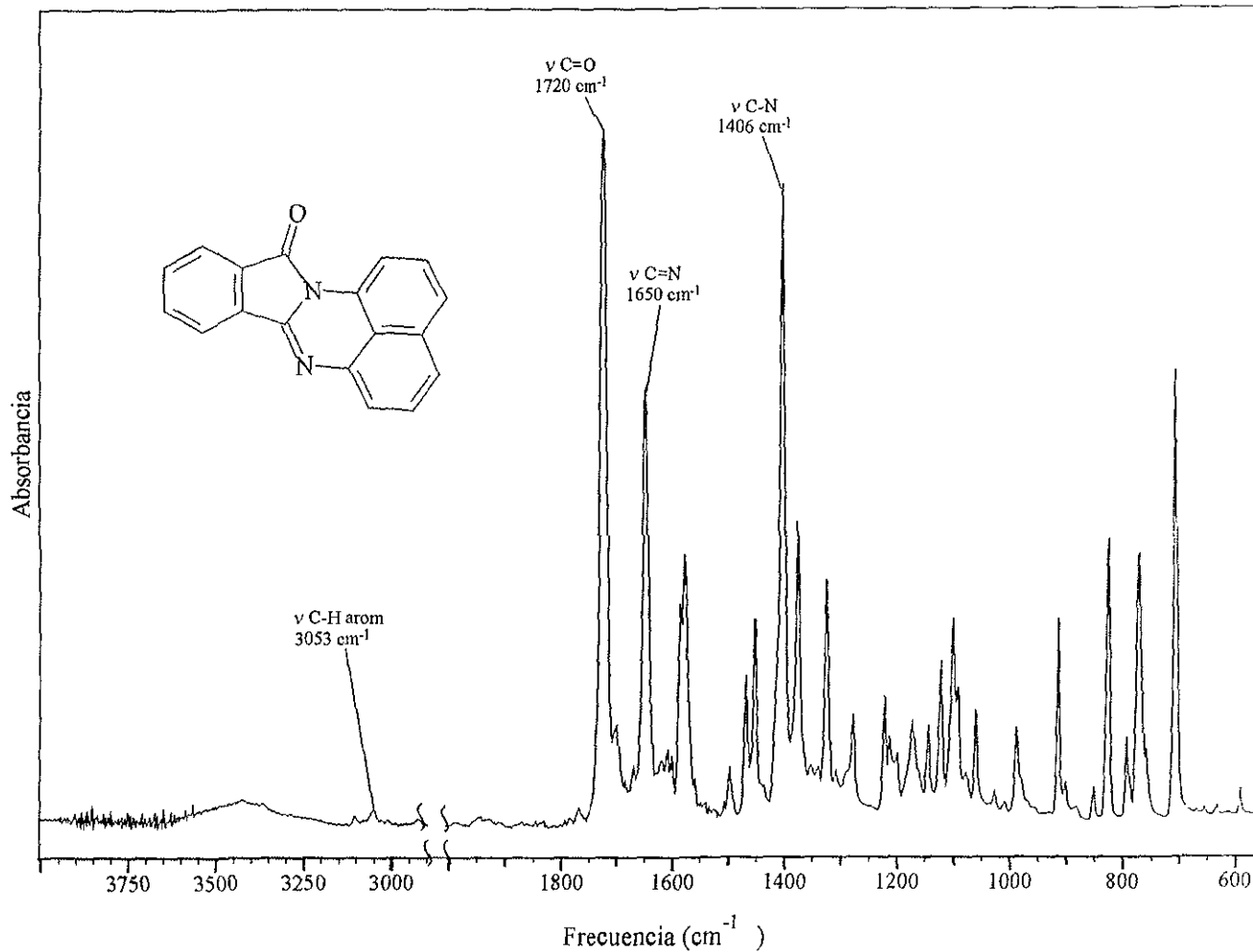


Figura 3.12

Ftaloperinona

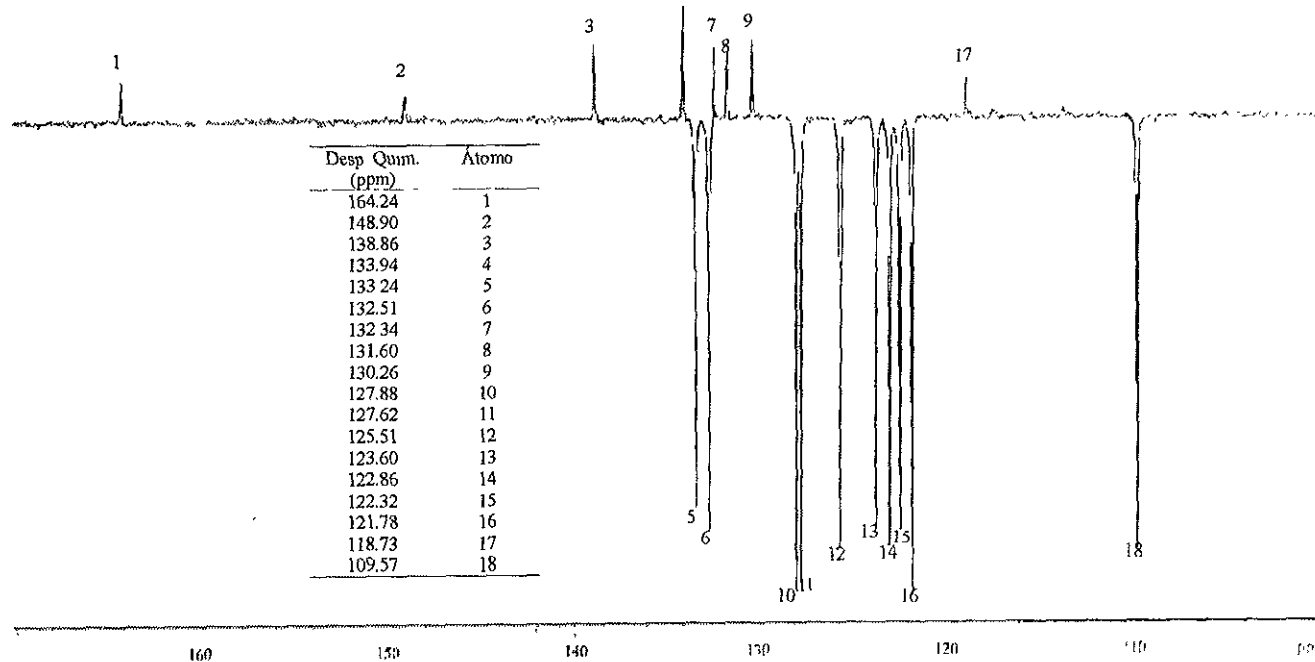
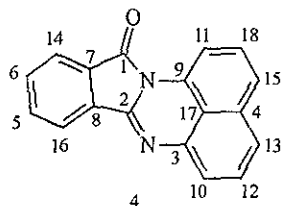


Figura 3.13

3.2.1.2 Ciclación usando dicitclohexilcarbodiimida

La utilización de dicitclohexilcarbodiimida como deshidratante para tratar el ácido **III**, ver figura 3.14, resultó en la formación de la N-(2-aminofenil)ftalisoimida.

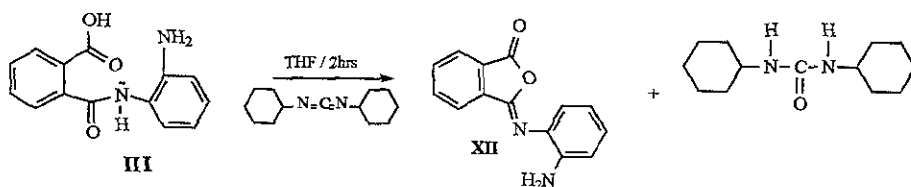


Figura 3.14

El rendimiento para este compuesto fue de 75%, los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) se presentan en las figuras 3.15 y 3.16. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Dos absorciones en 3462 cm^{-1} y en 3357 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos (ν) del grupo NH_2 , una absorción en 1778 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}=\text{O}$,³⁴ una absorción en 1602 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}=\text{N}$ ³⁴ y una absorción en 920 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}$ del anillo iminolactónico³⁴. Las señales y los desplazamientos químicos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34,35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY y HETCOR, además de la herramienta de análisis incluida en el paquete Sadtler Suite de Biorad y algunas bibliotecas con espectros similares al compuesto de interés³⁵ Esta sustancia funde con descomposición a 134°C El tratamiento del compuesto **XII** con N,N-dimetilformamida produce su isomerización parcial a la N-(2-aminofenil)ftalimida, ver figura 3 2

Al tratar el precursor **VI**, ver figura 3.1, con dicitohexilcarbodiimida se obtuvo ftaloperinona, **VII**, ver figura 3.11 como único producto con una conversión de 94%. Después de recristalizar el producto de acetonitrilo se obtuvieron cristales anaranjados de ftaloperinona con características muy semejantes a las del precipitado resultante del tratamiento de **VI** con una mezcla de anhídrido acético/piridina.

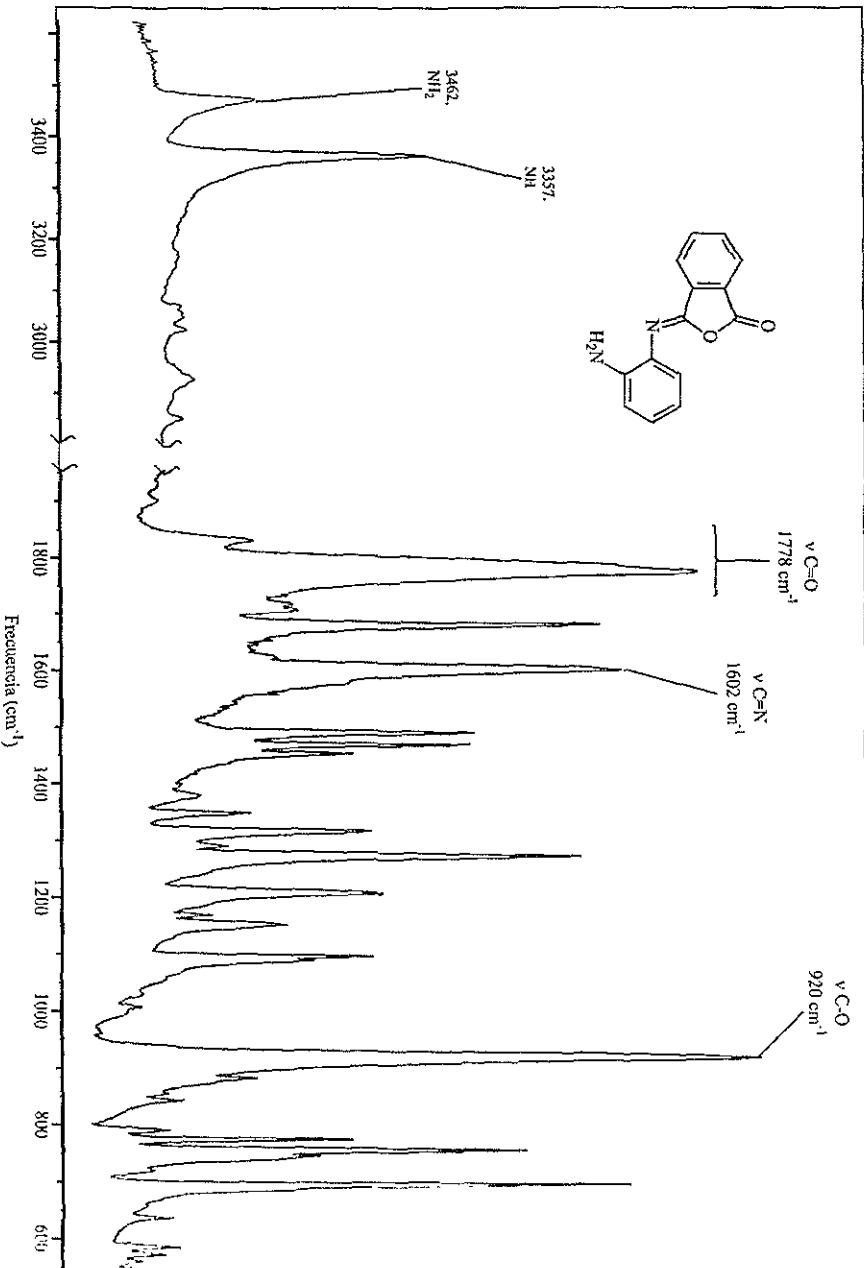


Figura 3.15

N-(2-aminofenil)ftalisomida

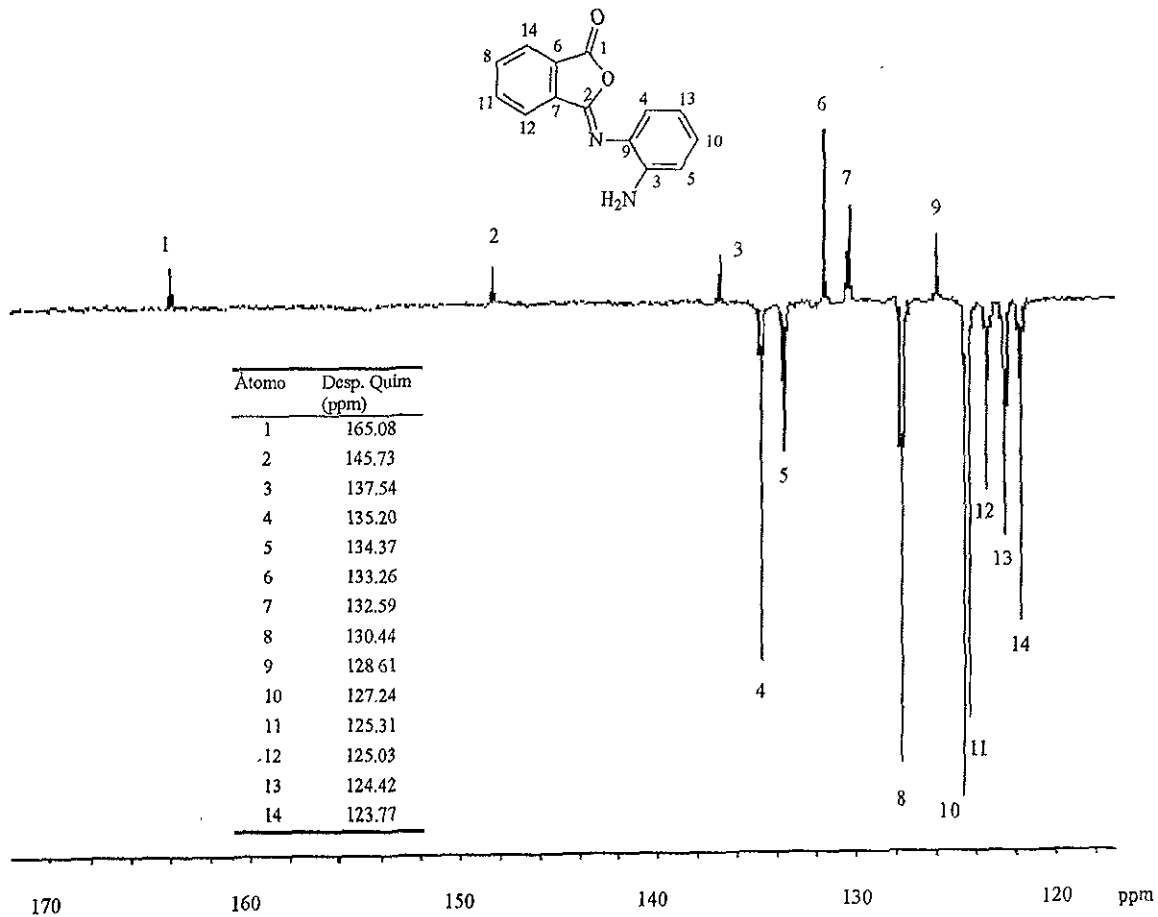


Figura 3.16

3.2.1.3 Ciclación usando anhídrido trifluoroacético

El uso de anhídrido trifluoroacético como agente deshidratante para tratar el ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III**, resultó en la formación de la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida, **XVII**, ver figura 3.17.

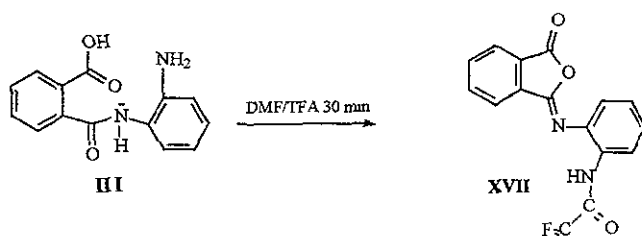
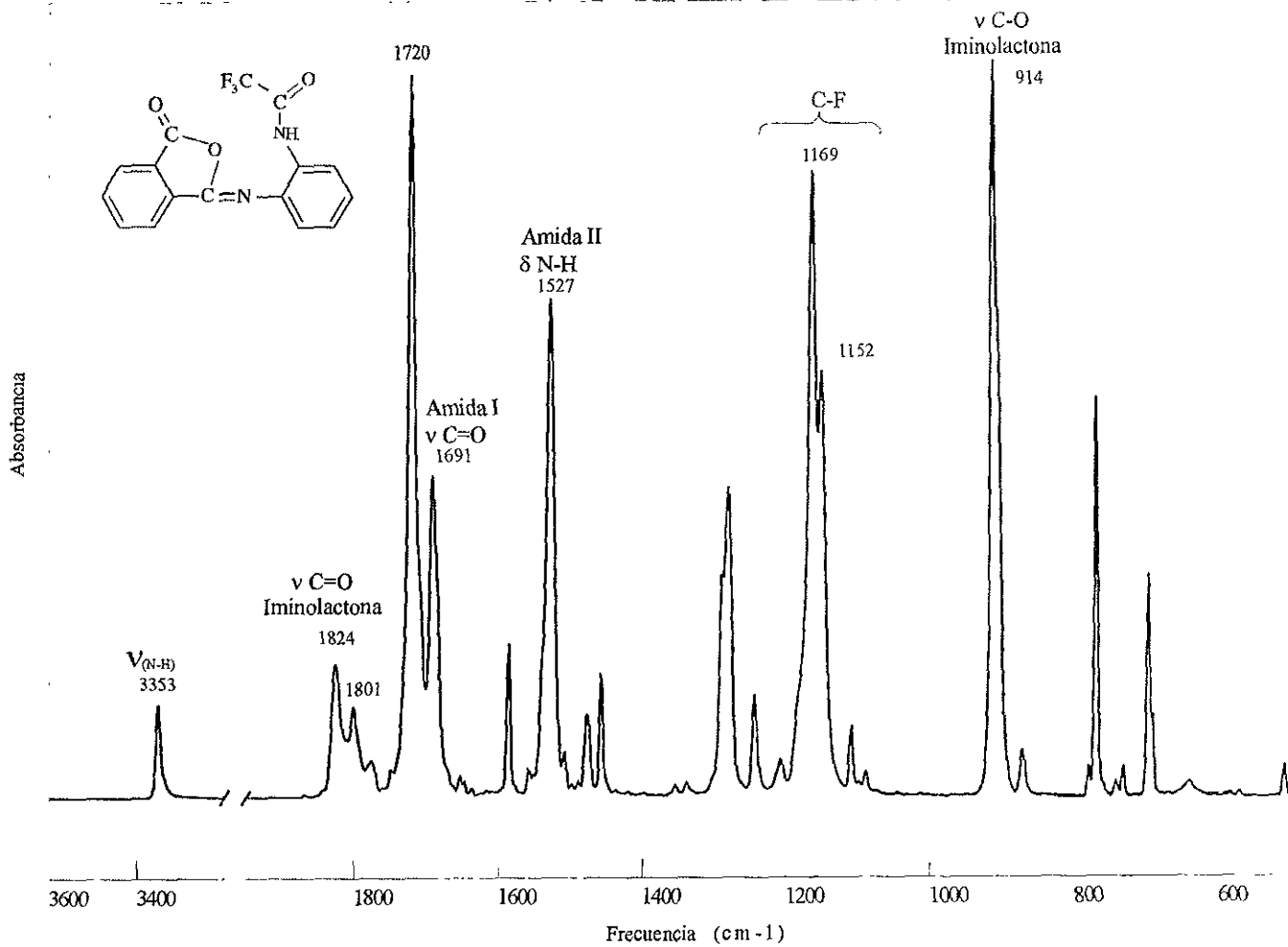


Figura 3.17

La conversión del ácido a la ftalisoimida trifluoroacetamido- sustituida es de 94%. Los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) se muestran en las figuras 3.18 y 3.19. El espectro FTIR muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una absorción en 3353 cm^{-1} que corresponden al estiramiento (ν) del grupo NH de la amida, dos absorciones en 1824 y 1801 cm^{-1} atribuibles al estiramiento (ν) del enlace C=O del anillo iminolactónico,³⁴ una absorción en 1691 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O³⁴ de la amida, una absorción en 1527 cm^{-1} asignable a la flexión (δ) del enlace N-H de la amida,³⁴ dos absorciones en 1169 y 1152 cm^{-1} que indican la presencia de un grupo CF_3 y una absorción en 914 cm^{-1} atribuible al estiramiento del enlace C-O del anillo iminolactónico³⁴. Las señales y los desplazamientos químicos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34, 35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR. El compuesto obtenido tiene un punto de fusión de 150°C , determinado por Calorimetría Diferencial de Barrido

(DSC) a una velocidad de calentamiento de 5°C /min. Además de la endoterma correspondiente a la fusión, el DSC muestra un pico exotérmico que corresponde, según los datos del análisis termogravimétrico, a un rearrreglo ftalisoimida - 1,2-benzoilencimidazol. Una superposición de la curva de TGA y la de DSC para la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida, **XVII**, se muestra en la figura 3.20

N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida



N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida

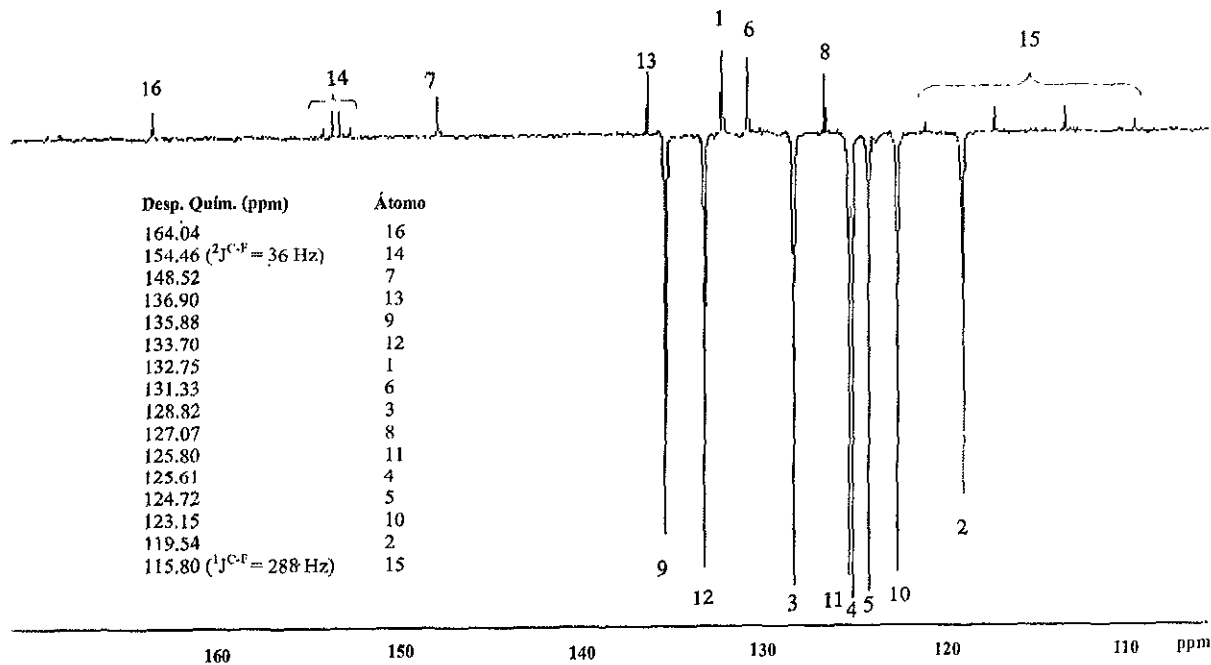
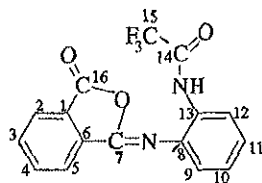


Figura 3-19

Curvas de TGA y DSC para la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida

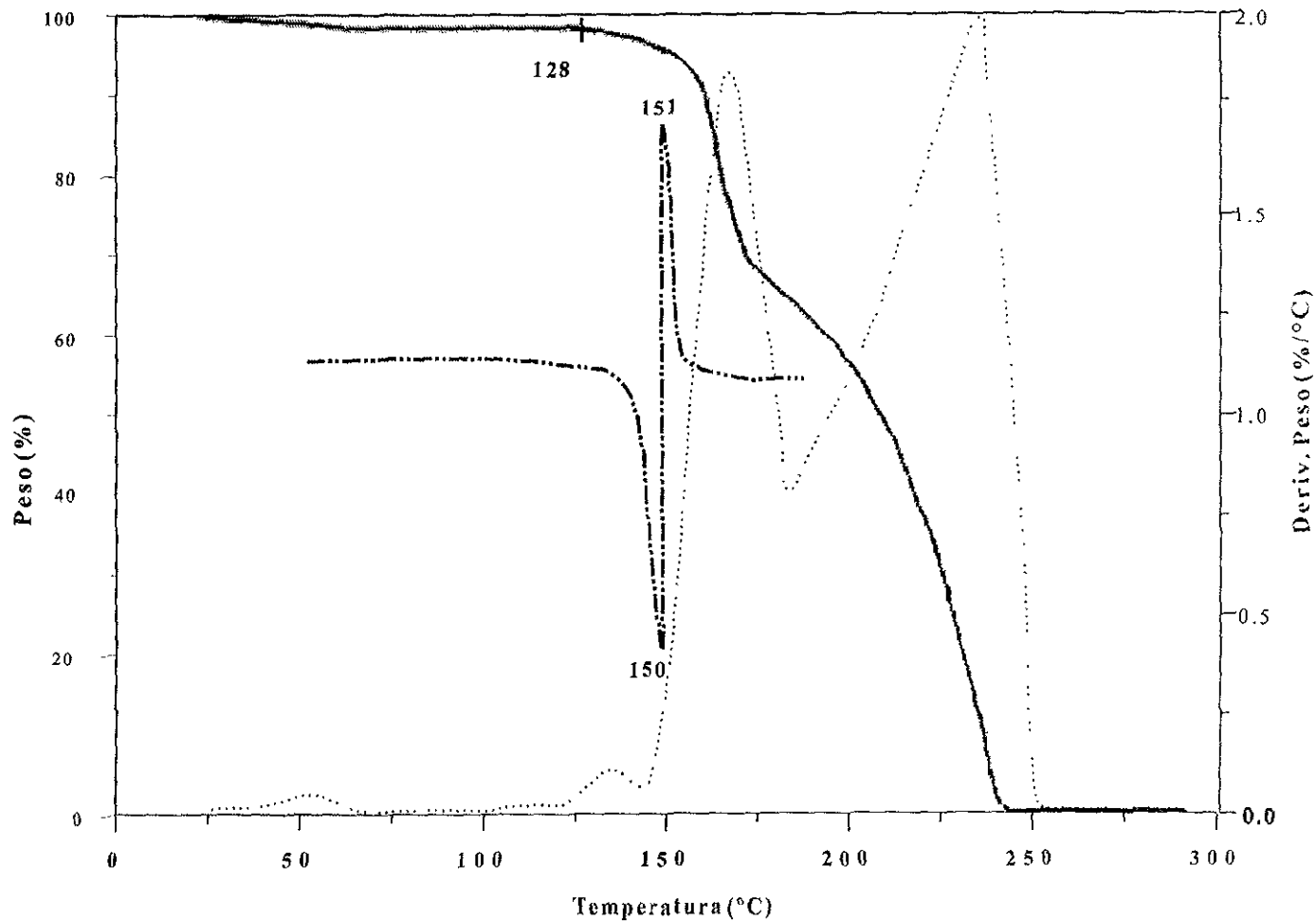


Figura 3.20

Al tratar **XVII** con N,N-dimetilformamida se obtienen cristales amarillos del compuesto heterocíclico fusionado 1,2-Benzoilenbencimidazol, **IV**, y la imida trifluoroacetamido- sustituida, N-(2-trifluoroacetamidofenil)-ftalimida, **XVI**, ver figura 3.21. Los rendimientos para estos dos compuestos fueron de 30% y 67%, respectivamente.

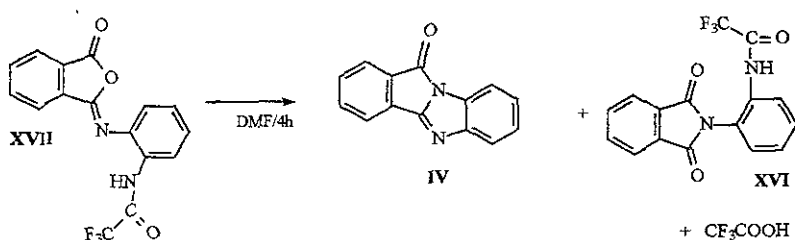


Figura 3.21

Los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) para estos dos compuestos se muestran en las figuras 3.22, 3.23, 3.24 y 3.25.

El espectro de FTIR para el 1,2-benzoilenbencimidazol, **IV**, muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Dos absorciones en 1762 cm^{-1} y 1739 cm^{-1} que corresponden al estiramiento (ν) del carbonilo de la parte isoindólica,^{27,34} una absorción en 1619 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}=\text{N}$ del anillo bencimidazólico³⁴ y una absorción en 1443 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace $\text{C}-\text{N}$ del ciclo bencimidazol³⁴. Las señales y los desplazamientos químicos³⁴ observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34, 35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron, además de los experimentos APT y DEPT, espectros $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY y HETCOR.

1,2 Benzoilenbencimidazol

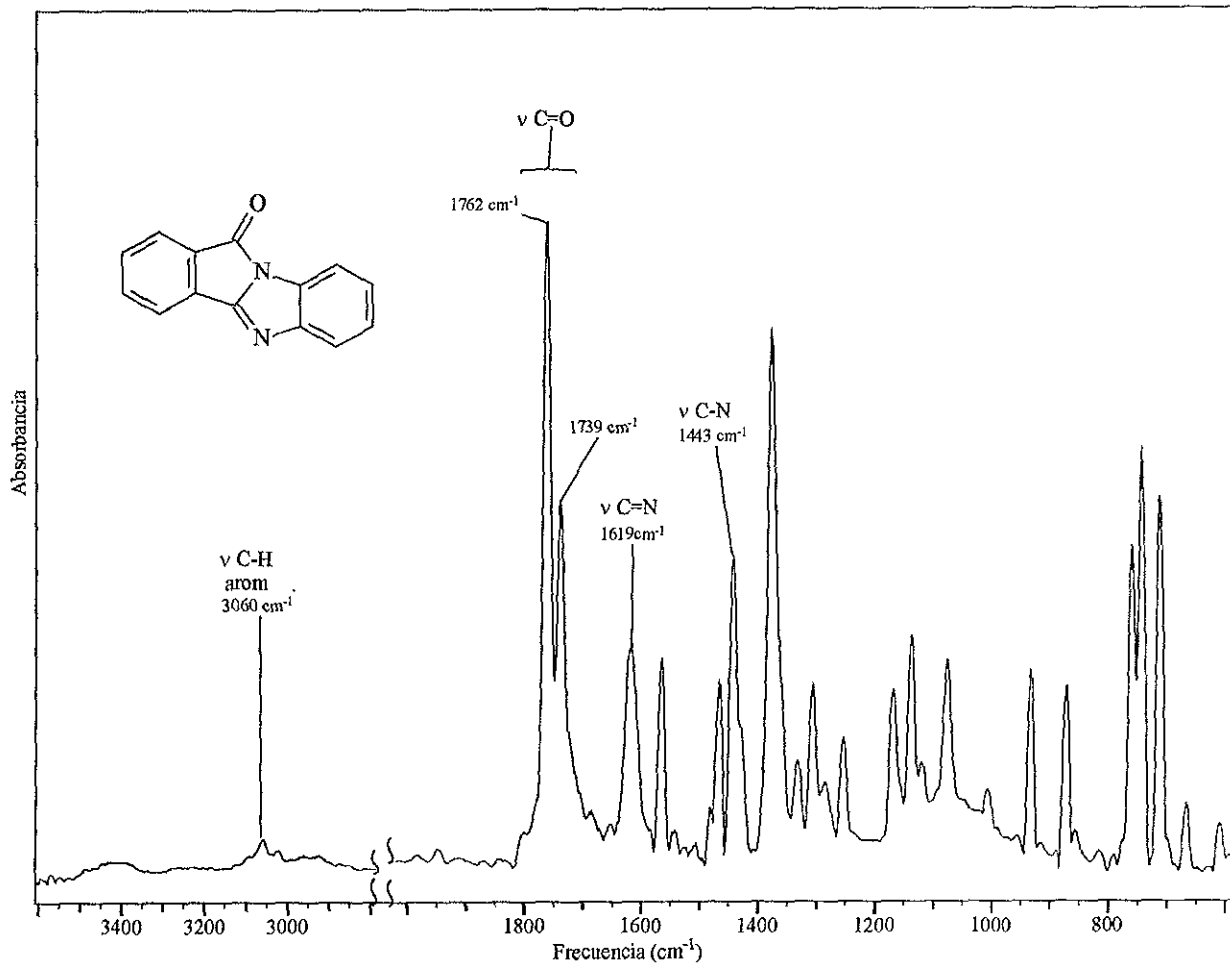
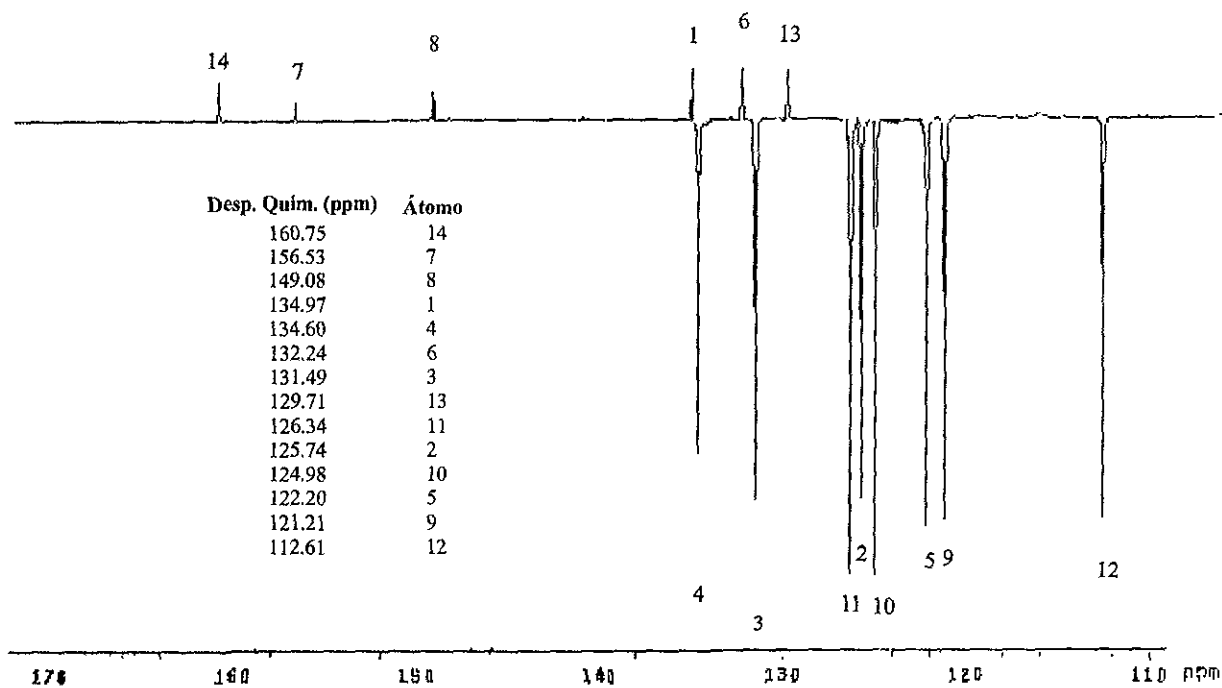
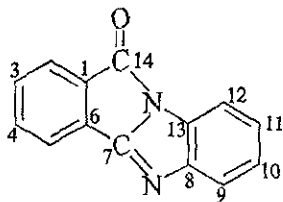


Figura 3.22

1,2-Benzoilbencimidazol



El punto de fusión del 1,2-benzoilbencimidazol fue de 214°C. El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado y un patrón de fragmentación congruente con la estructura propuesta. El 1,2-benzoilbencimidazol presenta un máximo de absorción en el rango UV-Vis en 334 nm con un coeficiente de absortividad de $3.3 \times 10^3 \text{ lt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

El espectro FTIR de la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalimida, **XVI**, muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una absorción en 3275 cm^{-1} que corresponden al estiramiento (ν) del grupo NH de la amida, cuatro absorciones en 1786 , 1767 , 1728 y 1713 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) simétricos (1786 y 1767) y a los estiramientos (ν) asimétricos (1728 y 1713) del enlace C=O del anillo imídico,^{31, 32, 34} una absorción en 1697 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O³⁴ de la amida, una absorción en 1541 cm^{-1} asignable a la flexión (δ) del enlace N-H de la amida,³⁴ una absorción en 1390 cm^{-1} que corresponde al estiramiento (ν) del grupo $(\text{OC})_2\text{NC}$,³¹ un multiplete de absorciones entre 1251 y 1142 cm^{-1} que indica la presencia de un grupo CF_3 , una absorción en 1116 atribuible a la flexión (δ) del grupo $(\text{OC})_2\text{NC}$ ³¹ y una absorción en 715 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del grupo C_6H_4 ^{31, 34}. Las señales y los desplazamientos químicos observados en el espectro RMN ¹³C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34, 35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron, además de los experimentos de APT y DEPT, espectros ¹H-¹H COSY y HETCOR. El punto de fusión de la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalimida fue de 238°C El análisis por espectrometría de masas muestra el ión molecular esperado y un patrón de fragmentación congruente con la estructura propuesta

El análisis termogravimétrico (TGA) de la ftalimida trifluoroacetamido- sustituida, **XVI** (ver figura 3.18), no muestra la formación de ningún intermediario estable, observándose la descomposición total de esta sustancia a 259°C en atmósfera de nitrógeno. Con base en los datos de TGA y DSC, puede afirmarse que este compuesto, al igual que la ftalimida con un sustituyente acetamida, **XVIII** (ver figura 3.7), no sufre un rearrreglo a la estructura heterocíclica fusionada correspondiente, el 1,2-benzoilencimidazol, **IV**.

N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalimida

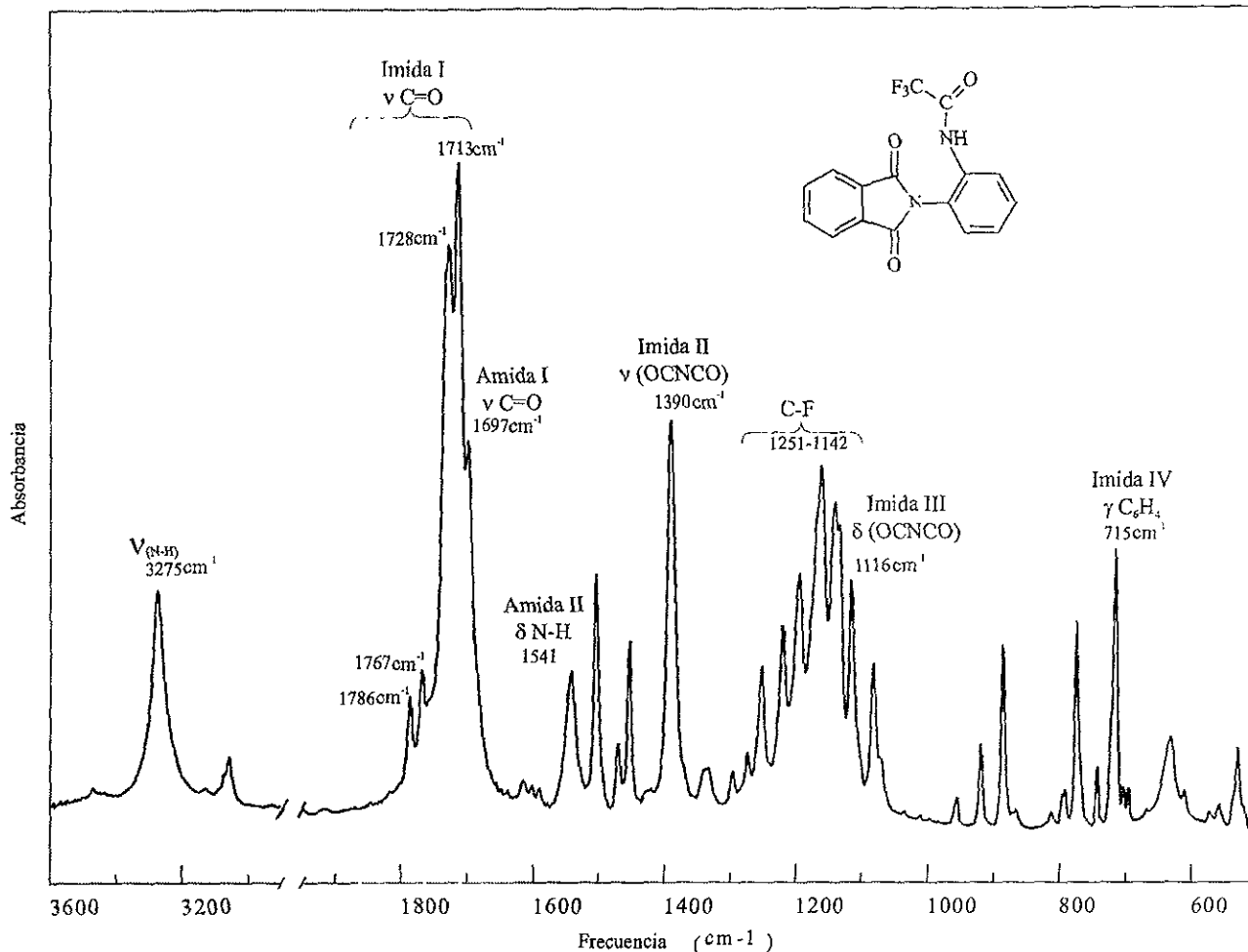
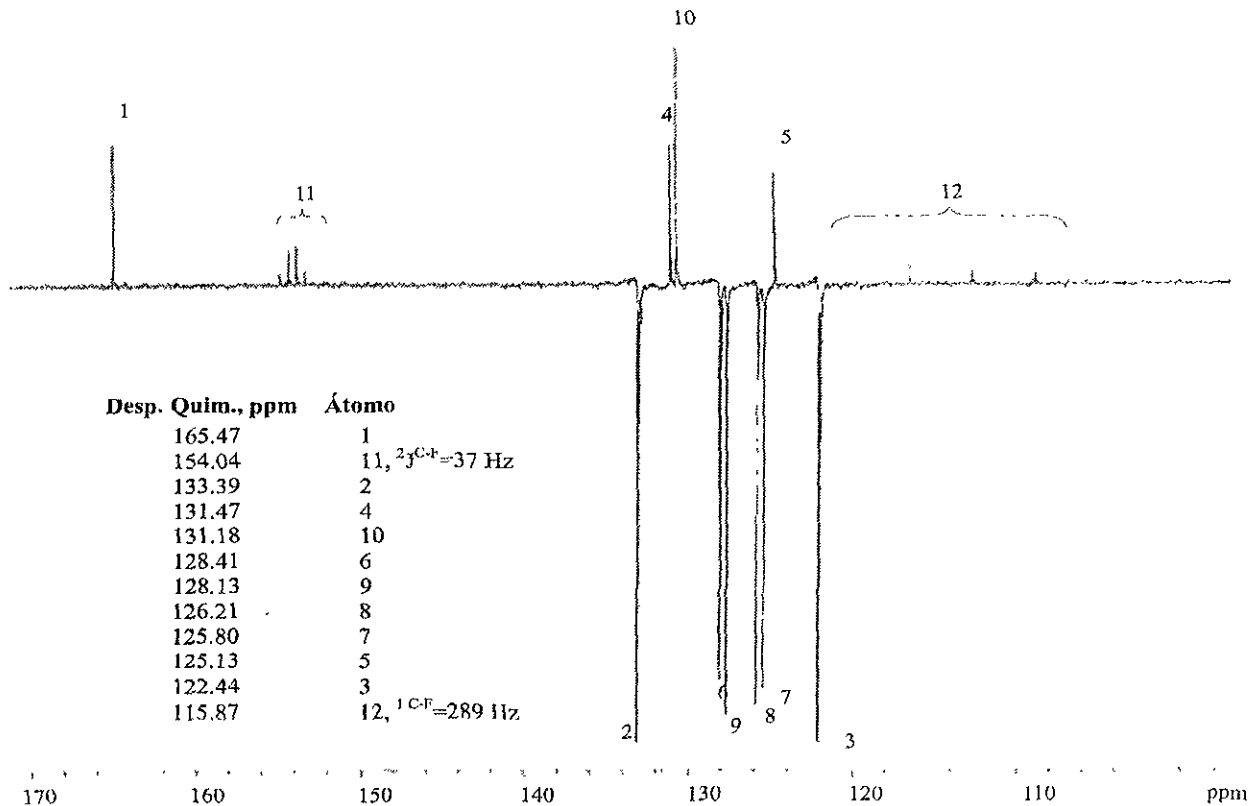
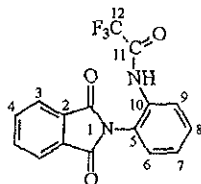


Figura 3.24

N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalimida



Una vez que se han examinado los resultados obtenidos con los distintos agentes deshidratantes es posible ver que, para el caso del ácido N-(2-aminofenil)ftalámico, **III**, la naturaleza del agente deshidratante determina el tipo de compuesto formado y el sustituyente en el heteroátomo vecino al nitrógeno heterocíclico (en el caso de las imidas) o imínico (para las isoimidas). El uso de una mezcla anhídrido acético/piridina resulta en la formación de la imida correspondiente con un sustituyente acetamida- en la posición vecina al nitrógeno heteroanular, ver figura 3.7. En contraste, agentes deshidratantes menos básicos, tales como la dicitclohexilcarbodiimida y el anhídrido trifluoroacético producen ftalisoimidas con sustituyentes amino- y trifluoroacetamida-, respectivamente (ver figuras 3.13 y 3.16).

Todos estos compuestos son precursores potenciales de la estructura heterocíclica correspondiente, el 1,2-benzoilbenzimidazol y deberían, en principio, sufrir una segunda reacción de ciclación para formar el compuesto heteroanular fusionado. Ahora que se ha determinado el mejor agente deshidratante para obtener de manera selectiva cada uno de estos intermediarios será posible estudiar su susceptibilidad hacia la segunda reacción de ciclación

3.2.2 Efecto del grupo saliente en las reacciones de ciclación

Como ya se discutió en la sección anterior, al variar el agente deshidratante es posible obtener selectivamente distintos precursores de 1,2-benzoilbenzimidazol. El análisis de la facilidad de formación de la estructura de tipo escalera a partir de los distintos intermediarios resulta muy interesante, ya que puede sugerir el camino más

probable mediante el cual se formará el compuesto heteroanular fusionado durante el tratamiento catalítico.

El estudio demostró que las ftalimidias acetamido- y trifluoroacetamido sustituidas son excepcionalmente estables y que, incluso a temperaturas altas, estas no sufren una segunda reacción de ciclación para formar el 1,2-benzoilbencimidazol. Sin embargo, las ftalisoimidias mostraron un comportamiento distinto. Ambas ftalisoimidias, la que tiene un grupo NH_2 vecino al nitrógeno heterocíclico y el compuesto trifluoroacetamido- sustituido, forman la estructura fusionada a temperaturas superiores a los 151°C . Esto implica una disminución en la temperatura necesaria para la ciclodeshidratación de más de 40°C , comparada con la temperatura de ciclación de la N-(2-aminofenil)ftalimida²⁸ y sugiere que la formación de las estructuras heteroanulares fusionadas se lleva a cabo mediante un intermediario de tipo isoimidico.

La temperatura específica a la que se lleva a cabo la segunda reacción de ciclación en el caso de las isoimidias depende en gran medida de la velocidad de calentamiento y del tratamiento previo que se le ha dado a la muestra (solvente de recristalización, cantidad de humedad, etc.) por lo que resulta difícil determinar, mediante un análisis por DSC, que compuesto se cicla más fácilmente. A pesar de este inconveniente, un estudio del comportamiento en solución de los dos compuestos permitió establecer la influencia del sustituyente y, por lo tanto, del grupo saliente formado en la facilidad con que se sucede la segunda ciclación.

El tratamiento de la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida con DMF a 20°C produjo 30% de 1,2-benzoilbencimidazol y 67% de N-(2-trifluoroacetamidofenil)-ftalisoimida, mientras que el mismo proceso en el caso de la ftalisoimida amino- sustituida resultó en la hidrólisis e isomerización parcial del compuesto. Las dos moléculas son

prácticamente iguales, lo único que cambia es el sustituyente vecino al nitrógeno imínico, de manera que es posible atribuirle a este grupo lateral la diferencia de reactividad entre ambos compuestos. Considerando que el proceso de ciclación de interés implica 2 ataques nucleofílicos, es útil pensar en la naturaleza de los grupos salientes de dichos ataques cuando se quiere explicar la diferencia de reactividad entre las dos isoimidaz. Para facilitar este análisis, el cual requerirá que se tengan en mente las estructuras de todas las especies participantes, será conveniente utilizar un esquema. En la figura 3.26 puede verse una propuesta del mecanismo para la segunda reacción de ciclación.

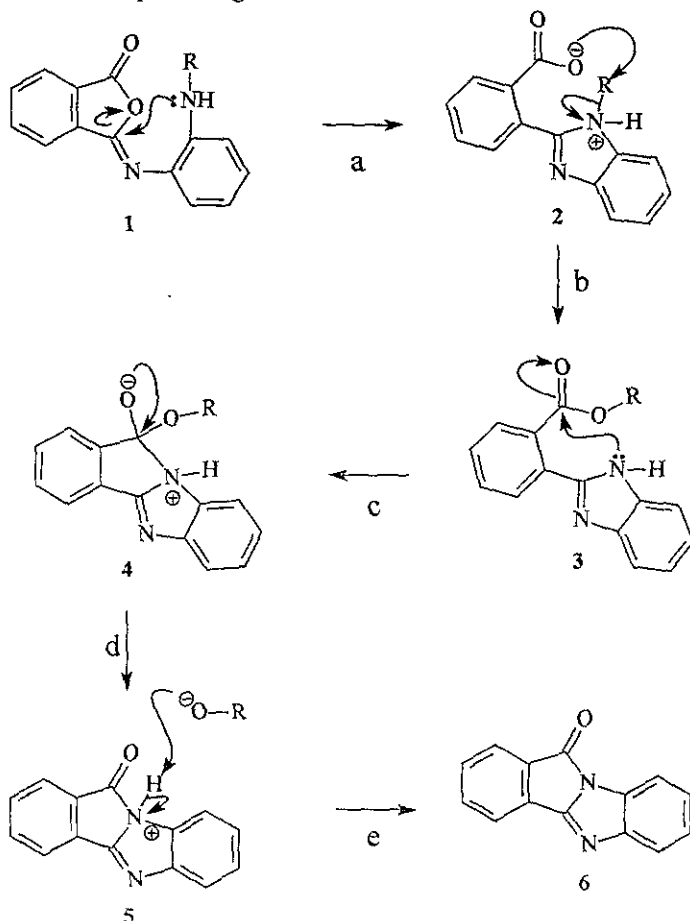


Figura 3.26

El sustituyente "R" en la figura 3.26 puede ser hidrógeno en el caso de la ftalisoimida amino- sustituida o trifluoroacilo ($\text{CF}_3\text{CO}-$) para la ftalisoimida trifluoroacetamido- sustituida. Un análisis rápido del mecanismo propuesto deja ver que la naturaleza de R es importante para los pasos c y d. En el paso c, un grupo trifluoroacilo disminuye la densidad electrónica en el carbonilo del ester, favoreciendo el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno sobre el grupo carbonilo. La diferencia realmente determinante para el proceso de ciclación entre tener H ó $\text{CF}_3\text{CO}-$ puede verse en el paso d. En la figura 3.26 se plantea la salida de una especie con carga negativa para pasar de 4 a 5 con la subsecuente desprotonación del nitrógeno para llegar a la estructura final. Si $\text{R}=\text{H}$, el paso d se vuelve muy poco favorable, por que los grupos OH^- son muy malos grupos salientes. Sin embargo, si $\text{R}=\text{CF}_3\text{CO}-$, se forma un grupo saliente trifluoroacetato, cuya carga negativa se encuentra estabilizada por 3 átomos de flúor. Es esta posibilidad de formar trifluoroacetato como grupo saliente lo que permite que sea posible formar 1,2-benzoilbenzimidazol a partir N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalisoimida. El posible argumentar que los pasos d y e ocurren de manera concertada, volviendo menos relevante la capacidad del grupo saliente para estabilizar una carga negativa. No obstante, la observación de que el 1,2-benzoilbenzimidazol no se forma a partir de la N-(2-aminofenil)ftalisoimida en solución de DMF, es decir, la estructura 1 de la figura 3.26 para la que $\text{R}=\text{H}$, sugiere fuertemente que los pasos d y e no suceden en forma concertada.

Es difícil pensar en un grupo con una capacidad para estabilizar una carga negativa mejor que la del trifluoroacetato. Sin embargo, aún utilizando un intermediario trifluoroacilado, la conversión de la segunda reacción de ciclación no sobrepasa el 30% y compite fuertemente con la reacción de isomerización a la imida. Considerando que el

compuesto heterocíclico fusionado posee un sistema de electrones π deslocalizado en toda la molécula se esperaría que fuera ésta la estructura más estable. No obstante, al tomar en cuenta que el sistema fusionado está más tenso que la molécula de imida, podría suceder que el aumento en la energía de la molécula debido a la tensión de los anillos fusionados sea mayor que la ganancia energética derivada de la deslocalización electrónica. Cálculos teóricos publicados recientemente²⁹ favorecen la primera teoría, por lo tanto, la competencia imida - compuesto fusionado debe ser causada por factores cinéticos y no por factores termodinámicos. Es posible afirmar, entonces, que a pesar de que el 1,2-benzoilbencimidazol es más estable que la N-(2-trifluoroacetamidofenil)ftalimida la formación de esta última por isomerización de la isoimida correspondiente es ligeramente más rápida que la segunda reacción de ciclación para formar el compuesto más estable. A la luz de estos resultados, se antoja investigar si un aumento en el número de átomos que forman las estructuras heterocíclicas fusionadas permitirá aumentar el rendimiento de la segunda reacción ciclación y disminuir la competencia de la isomerización isoimida-imida.

3.2.3 Efecto del número de miembros que forman las estructuras fusionadas en la susceptibilidad de los precursores para sufrir reacciones de ciclación

Ya se ha discutido como, para el caso de la estructura heterocíclica fusionada con 5 átomos en sus dos anillos, el agente deshidratante determina el compuesto que se obtendrá y cómo es que depende de la naturaleza de éste último si será posible obtener la estructura final de interés. Es de lo más natural que surja entonces la siguiente pregunta:

¿Que sucede al aumentar de 5 a 6 el número de átomos en uno, otro o ambos heterociclos fusionados?

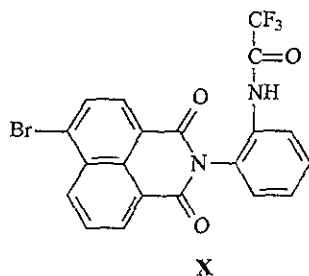
Un análisis de los resultados derivados de las reacciones 2, 3 y 4 permitirá contestar esta pregunta.

Al cambiar la 1,2-fenilendiamina por 1,8-diaminonaftaleno se obtendrá un compuesto final con un heterociclo de 5 miembros con un carbonilo y un carbono imínico y un heterociclo de 6 miembros que contiene a los 2 átomos de nitrógeno. El efecto de este cambio sobre la reactividad de los diversos precursores de la molécula heteroanular fusionada fue verdaderamente dramático y permitió corroborar algunas de las hipótesis planteadas las secciones previas. El tratamiento del ácido N-(aminoaril)ámico obtenido a partir de la reacción entre anhídrido ftálico y 1,8 diaminonaftaleno con cualquiera de los tres agentes deshidratantes resultó en la formación directa del compuesto heterocíclico fusionado, Ftaloperinona, VII, con un rendimiento superior al 94%.

Este hallazgo puede atribuirse, en principio, tal y como se discutió en la sección 3.1, a una disminución en la tensión anular del sistema heterocíclico fusionado, lo cual provocaría que el compuesto final fuera más estable que la molécula análoga con 5 átomos en los dos ciclos fusionados. Sin embargo, al comparar estos resultados con los obtenidos para la reacción 3, en donde se aumentó de 5 a 6 el número de átomos en el ciclo que contiene al carbono imínico y al carbonilo en la estructura fusionada, se encontró un comportamiento totalmente distinto.

Como ya se mencionó en la sección 3.1, para la reacción entre el anhídrido 4-bromo-1,8-naftálico, VIII, y la 1,2 fenilendiamina, II, no es posible aislar un compuesto del tipo ácido N-(aminoaril)ámico, sino que se obtiene directamente la imida

correspondiente, IX. Tomando en cuenta los resultados para el sistema análogo de 5 miembros, es decir, sabiendo que el principal precursor de la estructura fusionada es la isoimida correspondiente y que la isomerización imida-isoimida es muy poco favorable, es posible predecir que la imida de 6 miembros no sufriría una segunda ciclación bajo condiciones catalíticas. No obstante, con el objeto de corroborar que los resultados encontrados para las ftalimidias y las ftalisoimidias fueran congruentes con el comportamiento de las imidas de 6 miembros, naftalimidias, el compuesto fue tratado con anhídrido acético. El tratamiento produjo la imida trifluoroacetamido sustituida correspondiente, 4-bromo-(2-trifluoroacetamidofenil)-1,8-naftalimida, X, con un rendimiento de 96%, ver figura 3.27.



X
4-Bromo-N-(2-trifluoroacetamidofenil)-1,8-naftalimida

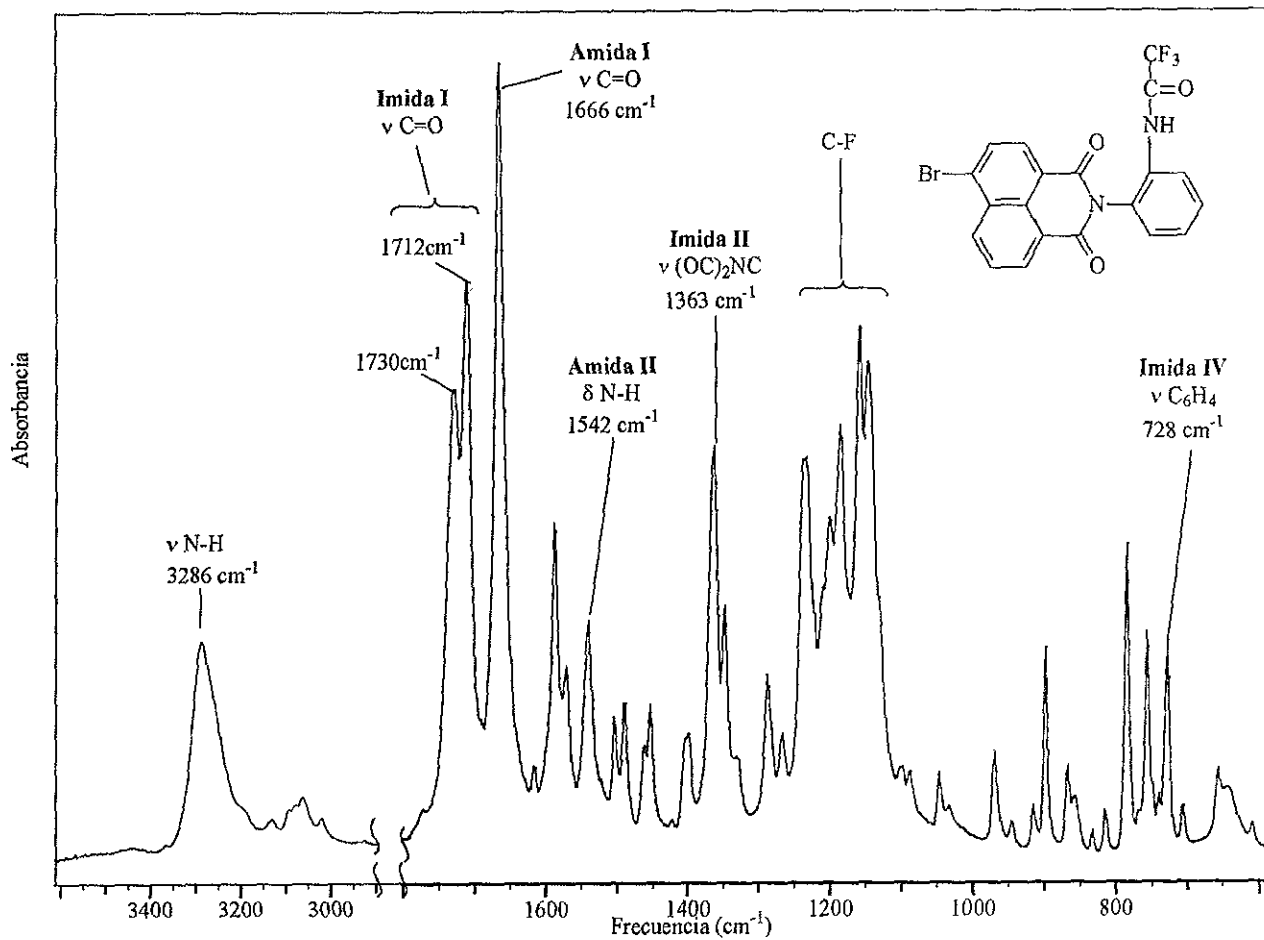
Figura 3.27

Los espectros de FT-IR y RMN ^{13}C (APT) para este compuesto se presentan en las figuras 3.28 y 3.29. El espectro FTIR de la 4-bromo-N-(2-trifluoroacetamidofenil)-1,8-naftalimida, XVI, muestra las señales características esperadas para la estructura propuesta: Una absorción en 3286 cm^{-1} que corresponde al estiramiento (ν) del grupo NH de la amida, dos absorciones en 1730 , y 1712 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) de los enlaces C=O del anillo imídico,^{31, 32, 34} una absorción en 1666 cm^{-1} atribuible al estiramiento (ν) del enlace C=O³⁴ de la amida, una absorción en 1542 cm^{-1} asignable a la flexión (δ) del enlace

N-H de la amida,³⁴ una absorción en 1363 cm^{-1} que corresponde al estiramiento (ν) del grupo $(\text{OC})_2\text{NC}$,³¹ un multiplete de absorciones entre 1251 y 1142 cm^{-1} que indica la presencia de un grupo CF_3 y una absorción en 728 cm^{-1} atribuible a la flexión fuera del plano (γ) del grupo C_6H_4 .^{31,34} Las señales y los desplazamientos químicos observados en el espectro RMN ^{13}C (APT) coinciden con la estructura propuesta.^{34,35} Para la asignación de las señales en RMN se utilizaron, además de los experimentos de APT y DEPT, espectros ^1H - ^1H COSY y HETCOR. El análisis por espectrometría de masas muestra los iones moleculares esperados con una relación m/z de 462 y 464 y un patrón de fragmentación congruente con la estructura propuesta.

Este compuesto, al igual que la imida de 5 miembros trifluoroacetamido- sustituida, es excepcionalmente estable y no sufre una segunda reacción de ciclación para formar el compuesto heterocíclico fusionado correspondiente.

4-bromo-N-(o-trifluoroacetamidofenil)-1,8-Naftilimida



4-bromo-N-(2-trifluoroacetamidofenil)-1,8-Naftalimida

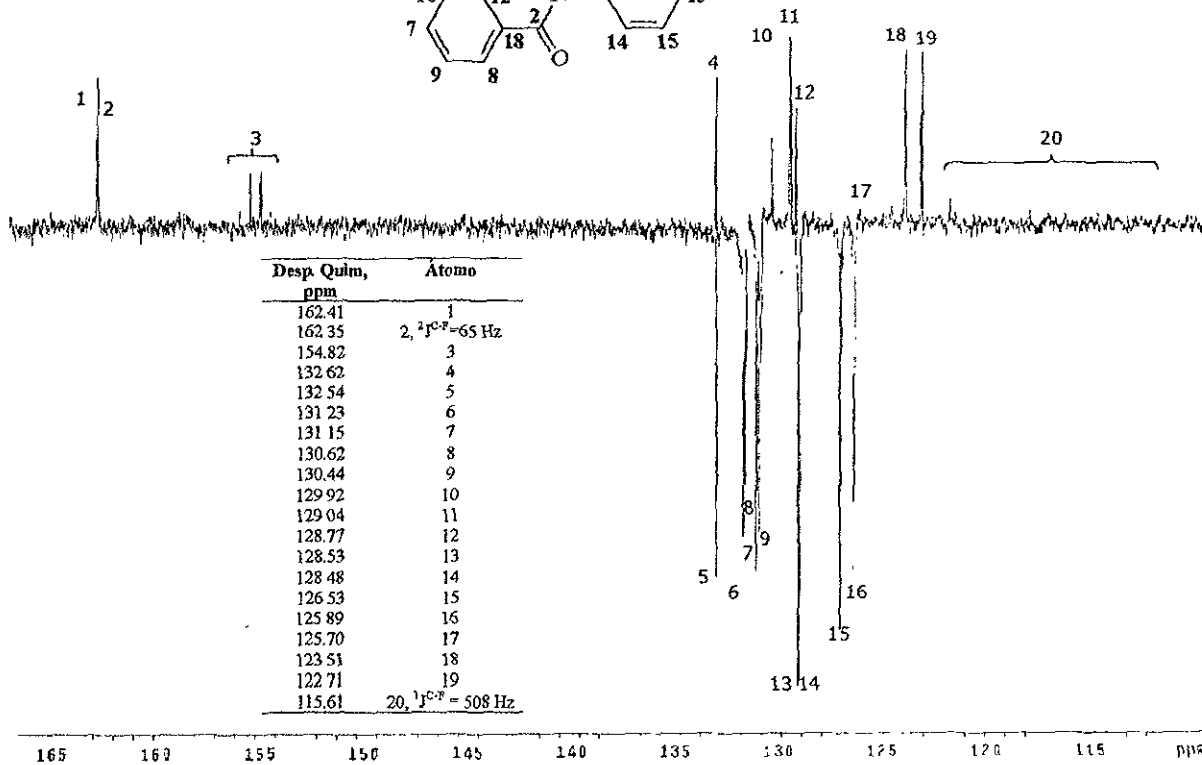
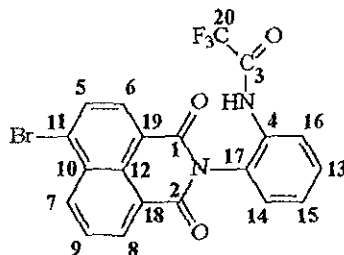


Figura 3.29

Este contraste de comportamiento entre los sistemas estudiados en las reacciones 2 y 3 sugiere que existen otros factores, además de la tensión anular, que influyen en la reactividad de los diversos precursores de las estructuras de tipo escalera.

Es posible explicar estas diferencias analizando en detalle el orden en que ocurren los procesos de las reacciones 2 y 3.

Para la reacción 2, una vez que se ha formado el intermediario de tipo ácido N-(aminoaril)ámico, **VI**, se esperaría que el proceso de formación, tanto de la imida como de la isoimida sea energéticamente similar al de la reacción 1, en ambos casos es necesario formar un anillo de 5 miembros. La posibilidad de aislar intermediarios como **III** y **VI** indica que, en efecto, al menos hasta este punto, la reactividad de las especies involucradas es parecida. La diferencia más notable ocurre en el proceso de ciclación del ácido N-(aminoaril)ámico de la reacción 2, las 2 ciclaciones que se requieren para llegar de **VI** al compuesto heterocíclico fusionado correspondiente, **VII**, ftaloperinona, ocurren sin importar la naturaleza del deshidratante utilizado. Además, en todos los casos es imposible aislar algún compuesto heterocíclico intermedio

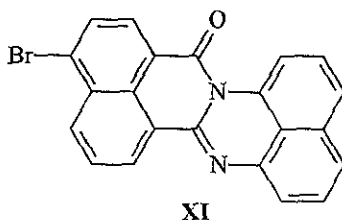
Es posible, entonces, afirmar que la parte del proceso de formación de las estructuras heterocíclicas fusionadas que se ve sensiblemente afectado por el incremento en el número de miembros que formarán el heterociclo que contiene a los nitrógenos es la formación de éste último anillo. Asumiendo que el proceso de ciclación ocurre mediante un mecanismo análogo al presentado en la figura 3.26 puede esperarse que la disminución en la tensión anular al momento de cerrar el segundo ciclo aumentará la velocidad con que ocurre la reacción. Los resultados de la reacción 1 indican que, en ese caso, la isomerización de la isoimida es ligeramente más rápida que la segunda ciclación. Sin embargo el hecho de que no se observe formación alguna de imida en la reacción 2 sugiere

que existe, en efecto, un aumento en la velocidad de la segunda ciclación el cual evita que la isoimida formada en la primera ciclación del ácido se isomerice. Es gracias a este aumento en la velocidad la segunda ciclación que la flaloperinona se convierte en el único compuesto aislable de la reacción 2.

El caso de la reacción 3 puede analizarse con un enfoque similar y se encontrará que las discrepancias se deben al orden en el que ocurren las ciclaciones. Lo más seguro es que el mecanismo de ciclación sea similar al de las dos reacciones ya discutidas, de tal forma que se formará primero un intermediario de tipo ácido N-(aminoaril)ámico, el cual no es aislable por que reacciona aún en ausencia de un agente deshidratante, ver sección 3.1. Este ácido puede reaccionar de dos maneras: La primera formará la isoimida correspondiente y la segunda la imida aislada. Con base en estudios cinéticos previos³⁰ se espera que la formación de la isoimida sea ligeramente más lenta que la de la imida correspondiente. Tomando en cuenta este factor y considerando que en este caso el anillo formado en la segunda reacción de ciclación es de 5 miembros y, por lo tanto, esta sujeto a cierta tensión anular no es de extrañar que el único compuesto aislado sea la imida de 6 miembros, cuya formación es irreversible en condiciones catalíticas. Con el objeto de tratar de desviar el proceso de ciclación hacia la formación de la isoimida y, consecuentemente, a la formación del compuesto heterocíclico fusionado se intentó acidificar el medio de reacción agregando un poco de anhídrido trifluoroacético, pero esto resultó incluso en una disminución en la reactividad de la diamina

Por último, se estudió un sistema en el que ambos anillos del sistema fusionado tendrían 6 miembros. En este caso se encontró que la estructura heterocíclica fusionada se forma espontáneamente al poner en contacto el anhídrido y la diamina correspondientes, siendo imposible aislar intermediario alguno. El compuesto aislado tiene como nombre

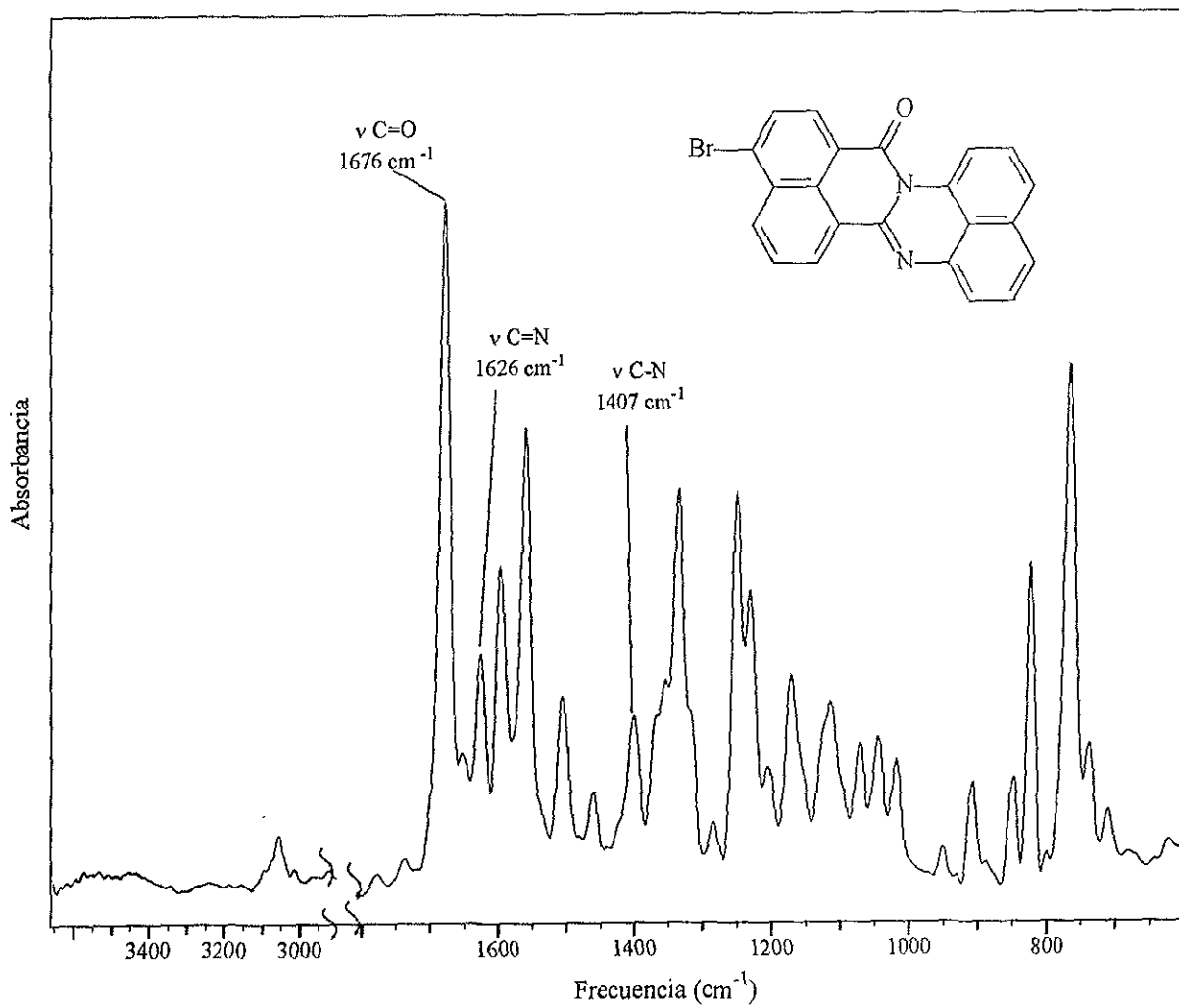
sistemático según las reglas de la IUPAC, 14-Oxo-14H-bencen-[4, 5]isoquino[2,1-a]perimidina, pero por simplicidad en referencias futuras se le llamará Naftaloperinona, ver figura 3.30. El rendimiento de la reacción fue de 40%. El espectro de FT-IR se muestra en la figura 3.31 y muestra absorciones que coinciden con la estructura propuesta: Una absorción en 1676 cm^{-1} que corresponde al estiramiento (ν) del grupo C=O de la parte oxo-isoquinolinica^{27, 32, 34} y una dos absorciones en 1626 , y 1407 cm^{-1} atribuibles a los estiramientos (ν) de los enlaces C=N y C-N del anillo perimidina,^{27, 32, 34} El compuesto tiene un máximo de absorción en el rango UV-Vis en 490nm con un coeficiente de extinción de $1.18 \times 10^3\text{ lt} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. El análisis por espectrometría de masas muestra los iones moleculares esperados con una relación m/z de 398 y 400.



Naftaloperinona

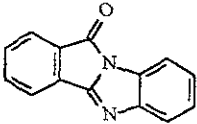
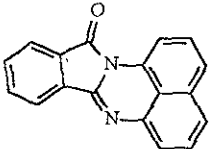
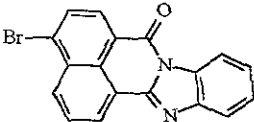
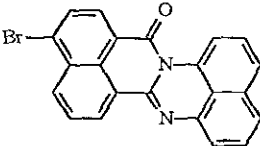
Figura 3.30

Naftaloperinona



El rendimiento tan bajo de esta reacción se debe principalmente a la solubilidad tan limitada del anhídrido 4-bromo-1,8-naftálico. La formación espontánea del compuesto heterocíclico fusionado indica que el aumento de 5 a 6 en el número de átomos que forman las estructuras fusionadas incrementa sensiblemente la facilidad con que se llevan a cabo tanto la primera, como la segunda reacción de ciclación. Este último resultado no es más que una combinación de los efectos observados en las reacciones 2 y 3. La isoimida de 6 miembros correspondiente se forma de manera espontánea gracias a la ausencia casi total de tensión anular en el sistema heterocíclico. Una vez formado este intermediario sufre rápidamente, antes de isomerizarse, la segunda reacción de ciclación. La formación del segundo ciclo de la estructura fusionada no implica un aumento significativo en la tensión del sistema de manera que si existe algún costo energético en la formación del anillo este sólo puede atribuirse a factores entrópicos. Sin embargo este aumento en la energía libre del sistema será equilibrado e incluso superado por la ganancia en estabilidad derivada de la deslocalización de los electrones π del compuesto a lo largo de toda la molécula.

Hasta ahora, todas las explicaciones en los cambios de reactividad de los compuestos involucrados en este estudio descansan en la hipótesis de que un incremento de 5 a 6 miembros en los heterociclos implican una disminución en la tensión de la molécula y, por lo tanto, un aumento en su estabilidad. Con la intención de fundamentar estas afirmaciones resulta muy interesante analizar la variación de algunos parámetros medibles en los 3 compuestos heterocíclicos obtenidos. Para hacer este análisis se compararán los valores de diversas frecuencias de vibración en el infrarrojo y las longitudes de onda de absorción de radiación UV-Visible como función del número de átomos que forman las estructuras heterocíclicas fusionadas, ver tabla 3 2

Compuesto	Vibración C=O FT-IR (cm ⁻¹)	Vibración C-N FT-IR (cm ⁻¹)	Máximo de absorción (nm)
	1762	1443	334
	1720	1406	454, 470
	1694*	1450*	389*
	1676	1403	490

* Este compuesto fue sintetizado, para fines comparativos, mediante un reflujo en ácido acético de 1,2-fenilendiamina y anhídrido 4-bromo-1,8-nadftálico

Tabla 3.2 Absorciones en Infrarrojo y UV-Visible para los compuestos heterocíclicos fusionados

Las frecuencias de vibración de los enlaces C=O y C-N que se muestran en la tabla pueden relacionarse directamente con la tensión anular, entre más tensión exista en un anillo la frecuencia de vibración será mayor. En el caso del grupo C=O, su frecuencia de vibración depende de su capacidad para deslocalizar sus electrones π en el sistema aromático y ésta deslocalización depende del ángulo de enlace, siendo posible alcanzar una mejor conjugación a 120° (sistemas con 6 miembros) que a 107° (sistemas con 5 miembros) Al examinar la variación en las frecuencias de vibración puede verse como éstas, efectivamente disminuyen al aumentar el número de átomos participantes en el sistema heterocíclico fusionado

En el caso de los máximos de absorción de radiación UV-Visible, éstos pueden relacionarse con la extensión de la conjugación de los electrones π de la molécula. Las absorciones se desplazarán a longitudes de onda mayores conforme la conjugación de los dobles enlaces de las moléculas sea más extensa y/o más eficiente. En general, al comparar estructuras semejantes, puede decirse que una mayor conjugación de los dobles enlaces en un compuesto le confieren una mayor estabilidad a la molécula. El aumento en la longitud de onda del máximo de absorción al incrementar de 5 a 6 los miembros participantes en las estructuras fusionadas puede, entonces, utilizarse para evaluar la estabilidad relativa de los 4 compuestos. El resultado de esta evaluación concuerda con la hipótesis de que las estructuras con 6 átomos en el sistema fusionado serán más estables que aquellas que contienen 5 átomos.

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó, mediante el estudio de reacciones modelo, la posibilidad de desarrollar una ruta sintética que permita obtener polímeros de escalera con una estructura química definida y homogénea.

Los resultados de la evaluación revelan que, para el caso del sistema que contiene 5 átomos en los dos heterociclos del sistema fusionado, es posible obtener distintos intermediarios utilizando agentes deshidratantes con características ácido-base específicas.

El uso de una mezcla de anhídrido/piridina permite obtener selectivamente el precursor de tipo imídico con un sustituyente acetamida en la posición vecina al nitrógeno imídico.

La utilización de dicitclohexilcarbodiimida, un agente con un carácter menos básico que el anhídrido acético pero, produce selectivamente la isoimida (iminolactona) con un sustituyente amina en la posición vecina al nitrógeno imínico.

El anhídrido trifluoroacético favorece la formación solamente del precursor isoimídico (iminolactónico) con un sustituyente trifluoroacetamida en la posición vecina al nitrógeno imínico

Al utilizar una mezcla agua/etanol se encontró que el precursor ácido N-(arilamino)ámico se cicla en ausencia de cualquier agente deshidratante para formar la imida con un sustituyente amina en la posición vecina al nitrógeno heteroanular. El rendimiento de esta reacción se duplicó al pasar de un sistema con 5 miembros a uno con 6 átomos en el heterociclo.

Una comparación de la reactividad de los distintos precursores obtenidos revela que los compuestos más susceptibles a sufrir una segunda ciclación para formar las estructuras heterocíclicas fusionadas son los intermediarios tipo isoimida.

Los intermediarios de tipo imídico no sufren una segunda reacción de ciclación en las condiciones experimentales.

La facilidad con que ocurre la ciclación de las isoimidias depende de 2 factores.

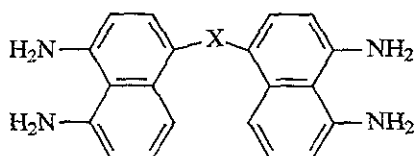
- a) El grupo saliente que es posible formar a partir del sustituyente en el nitrógeno vecino al átomo imínico.
- b) El número de átomos que formarán el segundo ciclo de la estructura fusionada.

El aumento de 5 a 6 en el número de átomos que formarán la estructura final disminuye la competencia entre la reacción de isomerización de la isoimida para formar la imida correspondiente y la segunda ciclación para formar un sistema heterocíclico fusionado.

Uno de los objetivos planteados en este trabajo consiste en aplicar los resultados del estudio a la síntesis de polímeros con estructuras heterocíclicas fusionadas en su cadena principal. Aún cuando esto no fue posible en un sentido práctico sí es posible proponer una o varias maneras de utilizar los resultados obtenidos en la síntesis de polímeros.

escala industrial, cambios adecuados en el medio de reacción permitirán encontrar un proceso que sea industrialmente práctico.

En cuanto a las estructuras heterocíclicas fusionadas, es claro que la aplicación de estos resultados a la síntesis de polímeros requiere la utilización de una tetramina cuyo sistema aromático sea el naftaleno. Sin embargo, el 1,4,5,8-tetraaminonaftaleno resulta muy susceptible a la degradación por oxidación, lo que lo vuelve un compuesto muy difícil de manejar y, por lo tanto, poco práctico desde el punto de vista industrial. Una solución y, desde luego, una de las extensiones más lógicas de este trabajo, es la síntesis de una tetramina policíclica, ver figura 4.1, que permita formar heterociclos de 6 miembros en el polímero, pero que sea menos susceptible a la degradación que el 1,4,5,8-tetraaminonaftaleno.



X= grupo enlazante

Figura 4.1

Referencias:

- 1.- Dawans F. and Marvel C.S., 1965, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 3549.
- 2.- Tessier M., 1966, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4** 2521
- 3.- Van Deusen R.L., Goins O.K., Sicree A.J., 1966, *Amer. Chem. Soc. Div. Polymer. Chem. Preprints* **7**(2), 528-534.
- 4.- Arnold F.E., Van Deusen R.L., 1969, *Macromolecules*, **Vol. 2, No. 5** 497-502
- 5.- Arnold F.E., 1970, *J. Polym. Sci. Part A*, **8** 2079-2089
- 6.- J.G. Colson, 1966, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4** 59-70
- 7.- Young P.R., 1972, *J. Heterocyclic Chem.*, **9** 371
- 8.- Wang C S., 1993 *Trends in Polym. Sci.* **1** 199.
- 9.- Wang C. S y Dorton M, 1996, *Polymeric Materials Encyclopedia* (1st ed., CRC Press: Boca Raton, FL.) **2** 1461-1472
- 10.- Bailey W. J., 1988, In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (2nd Ed., John Wiley, New York) **Index Vol.** 158-195
- 11.-Sroog C.E., 1991, *Prog. Polym. Sci.*, **16** 561-694.
- 12.- Endrey A.L., 1962, *Can. Pat.* 645, 073, E.I. Du Pont & Co.; 1963, *Can. Pat.* 659, 328, E.I. Du Pont & Co.; Endrey A.L., 1965, *U.S. Pat.* 3,179,630; 1965, *U.S. Pat.* 3,179,631; 1965, *U.S. Pat.* 3,179,633; 1965, *U.S. Pat.* 3,179,635, E.I. Du Pont & Co.
- 13.- Vinogradova S.V., et. al., 1974, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **16** 584
- 14.- D.Likhatchev, C. Gutierrez-Wing, I. Kardash and R. Vera-Graziano, 1996. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol **59**, 725-735
- 15.- Kardash I.Y., Likhatchev D., Krotovich M.B., Kozlova N.V., Zhuravleva I.L., Bogachev Y. S., Pravednikov A.N., 1987, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **16** No 7 1498-1504.
- 16.- Chakravarti G.C., 1924, *Quart. J. Indian Chem Soc.* **1**, 19-26.
- 17.- Bistrzycki a., Risi J., 1925, *Helvetica Chim. Acta*, **8**, 810-820.
- 18.- Crippa G.B., Galimberti P., 1929, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 510-519.
- 19.- Stephenson F.M., 1952, *J. Chem. Soc.*, 5024-5027.
- 20.- Kratsovitskii B.M., Matskevich R.M., 1954, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, **24**, 1993-1998.
- 21.- Okazaki M., J., 1955, *Soc. Org. Synthet. Chem. Japan*, **13**, 80-84.
- 22.- Arient J., Marhan J., 1960, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 124-129
- 23.- Arient J., Marhan J., 1961, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **26** 2774-2780

- 24.- Sparatore F., Bignardi G., 1962, *Gazz. Chim. Ital.* **92** 606-620.
- 25.- Arient J., 1962, Marhan J., *Czech.* 105'494, Nov. 15.
- 26.- Arient J., Marhan J., 1963, *Collection Czech. Chem. Commun.* **28** 3352-3361.
- 27.- Manukian B.K., 1965, *Helv. Chim. Acta* **48**(8). 1999-2004.
- 28.- Likhatchev D., Valle L., Canseco M., Salcedo R., Gabiño R., Martinez-Richa A., Alexandrova L., Vera-Graziano R., 1998, *J. Appl. Polym. Sci.* **67** 609.
- 29.- Salcedo R., Valle L., Alexandrova L., Likhatchev D., 1999, *Theochem* **463** 231-235.
- 30.- Kailiani M. H., Sung C. S. P., 1998, *Macromolecules*, **31**, 5771-5778.
- 31.- Ishida H., Wellinghoff S.T., Baer E., Koenig J.L., 1980, *Macromolecules*, **13**, 826-834.
- 32.- Aldrich, Library of FTIR spectra
- 33.- Van Deusen R.L., Goins O.K., Sicree A.J, 1968, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6** 1777-1793.
- 34.- Silverstein, Spectrometric characterization of organic compounds.
- 35.- Aldrich Library of NMR spectra