



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE POLÍMEROS BASADOS
EN 4-HETEROCICLOHEXANONAS
Y COMPUESTOS AROMÁTICOS
CATALIZADA POR MEDIO SUPERÁCIDO**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. ALFREDO CRUZ ROSADO

TUTOR: DR. MIKHAIL ZOLOTUKHIN



MEXICO D.F.

AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente: Dr. Marcos Martínez García

Secretario: Dr. Ernesto Rivera García

Primer Vocal: M en C. José Manuel Méndez Stivalet

Segundo Vocal: Dra. María del Pilar Carreón Castro

Tercer Vocal: Dr. Jorge Balmaseda Era

Sitio donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Departamento de Síntesis de Polímeros, Laboratorio E-009, Edif. E

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, Deleg. Coyoacán, México D.F.

Estancia Corta durante la Maestría (2.5 meses):

Bergische Universität Wuppertal

FB C Mathematik & Naturwissenschaften, Macromolecular Chemistry

Gaußstraße 20, D-42119, Wuppertal, Alemania

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. M. Zolotukhin por permitirme participar en su grupo de trabajo, por sus acertados consejos y sabiduría que transmite en cada uno de sus proyectos.

A los técnicos, del Instituto de Investigaciones en Materiales: M en C. Salvador López en los estudios de GPC; Q.I. Gerardo Cedillo en RMN; Q. Esteban Fregoso; y al Q. Miguel Ángel Canseco por las medidas de TMA y DSC, quienes sin su esfuerzo y dedicación este proyecto no habría sido posible.

A la M. en C. Isabel Chávez y a la M. en C. Nieves Zavala ambas en RMN del Instituto de Química.

Al Dr. Serguei Fomine por sus aportaciones en el mecanismo de reacción.

Gracias a Anke Helfer (*Universität Wuppertal*) por su ayuda en las mediciones de DSC-TGA.

A mis colegas Q. María del Carmen Gutiérrez y M en C. María Teresa Guzmán por su apoyo en el laboratorio.

Al posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo para la estancia en la Universidad de Wuppertal.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de esta tesis (proyecto 60942)

Dedicado a mis padres y hermanas

INDICE

	Página
Abreviaturas	8
Artículo publicado	9
Resumen	10
Capítulo 1. Introducción	11
1.1 Estado del arte	12
1.2 Motivación	13
Capítulo 2. Antecedentes	15
2.1 Las 4-piperidonas	16
2.2 Síntesis de las 4-piperidonas	16
2.3 Reacciones de las 4-piperidonas	18
2.4 Reacciones de las 4-piperidonas que implican al grupo amina	18
2.5 Reacciones de las 4-piperidonas que implican al grupo carbonilo	18
2.6 Reacciones secundarias de las 4-piperidonas	19
2.7 Reacciones de hidroxiarilación de 4-piperidonas	20
2.8 3-Quinuclidinonas	21
2.8 1 Polímeros de 3-quinuclidinona	22
2.9 Piperidinas aril sustituidas	23
2.10 Estudio teórico de 4-heterociclohexanonas	26
2.11 Esquema general de síntesis de polímeros	28
Objetivos	30
Capítulo 3 Procedimiento experimental	31
3.0 Monómeros	32
3.1 Síntesis de 4,4'-difenoxibenzofenona C	32
3.1.1 Procedimiento general para la síntesis de polímeros	33
3.1.1.2 Modificación química de polímeros	34
3.1.2 Síntesis del polímero 1aA	34
3.1.2.1 Síntesis de 1g (polímero modificado químicamente)	35
3.1.3 Síntesis del polímero 1aC	36
3.1.4 Síntesis del polímero 1bA	36
3.1.5 Síntesis del polímero 1bB	37
3.1.6 Síntesis del polímero 1bC	38
3.1.7 Síntesis del polímero 1cA	38
3.1.8 Síntesis del polímero 1cB	39
3.1.9 Síntesis del polímero 1cC	40
3.1.10 Síntesis del polímero 1dA	40

	Página
3.1.11 Síntesis del polímero 1dB	41
3.1.12 Síntesis del polímero 1dC	41
3.1.13 Síntesis del polímero 1eC	42
3.1.14 Síntesis del polímero 1fC	43
3.1.15 Síntesis del polímero 2aC	43
3.2.0 Síntesis de los polímeros 3(A-C)	44
3.2.1 Síntesis del polímero 3A	44
3.2.2 Síntesis del polímero 3B	44
3.2.3 Síntesis del polímero 3C	45
3.3 Técnicas de análisis	46
3.3.1 Pruebas de solubilidad de polímeros	46
3.3.2 Espectroscopia infrarroja (FT IR)	46
3.3.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en 1 y 2 dimensiones	46
3.4 Análisis térmico	46
3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	46
3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	47
3.4.3 Medición de la viscosidad inherente	47
3.4.4 Permeabilidad de los polímeros	47
Capítulo 4 Discusión de resultados	48
4.0 Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas, 3-quinuclidinona y compuestos aromáticos	48
4.1 Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas	48
4.1.0 Síntesis del polímero 1aA	48
4.1.2 Modificación química del polímero 1aA (síntesis de 1g)	51
4.1.3 Síntesis del polímero 1aC	54
4.1.4 Síntesis del polímero 1bA	57
4.1.5 Síntesis del polímero 1bB	60
4.1.6 Síntesis del polímero 1bC	62
4.1.7 Síntesis del polímero 1cA	65
4.1.8 Síntesis del polímero 1cB	68
4.1.9 Síntesis del polímero 1cC	69
4.1.10 Síntesis del polímero 1dA	70
4.1.11 Síntesis del polímero 1dB	71
4.1.12 Síntesis del polímero 1dC	72
4.1.13 Síntesis del polímero 1eC	73
4.1.14 Síntesis del polímero 1fC	74
4.2 Síntesis de polímeros basados en 2, 2, 6, 6 -tetrametil-4-piperidona	75

	Página
4.3. El efecto del sustituyente de las 4-piperidonas en la formación de polímeros	76
4.4 Síntesis de polímeros basados en 3-quinuclidinona	78
4.4.1 Síntesis del polímero 3A	79
4.4.2 Síntesis del polímero 3B	79
4.4.3 Síntesis del polímero 3C	80
4.5 Mecanismo de reacción	83
Capítulo 5 Propiedades de polímeros	85
5.0. Apariencia de los polímeros	86
5.1 Solubilidad de polímeros	86
5.2 Viscosidad inherente y peso molecular de los polímeros	88
5.3 Propiedades térmicas de los polímeros	89
5.4 Permeabilidad de los polímeros	90
Capítulo 6 Aplicaciones de los polímeros sintetizados	93
6.1 Aplicaciones de polímeros sintetizados	94
6.2 Formación de ioninos	94
6.3 Membranas para separación de gases	95
6.4 Resinas epóxicas	96
6.5 Adsorción de metales pesados	96
6.6 Perspectivas futuras	97
Capítulo 7 Conclusiones	98
Bibliografía	101
Anexo 1 Espectros de RMN y FT IR	103
Anexo 2 Artículo publicado	109
Anexo 3 Tabla de disolventes	112

ABREVIATURAS

RMN resonancia magnética nuclear

FT-IR *infrared Fourier transform* infrarrojo transformada de Fourier

GPC *gel permeation chromatography*, cromatografía de permeación en gel.

DSC *differential scanning calorimetry* calorimetría diferencial de barrido

T_g *glass transition temperature* temperature de transición vitrea

TGA thermo gravimetric analyses análisis termogravimétrico

ppm partes por millón

δ desplazamiento químico

DMSO dimetilsulfóxido

2D dos dimensiones

TFSA, TfOH *trifluoromethanesulfonic acid*, ácido trifluoro metano sulfónico o ácido triflico

TFA *trifluoroacetic acid*, ácido trifluoroacético

DMF dimetilformamida

NMP 1-metil-2-pirrolidona

THF tetrahidrofurano

PDI polidispersidad

Polim. polímero

Rend. rendimiento

ATR *attenuated total reflection*, reflexión total atenuada

ARTICULO PUBLICADO

A. R. Cruz, M. G. Zolotukhin, S. L. Morales, J. Cárdenas, G. Cedillo, S. Fomine, M. Salmon, M. P. Carreón Castro. "Use of 4-piperidones in one-pot syntheses of novel, high-molecular-weight linear and virtually 100%-hyperbranched polymers" *Chemical Communications*, **2009**, No. 29, 4408-4410 (Anexo 3).

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de polímeros de alto peso molecular basados en 4-piperidonas y 3-quinuclidinona con compuestos aromáticos mediante catálisis superácida.

Se hicieron reaccionar clorhidrato de 4-piperidona, 1-metil-4-piperidona, 1-propil-4-piperidona, 1-bencil-4-piperidona, 1-acetil-4-piperidona, 1-etoxicarbonil-4-piperidona, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, clorhidrato de 3-quinuclidinona con bifenilo, p-terfenilo y 4,4-difenoxibenzofenona. Las reacciones se realizaron a presión y temperatura ambiente, libres de metales, en un solo paso, en mezcla de ácido trifluorometano sulfónico (TFSA), ácido trifluoroacético (TFA), cloruro de metilo (CH_2Cl_2).

Del análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se observó gran regioselectividad en las reacciones de formación de polímeros. De los datos de viscosidad inherente se observaron altos pesos moleculares, confirmados por GPC-MALLS, además de poseer bajas polidispersidades $\text{PDI} < 1.37$ en la mayoría de los casos. Los polímeros obtenidos en este trabajo pueden ser susceptibles a modificaciones químicas en condiciones suaves de reacción.

Los polímeros presentan altas temperaturas de transición vítrea y de descomposición ($T > 360^\circ\text{C}$). Además con ellos se pueden formar películas, lo cual llevó a estudios de permeabilidad. Los estudios de separación de gases revelaron alta selectividad pero baja permeabilidad en diferentes parejas de gases. Se encontraron varias relaciones estructura química-propiedades, las cuales permitirán el desarrollo de nuevos materiales con propiedades deseadas.

Relevancia

La síntesis de polímeros mediante catálisis superácida es un método sencillo, barato, de alta eficiencia, que permite obtener materiales con un control de las propiedades físico químicas.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Estado del arte

En 1890 A. V. Baeyer descubrió la reacción de hidroxialquilación, la cual consiste en la condensación de anillos aromáticos con aldehídos o cetonas. Dicha reacción puede ser utilizada para formar alcoholes o compuestos diarilados (fig.1.1) [1].

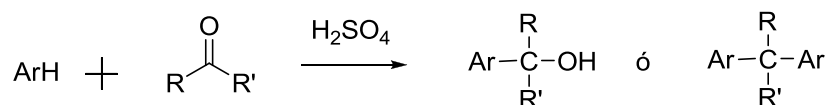
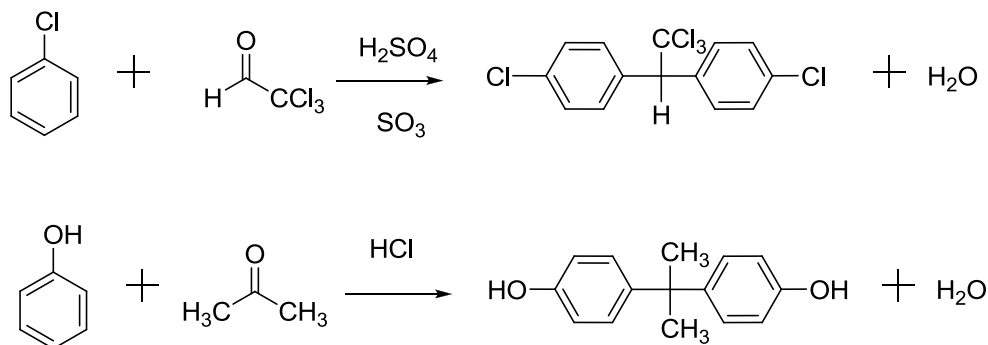


Figura 1.1 Reacción de hidroxialquilación.

La reacción de hidroxialquilación se volvió muy popular dentro de la comunidad química, dos ejemplos de su aplicación son: la síntesis de Bisfenol A (el cual es usado como monómero en la síntesis de policarbonatos) y la síntesis del DDT (insecticida utilizado hasta 1972) (fig.1.2) [1]:



Esquema 1.2 Síntesis de DDT (arriba) y Bisfenol A (abajo).

Leo Baekeland desarrolló en 1907, el plástico sintético más antiguo, de la familia de las resinas de fenol formaldehído; dicho material fue conocido comercialmente como Bakelita; dicho material era entrecruzado (fig. 1.3) [1]. A pesar de la utilidad de la hidroxialquilación, esta no había sido utilizada para obtener polímeros lineales [32].

Los últimos 20 años, G. Olah (premio Nobel de Química 1994) en sus estudios fundamentales de carbocationes, encontró que los superácidos son

catalizadores muy eficientes para la hidroxialquilación [13].

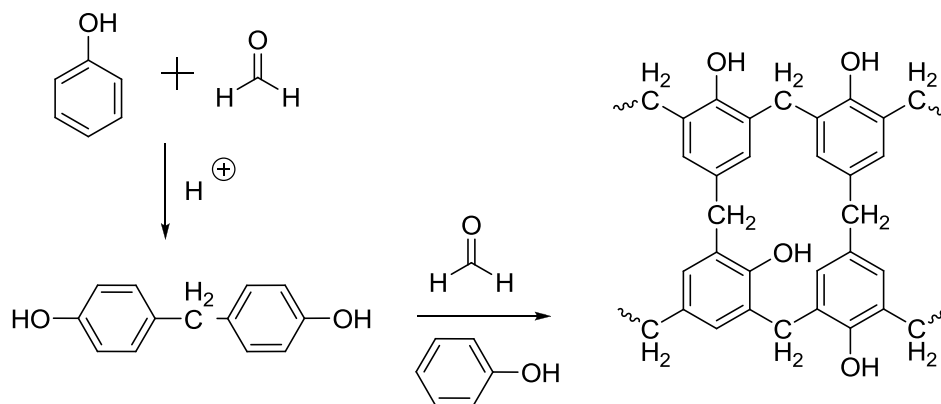


Figura 1.3 Síntesis de Bakelita

Diferentes tipos de reacciones utilizando superácidos como catalizadores fueron publicadas, una de ellas fue en 1999 por D. Klumpp y colaboradores, utilizaron dicha metodología para obtener 4-piperidinas aril sustituidas [11-12].

Los últimos años en el IIM UNAM, fueron sintetizados los primeros polímeros lineales de alto peso molecular, usando hidroxialquilación catalizada por superácidos [22-31].

Cálculos teóricos de reacciones de 4-piperidonas con compuestos aromáticos en medio superácido, demostraron que las 4-piperidonas tenían alta reactividad y podrían ser utilizadas como monómeros en la síntesis de polímeros [18].

1.2 Motivación

Los grandes avances tecnológicos que vivimos día con día, hacen que la sociedad actual requiera de nuevos materiales para cubrir sus necesidades, así pues, el químico de polímeros se enfrenta a una serie de retos como son: el empleo de monómeros no tóxicos, el uso de técnicas de polimerización de alta eficiencia, cuyos residuos sean lo menos tóxicos; y el desarrollo de nuevos materiales con mayor calidad, fácilmente comercializables y con cualidades atractivas, para que estén al alcance de la mayoría de la población.

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas mucho más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas poliméricas se denominan monómeros y las reacciones por las cuales se combinan se llaman polimerizaciones. Hay cientos, miles, cientos de miles o más monómeros unidos en una molécula polimérica. Los pesos moleculares de estos materiales pueden alcanzar cientos o miles o millones [2].

Las moléculas grandes poseen propiedades únicas debido a su ordenamiento único, lo cual es la base para crear diferentes materiales. La aplicación primaria de un polímero es su conducta mecánica, esto es, sus características de deformación y fluidez bajo presión. Dependiendo de la cristalinidad, entrecruzamiento y otros factores, un polímero puede ser utilizado como fibra, plástico flexible, plástico rígido o elastómero (hule). Algunos artículos de uso común que tienen polímeros son la ropa, películas de empaque, coberturas de asientos (plástico flexible), bandas de hule y llantas (elastómeros) [2].

Las 4-piperidonas cumplen las características arriba mencionadas, se sabe que las 4-piperidonas son compuestos que poseen una gran variedad de propiedades biológicas, por ejemplo, las 4-piperidonas aril sustituidas han sido utilizadas como fármacos en el tratamiento de enfermedades neurológicas, sin embargo, las 4-piperidonas no han sido empleadas para la síntesis de polímeros. [38].

La polihidroalquilación catalizada por superácidos ha mostrado ser un método nuevo, eficiente, que utiliza monómeros baratos, comercialmente disponibles [24-33].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Las 4-piperidonas

Las 4-piperidonas son anillos heterocíclicos de seis miembros. Constan de tres grupos funcionales: carbonos alifáticos, una cetona y una amina que puede ser secundaria, terciaria o sal cuaternaria de amonio (fig. 2.1). Las 4-piperidonas pueden encontrarse como sólidos o líquidos de varias densidades.

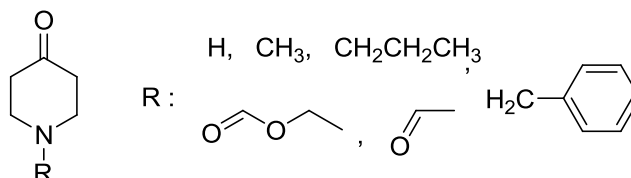


Figura 2.1 Familia de 4-piperidonas.

Las 4-piperidonas tienen varios equilibrios ácido base en agua, fueron estudiados mediante RMN en 1979 por Van Luppen y colaboradores (fig. 2.2) [3].

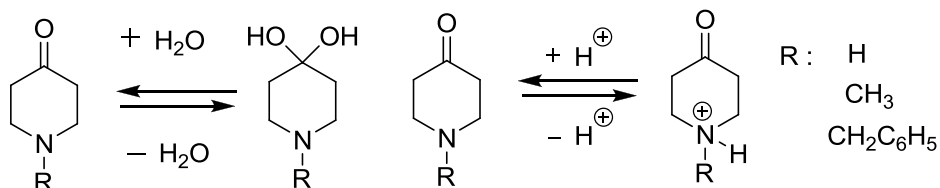


Figura 2.2. Equilibrios ácido base de algunas 4-piperidonas.

2.2 Síntesis de las 4-piperidonas

Se realizó el primer reporte de la síntesis de las 4-piperidonas en 1949, desarrollado por Criag y Tarbell (fig. 2.3), partieron de Di- β -carbometoxietilmetilamina que fue tratada con sodio en polvo en xileno para dar metil-3-carbometoxi-4-piperidona, la cual fue sometida a hidrólisis ácida para dar 1-metil-4-piperidona [4].

Posteriormente, en 1959 Beckett, Cassy y Kirk, mostraron la síntesis de una 4-piperidona-3-acetilsustituída, con la finalidad utilizar dicho compuesto como fármaco neurológico (fig. 2.4) [5].

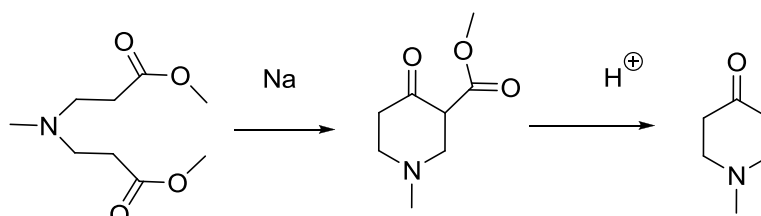


Figura 2.3. Primera síntesis de 4-piperidonas.

El diéster fue obtenido al poner en refluxo etilamina en exceso de acrilato de etilo durante 48 horas. Posteriormente se cicló el diéster mediante una condensación del tipo Dieckmann, utilizando un poco de sodio en xileno. Si se desea la descarboxilación del éster β -cetona se puede lograr con hidrólisis ácida [5].

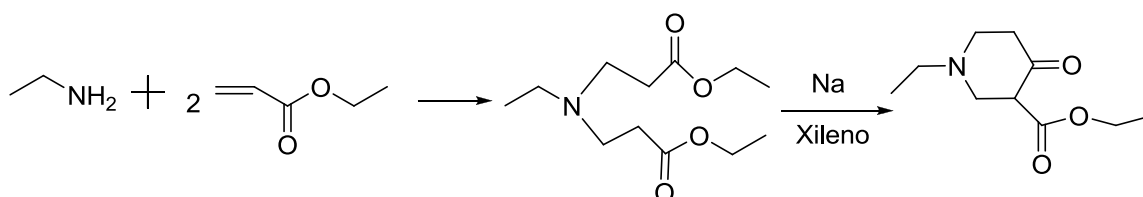


Figura 2.4. Síntesis de Beckett para la obtención de 4-piperidonas-3-acetilsustituidas.

En 1959 Nazarov y Mistryukov mostraron la síntesis de 4-piperidonas mediante la ciclación de divinil cetonas preparadas mediante la ruptura de metiodidos de 1-alquenil-2-dietilaminoetil cetonas (fig. 2.5). La ciclización de cetonas β -amino insaturadas en 4-piperidonas se llevo a cabo a través de la formación de diamino cetonas por adición de metil amina al doble enlace, las condiciones de reacción fueron calentamiento a 90°C , durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno [6].

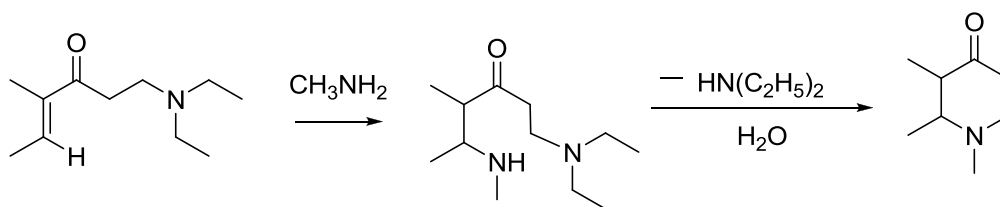


Figura 2.5. Método de Mistryukov para la síntesis de 4-piperidonas-2,3-arilsustituidas.

2.3 Reacciones de las 4-piperidonas

Las 4-piperidonas presentan diferentes centros de reacción lo cual hace posible sintetizar una gran cantidad de derivados. El grupo carbonilo permite una amplísima gama de reacciones, mientras que la amina permite reacciones del tipo N-alquilación y N-arilación. En las siguientes secciones se detallan aspectos de las reactividades de las 4 piperidonas.

2.4 Reacciones de las 4-piperidonas que implican al grupo amina

La amina de las 4-piperidonas es susceptible de reacciones electrofílicas, por ejemplo la formación de sales cuaternarias de amonio, esta reacción fue estudiada por Criag y Tarbell en 1949, la motivación de sus investigaciones era desarrollar compuestos con actividad curariforme (fig. 2.6), para sintetizar las sales cuaternarias, partieron de la 4-piperidona correspondiente, la hicieron reaccionar con el haluro de alquilo a temperatura ambiente durante 24 horas usando benceno como disolvente [4].

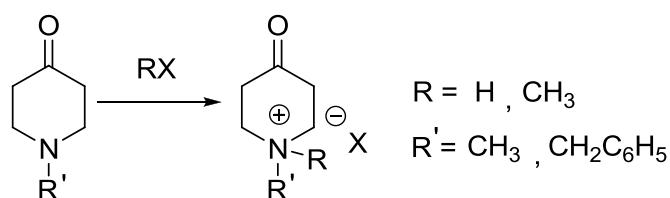


Figura 2.6. Reacciones de N-alquilación.

2.5 Reacciones de las 4-piperidonas que implican al grupo carbonilo

El carbonilo de las 4-piperidonas puede sufrir varias reacciones nucleofílicas. Por ejemplo en 1962, Barrera y Lyle sintetizaron derivados de piperidina con tioles para utilizarlos como compuestos antirradiación (fig. 2.7). Partieron de 1-metil-4-piperodona (disuelta en alcohol isopropílico) y sulfuro de

hidrógeno, fueron agitados a temperatura ambiente, durante toda la noche, para obtener 1-metil-4,4-dimercaptopiperidina [7].

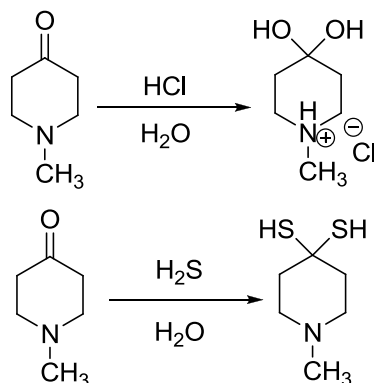


Figura 2.7. Síntesis de dioles (arriba) y tioles (abajo).

N.J. Harper y Colin. F. Chignell demostraron en 1964 una serie de reacciones para utilizar los derivados de las 4-piperidonas como analgésicos o como posibles fármacos que interactuarían en el sistema nervioso central. Unos de esos derivados fueron las oximas (fig. 2.8); partieron de clorhidrato de hidroxilamina (disuelta en agua) y 1-fenetil-4-piperidona (disuelta en etanol), las colocaron a reflujo durante media hora. Obtuvieron (1-fenetil-4-piperidona oxima), sólido cristalizado de etanol éter, p-f. 237-238°C [8].

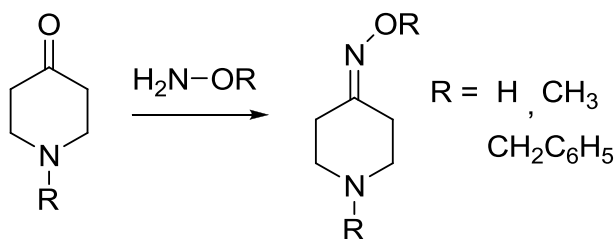


Figura 2.8. Síntesis de iminas.

2.6 Reacciones secundarias de las 4-piperidonas

El grupo carbonilo de las 4-piperidonas posee reacciones secundarias, es decir, puede sufrir reacciones de condensación aldólica, un ejemplo de condensación de aldehídos aromáticos con 1-metil-4-piperidona la presentaron McElvain y Rorig en 1948 (fig. 2.9). Se mezclaron benzaldehído y 1-metil-4-

piperidona, la base fue hidróxido de potasio disuelto en etanol, se agitó la reacción durante 1 día a temperatura ambiente, se obtuvieron un sólido y un aceite, el sólido (1-metil-3-benzal-4-piperidona) tenía punto de fusión de 213 a 215 °C [9].

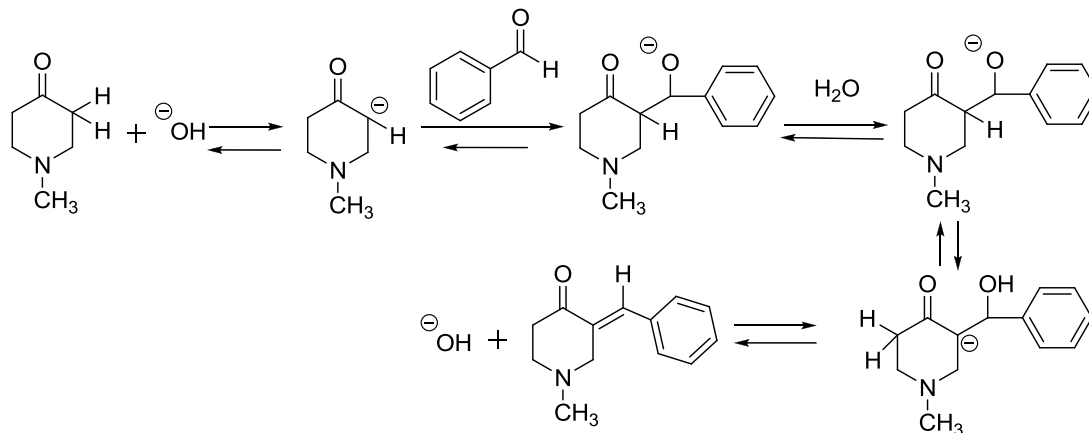


Figura 2.9. Reacción de condensación aldólica de 1-metil-4-piperidona.

2.7 Reacciones de hidroxiarilación de 4-piperidonas

Beckett y colaboradores mostraron en 1959, la síntesis de fármacos mediante la hidroxialquilación de 4-piperidonas (fig. 2.10); partieron de 1-fenetil-4-piperidona, para hacerla reaccionar con litio benceno en éter como disolvente agitado durante 2 horas a temperatura ambiente, punto de fusión 101-103°C [5].

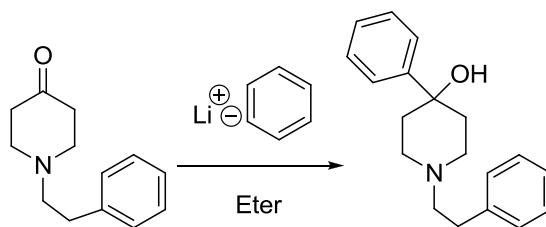


Figura 2.10. Reacción de hidroxiarilación.

Schaefer y Hackmack publicaron en 1984 la síntesis de 4,4-difenilpiperidinas, mediante la reacción de Mannich, usando acetofenona, formaldehído y una alquilamina; posteriormente se hace una condensación aldólica que rinde una 3-benzoil, 1-alkil-4-hidroxi-fenilpiperidina (fig. 2.11) [10].

Finalmente se hace reaccionar a la 1-alkuil-4-hidroxi-fenilpiperidina con benceno usando como catalizador tricloruro de aluminio durante 30 minutos a 45° C, para luego tratar el aducto con ácido clorhídrico para obtener finalmente la 1-alkuil-difenil-4-piperidina [10].

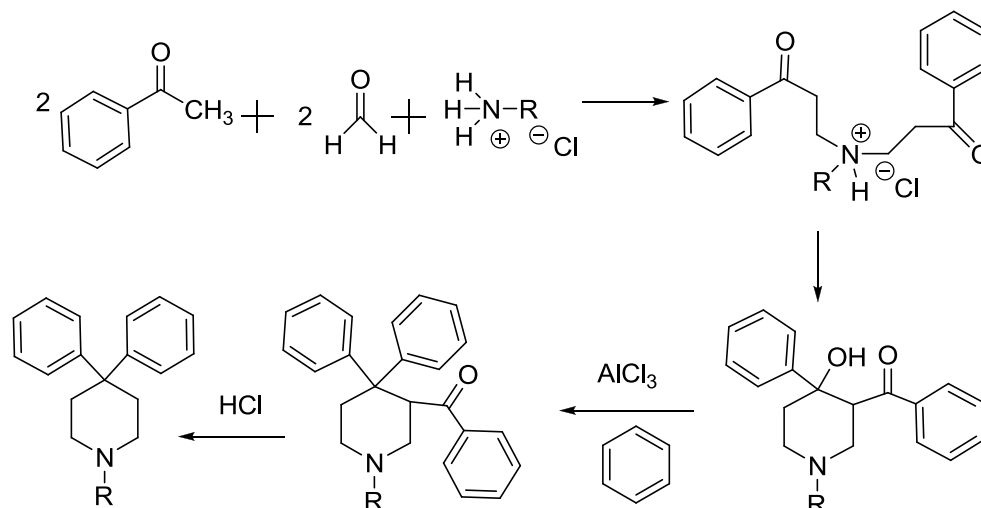


Figura 2.11. Síntesis de 4,4'-difenilpiperidina.

Al inicio de la tesis no existían publicaciones de síntesis de polímeros lineales con base en 4-piperidonas, sin embargo, en el transcurso de la tesis, apareció una publicación de síntesis de polímeros hiperramificados basados en 4-piperidonas [21].

2.8. 3-Quinuclidinonas

El anillo de la 3-quinuclidinona es parecido al anillo de la 4-piperidona, posee un grupo carbonilo, carbonos alifáticos y una amina terciaria. De tal manera que resultaría interesante comparar las reactividades entre dichos anillos heterocíclicos (fig. 2.12).

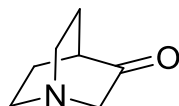


Figura 2.12. Anillo de 3-quinuclidinona.

La síntesis de la 3-quinuclidinona procede mediante una condensación de Dieckmann (fig. 2.13), la cual fue presentada en 1973 por H.U. Daeniker y C.A. Grob, la cual consistió en hacer reaccionar etil isonicotinato, para dar bromuro de 1-carbetoximetil-4-carbetoxipiridinio, que fue posteriormente reducido con hidrógeno y paladio; se obtuvo 1-cabemetoximetil-4-carbetoxipiperidina, dicha sal fue destruida (paso 4), finalmente se cerró el ciclo mediante la salida de un metoxietilo, lo cual dio como resultado clorhidrato de 3-quinuclidinona. [22]

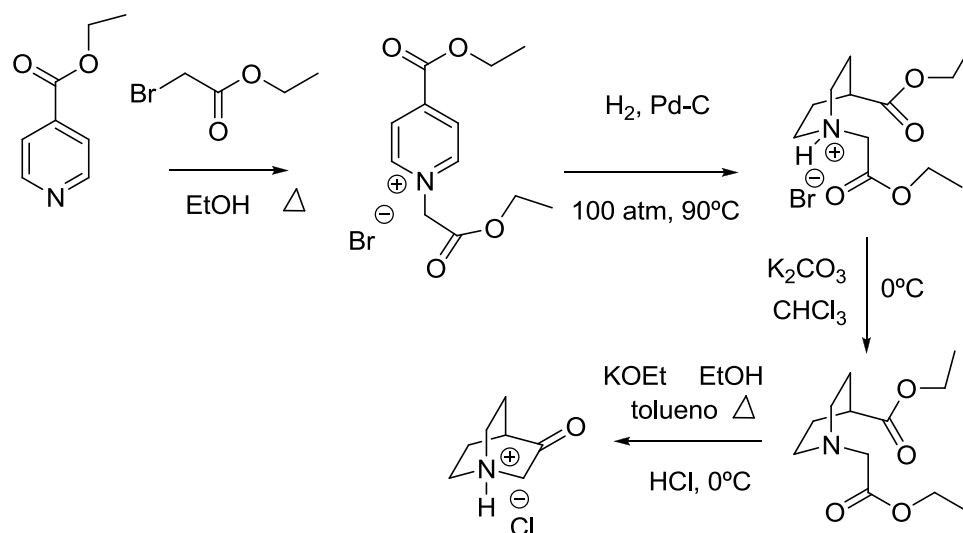


Figura 2.13. Síntesis de 3-quinuclidinona

2.8.1 Polímeros de 3-quinuclidinona

En 1996 Vygodskii y colaboradores desarrollaron la síntesis de poliimidas y poliamidas que contenían monómeros derivados de 3-quinuclidinona (fig. 2.14), partieron de quinuclidinona y clorhidrato de anilina para obtener el monómero de partida, posteriormente lo hicieron reaccionar con anhídrido piromellítico en m-cresol a 180°C durante 1 hora.

El resultado fue un diácido que posteriormente polimeriza in situ. Algunas propiedades del polímero obtenido son: $\eta_{inh}=0.19$ dL/g, T_g 350° C, insoluble en DMF, NMP, m-cresol [11].

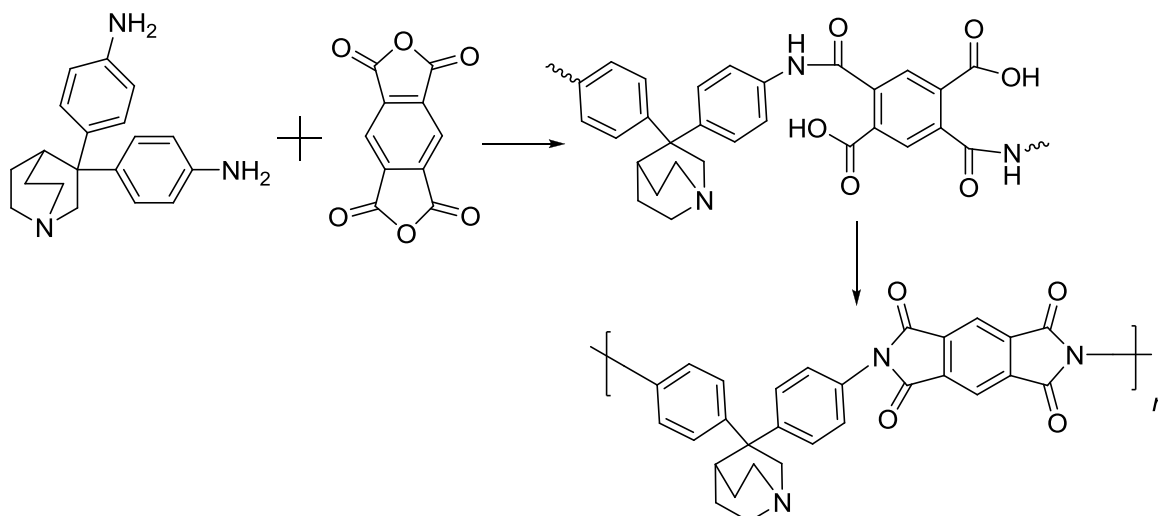


Figura 2.14. Reacción de obtención de polímidas con base en 3-quinuclidinonas.

2.9 Piperidinas aril sustituidas

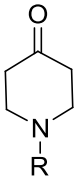
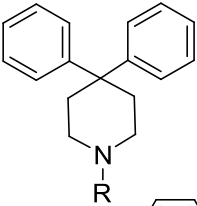
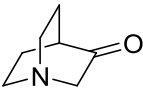
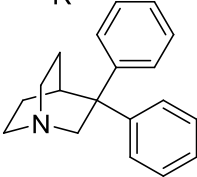
En este apartado se presentan las primeras síntesis en medio superácido de 3 y 4-piperidonas con compuestos aromáticos, las cuales representan el fundamento de la presente tesis [12-13].

El concepto de activación superelectrofílica fue introducido primeramente por Olah para explicar las reactividades de algunos electrófilos en disolución de superácidos. La activación superelectrofílica puede ocurrir cuando un electrófilo reacciona con un ácido de Lewis o de Brønsted para dar un superelectrófilo dicatiónico [15-17].

La activación superelectrofílica ha sido propuesta en las reacciones del tipo Friedel y Crafts para grupos 1,2 dicarbonílicos, aldehídos, nitrilos, y otros sistemas. Se han reportado estudios de la condensación catalizada por ácido trifílico (TFSA, TfOH, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Derivado de lo anterior, se encontró que la reacción de condensación es sensible a la cantidad y a la fuerza del ácido [12].

Cuando la 4-piperidona y la 1-etil-4-piperidona se colocan a reaccionar con benceno en ácido trifílico, se obtienen los productos de condensación en buenos rendimientos (tabla 2.1).

Tabla 2.1

Reactivo	Producto	Rendimiento
		99%
		R = H, Et
		71%

Además de las piperidonas, el sistema bicíclico de 3-quinuclidona también condensa con benceno en TfOH para dar el producto de condensación (tabla 2.1) [12]. La 3-quinuclidinona reacciona con arenos sustituidos como son clorobenceno y alquilbencenos. En el caso de clorobenceno, la condensación ocurre regioselectivamente en la posición *para* (fig. 2.15) [11], mientras que en el caso del tolueno, la condensación da la mezcla de regioisómeros. La 3-quinuclidinona también se puso a reaccionar con nitrobenzono y TfOH a 80°C, sin embargo, no se observaron productos de condensación [12].

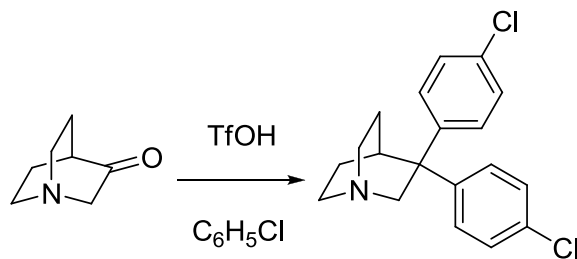


Figura 2.15. Reacción de 3-quinuclidinona con cloro benceno.

El ácido Triflico es más de 100 veces más fuerte que el H₂SO₄, y cuando la ciclohexanona se hace reaccionar con benceno en H₂SO₄, no se observa la reacción de condensación. Cuando la ciclohexanona reacciona con benceno y también 1.0 o 3.0 equivalentes de TfOH, se produce una mezcla compleja de productos [12].

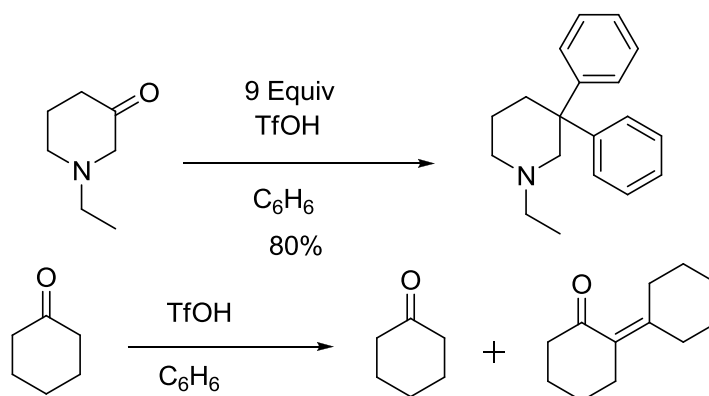


Figura 2.16. Productos de condensación aldólica.

Sin embargo, la reacción de 1-etil-3-piperidona con benceno y 9.0 equivalentes de TfOH da 1-etil-3,3-difenilpiperidina como producto exclusivo en 80% de rendimiento (fig. 2.16). También se puso a reaccionar la ciclohexanona con benceno en exceso de TfOH (30 equivalentes) pero no se detectaron productos de la reacción con benceno, solo una pequeña cantidad del producto de condensación aldólica pudo ser detectado (fig. 2.16). Se sabe que las reacciones de condensación de aldehídos y cetonas ocurren sólo con arenos activados como son fenoles y alquilbencenos [12].

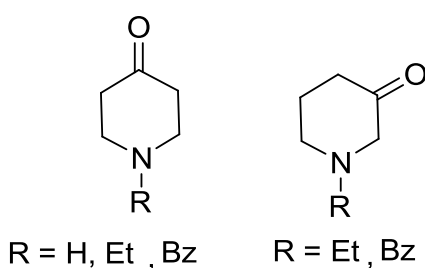


Figura 2.17. Estructuras químicas de 3,4-piperidonas.

Aunque la ciclohexanona está protonada en su totalidad en TfOH, ésta no reacciona con benceno en una reacción de hidroxialquilación en TfOH. Las 3 y 4-piperidonas son considerablemente más reactivas que la ciclohexanona como electrófilos en TfOH (fig.2.17) [12]. Se estima que el origen de este aumento en la reactividad está localizado en el nitrógeno protonado el cual activa el grupo

carboxonio electrofílico. Esta activación puede deberse a efectos inductivos o efectos electrostáticos a través del espacio [12].

2.10 Estudio teórico de 4-heterociclohexanonas

En este apartado se exponen los razonamientos teóricos que sugieren que las 4-piperidonas son monómeros prometedoros para la síntesis de polímeros en reacciones de polihidroalquilación catalizadas por ácido trifílico (TFSA) [13, 19].

La protonación del grupo amino de la 4-piperidona **1a** puede activar el carbono del carbonilo, mientras que en el caso de la ciclohexanona dicha activación no es posible. La activación observada en la 4-piperidona es similar a la de un sustituyente electroattractor en compuestos carbonílicos (fig. 2.18) [13].

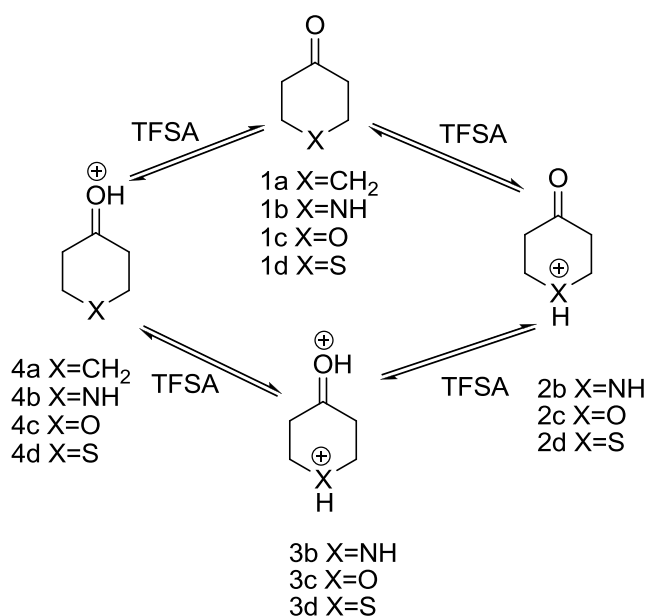


Figura 2.18 Protonación de 4-heterociclohexanonas en TFSA.

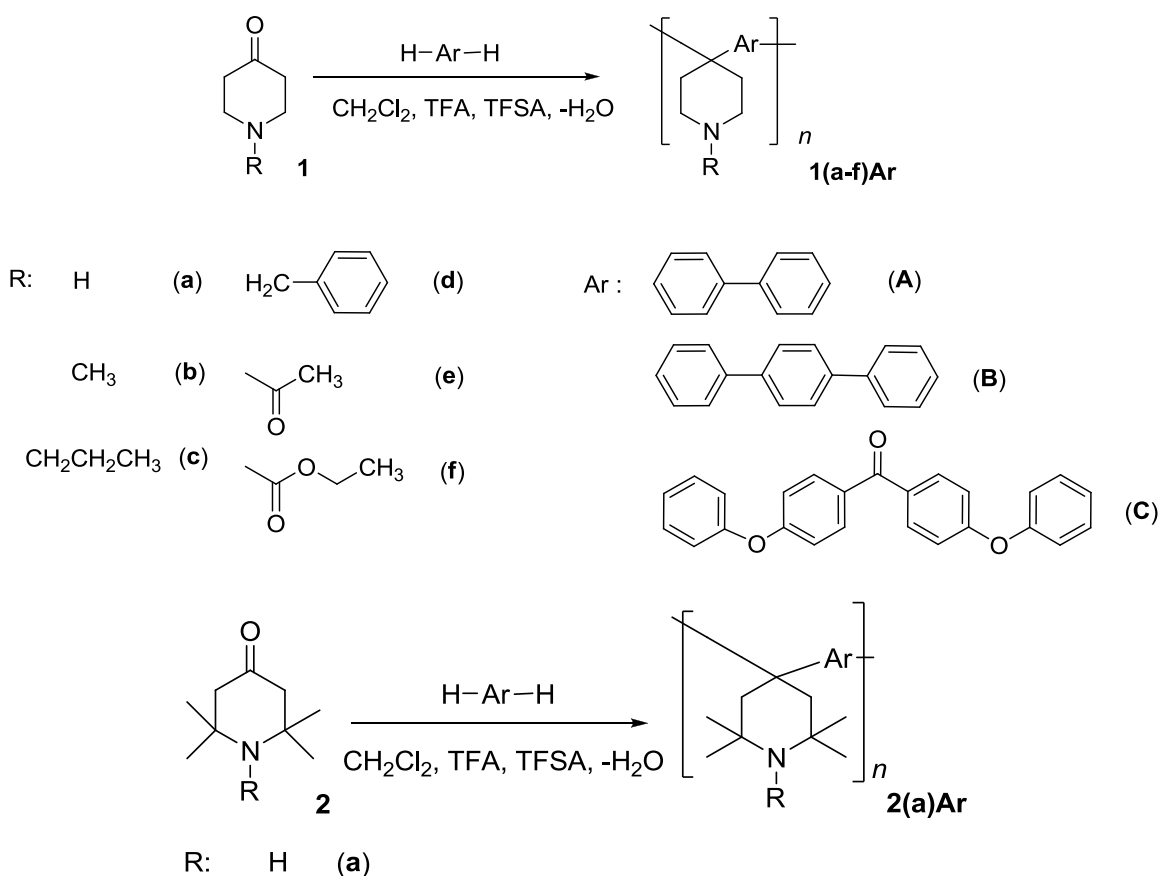
Para la 4-piperidona, la primera protonación ocurre en el átomo de nitrógeno con una energía de protonación muy negativa de -31.15 kcal/mol. En todos los casos las energías de la primera protonación son bastante negativas, ésto quiere decir que los monocationes son la especie dominante en disolución de TFSA [13].

La segunda protonación ocurre en el átomo de oxígeno en el caso de *1b* y en los heteroátomos en el caso de *1c* y *1d*. Al contrario de la primera protonación las energías libres de Gibbs de la segunda protonación son positivas. Como estos valores, sólo son moderadamente positivos, debe existir una concentración razonable de moléculas diprotonadas en disolución de TFSA para tener un efecto perceptible sobre la reactividad de las 4-heterociclohexanonas [13].

En conclusión, la protonación de heteroátomos resulta en un decremento sustancial de la energía libre de Gibbs de formación y de activación para los complejos σ , la cual refleja la alta reactividad de las especies diprotonadas [13].

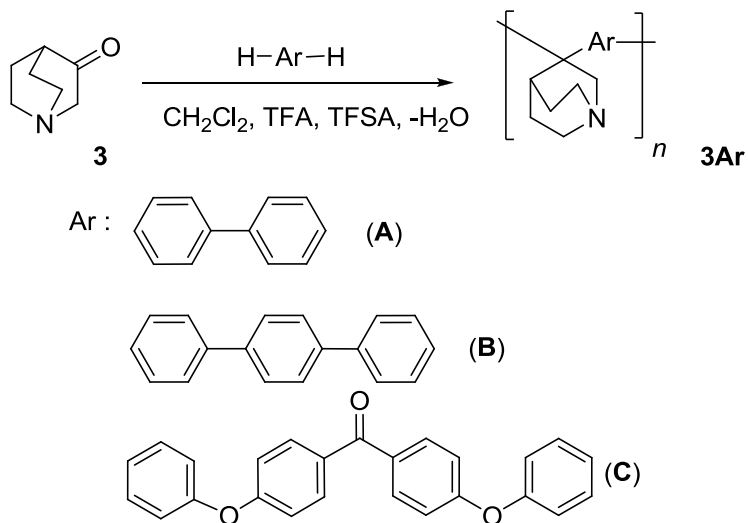
2.11 Esquema general de síntesis de polímeros

Se piensa que los anillos de 4-piperidona y de 3-quinuclidinona pueden reaccionar de acuerdo a la teoría desarrollada por G. Olah y los datos obtenidos por Klumpp para dar polímeros lineales y de alto peso molecular ya que se tienen los siguientes argumentos: los anillos 4-heterocíclicos tienen un grupo amino protonado que funciona como grupo electro atractor lo que dejaría al carbonilo protonado como único centro reactivo para reaccionar con los nucleófilos.



Esquema 2.1. Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas: clorhidrato de 4-piperidona (**1a**), 1-metil-4-piperidona (**1b**), 1-propil-4-piperidona (**1c**), 1-bencil-4-piperidona (**1d**), 1-acetil-4-piperidona (**1e**), 1-etoxicarbonil-4-piperidona (**1f**), 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona (**2a**), e hidrocarburos aromáticos: bifenilo (**A**), *p*-terfenilo (**B**), 4,4'-difenoxibenzofenona (**C**).

Además se estima que se obtendrán polímeros de alta regioselectividad, es decir los compuestos aromáticos solo reaccionaran en posición *para* reduciendo la posibilidad de tener isómeros *orto* y *meta*. De esta manera, se dispone de los monómeros de partida, ya que son comercialmente disponibles, de bajo costo, de tal manera que se dan las condiciones para explorar esta ruta de síntesis.



Esquema 2.2 Síntesis de polímeros basados en 3-quinuclidinonas e hidrocarburos aromáticos: clorhidrato de 3-quinuclidinona (**3**)

OBJETIVOS

Objetivo general

El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar polímeros de alto peso molecular mediante la reacción de 4-piperidonas y 3-quinuclidinona con compuestos aromáticos por catálisis superácida.

Objetivos particulares

- a) Hacer las policondensaciones en medio superácido de: clorhidrato de 4-piperidona, 1-metil-4-piperidona, 1-propil-4-piperidona, 1-bencil-4-piperidona, 1-acetil-4-piperidona, 1-etoxicarbonil-4-piperidona, 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona, con bifenilo, *p*-terfenilo y 4,4'-difenoxibenzofenona; posteriormente, estudiar los diferentes parámetros de síntesis (acidez del medio, concentración del monómero, tiempo de reacción), optimizar las condiciones de reacción, lo cual permitirá estudiar la estructura y propiedades de los polímeros.
- b) Establecer la estructura química de los polímeros obtenidos mediante el análisis de los espectros de ^1H y ^{13}C de RMN y FT IR y de esta forma saber si se obtienen isómeros.
- c) Determinar las propiedades de los polímeros como son: estabilidad térmica, peso molecular, viscosidad inherente, capacidad para formar películas y de ser así medir la permeabilidad de dichas membranas.
- d) Evaluar la permeabilidad de gases de las membranas poliméricas de este estudio.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

En este capítulo se explica la metodología experimental de la purificación de los monómeros, el método de síntesis de polímeros y los métodos de caracterización.

3.0 Monómeros

Se obtuvieron las 4-piperidonas y la 3-quinuclidona de Aldrich. Se destilaron las 4-piperidonas (1-metil-4-piperidona **1b**, 1-propil-4-piperidona **1c**, 1-bencil-4-piperidona **1d**, 1-acetil-4-piperidona **1e**, 1-etoxicarbonil-4-piperidona **1f**) antes de usarse. Las 4-piperidonas (clorhidrato de 4-piperidona **1a**, 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona **2a**) son sólidos y se utilizaron como fueron recibidos.

Los monómeros aromáticos, bifenilo (**A**) y *para*-terfenilo (**B**) fueron adquiridos de Aldrich. El bifenilo fue recristalizado y el *p*-terfenilo fue utilizado como se recibió. La 4,4'-difenoxibenzofenona (**C**) se sintetizó mediante una técnica desarrollada en el laboratorio. El co-catalizador el ácido trifluoro acético (TFA) y el catalizador el ácido trifluoro metano sulfónico (TFSA) se adquirieron de Aldrich, se destilaron bajo atmosfera inerte previo a su uso.

3.1 Síntesis de 4,4'-difenoxibenzofenona (C)

La síntesis de la 4,4'-difenoxibenzofenona se realizó en un matraz de tres bocas de 500 mL. Se añadieron 140 mL de N, N'- dimetilacetamida (DMAA), 34.5 g (158.3 mmol) de 4,4'-difluorobenzofenona, 29.8 g (316.5 mmol) de fenol, 54.6 g (395.6 mmol) de carbonato de potasio anhidro y 50 mL de tolueno.

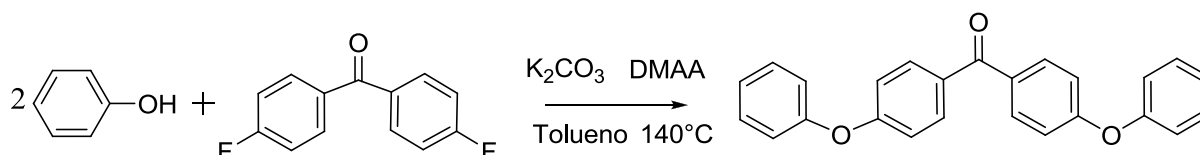


Figura 3.1. Síntesis de la 4,4'-difenoxibenzofenona.

Se agitó la reacción durante 4 horas a 140°C. Se paró la reacción precipitándola en 500 mL de agua. Se obtuvieron 44.3 g, lo que conduce a un rendimiento de 76%. Se determinó la estructura química del producto mediante el análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C en 1 y 2 D, se encontró la estructura química esperada.

3.1.1. Procedimiento general para la síntesis de polímeros

Las reacciones de síntesis de los polímeros se realizaron en matraces erlenmeyer de 10 mL con barra magnética, a presión y temperatura ambiente. Se utilizó una relación estequiométrica mol a mol de 4-heterociclohexanona y de monómero aromático. Para encontrar las mejores condiciones de reacción, se modificaron las variables: atmósfera inerte, enfriamiento con/sin hielo, diferentes relaciones molares de catalizador y disolvente o mezcla de catalizadores. El esquema del equipo utilizado en la síntesis de polímeros se muestra en la figura 3.2.

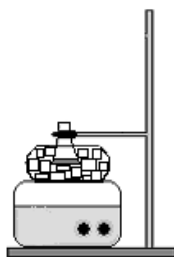


Figura 3.2. Equipo para síntesis de polímeros.

La metodología general para las polimerizaciones comienza cuando se agrega la 4-heterociclohexanona en un matraz Erlenmeyer de 10 mL, después se añade el monómero aromático. Posteriormente, se agrega el disolvente (CH_2Cl_2), el co-catalizador (TFA) y por último el catalizador (TFSA). Las reacciones de polimerización de las 4-piperidonas catalizadas por medio superácido eran exotérmicas, todas presentaban un ligero aumento de temperatura, debido a esto se colocó un baño de hielo.

Las reacciones de polimerización se agitaron durante varias horas hasta que no había aumento de viscosidad. El término de la reacción consistió en vertirla

sobre una disolución de hidróxido de potasio. Los polímeros obtenidos eran polvos, conglomerados o fibras de coloraciones blancas o amarillas. La purificación de los polímeros se realizó lavándolos con agua durante 12 horas, filtrándolos y secándolos.

En general las reacciones que ocupan el clorhidrato de 4-piperidona, presentan un ligero efecto exotérmico, además de expulsión de gases de ácido clorhídrico.

3.1.1.2. Modificación química de polímeros

La modificación química de polímeros consiste en la adición de un grupo funcional a una matriz polimérica. Se espera que dicha inclusión cambie las propiedades químicas y físicas del polímero original.

El procedimiento experimental consistió en colocar el polímero en un matraz Erlenmeyer de 10 mL, luego se agregó el disolvente (cloruro de metilo). Se esperó a que el polímero se hinchara o se disolviera. Después se agregó el reactivo y el catalizador. Se montó el equipo como muestra la figura 3.3.

Se calentó la reacción a 80°C, el tiempo de reacción fue de 4 horas (para **1g**), se terminó la reacción mediante precipitación, se vertió la reacción en un solvente protonado, se obtuvo un sólido, se lavó el polímero, se filtró y se secó.

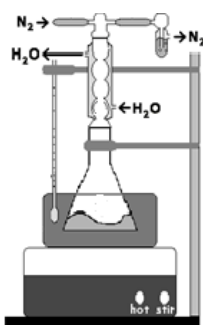


Figura 3.3. Equipo para la modificación química de polímeros.

3.1.2 Síntesis del polímero 1aA

La síntesis del polímero **1aA** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL a presión y temperatura ambiente.

Se mezcló bifenilo (1.58 g, 10.3mmol) con clorhidrato de 4-piperidona (1.58 g, 10.3 mmol), posteriormente se agregó diclorometano (6 mL) como disolvente, ácido trifluoro acético (0.6 mL) como co-catalizador y ácido trifluorometano sulfónico (9 mL) como catalizador. Se agitó la reacción 5 horas, la coloración fue roja intensa. Se disolvió la mezcla en 1mL de TFA y 2 mL de CH₂Cl₂.

Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero semitransparente (2.8 g), se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Rendimiento del 72%. La solubilidad del producto es nula en los disolventes comunes de laboratorio (anexo 2).

IR (ATR): 3029, 2941, 2822, 2359, 2162, 1653, 1519, 1497, 1397, 1346, 1301, 1126, 1033, 1014, 1002, 976, 949, 809 cm⁻¹.

3.1.2.1 Síntesis de 1g (polímero modificado químicamente)

Se colocó el polímero **1aA** (0.21 g, 0.89 mmol) en un matraz Erlenmeyer de 10 mL y se agregó N-metil-2-pirrolidona (3 mL), se espero hasta que el polímero se hinchara, después se agrego 1-bromo-2, 3, 4, 5-pentafluoro de bencilo (0.16 mL, 1.2 mmol), carbonato de potasio (0.18 g, 1.3 mmol). La reacción fue agitada durante 4 horas a 60°C en atmosfera de N₂. Se terminó la reacción colocando la mezcla de reacción en una caja de petri y luego se agregó agua, se obtuvo un polímero color blanco que forma películas. Se lavó el polímero con agua durante 24 horas, después fue secado dejándolo en la campana. Se obtuvieron 0.23 g, lo que conduce a un rendimiento del 60%. η_{inh} = 0.82 dL/g.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm) =7.38 (d, 4H, H¹¹), 7.27 (d, 4H, H¹⁰), 3.59 (s, 2H, H⁵), 2.55 (d, J = 30.2 Hz, 4H, H⁶), 2.45 (d, J = 30.2 Hz, 4H, H⁷).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ , ppm) =147.24 (C⁴), 146.23 (C¹²), 143.97 (C³), 142.20 (C^{3'}), 139.87 (C²), 137.76 (C⁹), 135.66 (C²), 127.56 (C¹¹), 126.81 (C¹⁰) 111.04 (C¹, C², C³), 50.09 (C⁵), 48.95 (C⁶), 44.04 (C⁸), 36.22 (C⁷).

IR (ATR): 3029, 2941, 2822, 2359, 2162, 1653, 1519, 1497, 1397, 1346, 1301, 1126, 1033, 1014, 1002, 976, 949, 809 cm⁻¹.

3.1.3 Síntesis del polímero 1aC

La síntesis del polímero **1aC** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregaron 4,4'-difenoxibenzofenona (0.95 g, 2.6 mmol), clorhidrato de 4-piperidona (0.4 g, 2.36 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 7 horas. La reacción era de color naranja, luego cambio a roja. El medio de reacción fue homogéneo. Se disolvió la reacción en 3.5 mL de ácido trifluoro acético. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco. Se lavó el polímero con agua durante 24 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.1 g, lo que conduce a un rendimiento del 74%.

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =10.96 (s, CF_3COOH), 10.00 (s, CF_3COOH), 7.76 (dd, $J = 31.7, 8.3$ Hz, 4H, H^{11}), 7.35 (dt, $J = 21.5, 10.8$ Hz, 4H, H^6), 7.19 (d, 4H, H^7), 7.20 (d, 4H, H^{10}), 3.51 (s, 4H, H^2), 2.82 (s, 4H, H^3).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =200.36 (C^{13}), 162.9 (m, $\text{CF}_{\text{triflato}}$), 154.40 (C^{12}), 140.56 (C^9), 133.73 (C^{11}), 130.92 (C^8), 128.35 (C^6), 121.08 (C^7), 118.91 (C^5), 117.73 (C^{10}), 116.08 (m, $\text{CF}_{\text{trifluoroacético}}$), 43.37 (C^4), 42.94 (C^2), 33.24 (C^3).

IR (ATR): 3044, 2921, 2850, 1651, 1592, 1497, 1416, 1306, 1277, 1237, 1159, 1109, 1013, 928, 837, 765 cm^{-1} .

3.1.4 Síntesis del polímero 1bA

La síntesis del polímero **1bA** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL a presión y temperatura ambiente. Se colocaron 1-metil-4-piperidona (0.35 mL, 3 mmol), bifenilo (0.67g, 4.3 mmol), TFA (0.8 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 24 horas, la coloración era roja. La reacción fue homogénea. Se disolvió la reacción en 3 mL de TFA debido a su alta viscosidad. Se terminó la reacción precipitándola en solución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero amarillo. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.81 g, lo que conduce a un rendimiento del 59%. $\eta_{\text{inh}} = 0.65$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =11.38 (d, $J = 85.3$ Hz, 1H, CF_3COOH), 11.24 (s, 1H, CF_3COOH), 7.69 (d, $J = 34.8$ Hz, 4H, H^7), 7.64 (m, 2H, H^6), 7.59 (dd, $J = 100.5, 40.7$ Hz, 2H, H^6), 3.59 (d, $J = 117.4$ Hz, 2H, H^2), 3.16 (s, 2H, H^3), 3.06 (s, 2H, H^3), 2.89 (s, 3H, H^1), 2.43 (d, $J = 176.9$ Hz, 2H, H^2).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) =128.35 (C^5 , C^8), 127.56 (C^6 , C^7), 126.07 (C^5 , C^8), 115.75 (m, $\text{CF}_{\text{triflato}}$), 54.2 (C^2), 45.1 (C^1), 43.3 (C^3), 34.5 (C^4).

IR (ATR): 3386, 3027, 2933, 2846, 2793, 1495, 1450, 1380, 1282, 1251, 1136, 1029, 1002, 811 cm^{-1} .

3.1.5 Síntesis del polímero 1bB

La síntesis del polímero **1bB** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregaron 1-metil-4-piperidona (0.5 mL, 4.3 mmol), *p*-terfenilo (0.99 g, 4.3 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (5.5 mL). Se agitó la reacción durante 32 horas, era de coloración azul y la solubilidad del terfenilo en el seno de la reacción era pobre, la reacción fue heterogénea. Se disolvió la reacción en 2 mL de ácido dicloroacético debido a su alta viscosidad. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.52 g, lo que conduce a un rendimiento del 76%. $\eta_{\text{inh}} = 0.82$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =11.38 (d, $J = 85.3$ Hz, 1H, CF_3COOH), 11.24 (s, CF_3COOH), 7.69 (d, $J = 34.8$ Hz, 4H, H^7), 7.64 (m, 4H, H^6), 7.59 (dd, $J = 100.5, 40.7$ Hz, 2H, H^{10}), 3.59 (d, $J = 117.4$ Hz, 2H, H^2), 3.16 (s, 2H, H^3), 3.06 (s, 2H, H^3), 2.89 (s, 3H, H^1), 2.43 (d, $J = 176.9$ Hz, 2H, H^2).

^{13}C NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =168.11 (C^5), 138.17 (C^8), 133.08 (C^9), 128.39 (C^9), 121.80 (C^{10}), 121.16 (C^6), 120.76 (C^7), 43.06 (C^2), 24.53 (C^3), 23.10 (C^1), 11.79 (C^4).

IR (ATR): 3386, 3027, 2934, 2842, 2794, 1635 ,1599, 1489, 1449, 1380, 1282, 1002, 808 cm^{-1} .

3.1.6 Síntesis del polímero 1bC

La síntesis del polímero **1bC** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 ml. Se agregó 1-metil-4-piperidona (0.35 mL, 3 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (1.1 g, 3 mmol), TFA (0.8 mL) y TFSA (2.5 mL). El tiempo de reacción fue de 6 horas, la coloración de la reacción era roja y poseía alta viscosidad, la reacción fue homogénea. Se disolvió la reacción en 3 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero amarillo. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.28 g, lo que conduce a un rendimiento del 76%. η_{inh} = 0.55 dL/g.

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 11.67 (s, 1H, CF_3COOH), 7.86 (dt, $J = 13.2, 7.0$ Hz, 4H, H^{11}), 7.44 (d, $J = 9.7$ Hz, 4H, H^6), 7.23 (t, $J = 9.6$ Hz, 4H, H^{10}), 7.13 (m, 4H, H^7), 3.76 (d, $J = 14.1$ Hz, 4H, H^3), 3.13 (dd, $J = 19.4, 13.5$ Hz, 2H, H^2), 2.98 (t, $J = 10.0$ Hz, 3H, H^1), 2.65 (t, 2H, H^2).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 200.59 (C^{13}), 163.32 (m, $\text{CF}_{trifluoroacético}$), 155.00 (C^{12}), 154.28 (C^5), 143.17 (C^8), 137.32 (C^9), 133.81 (C^{11}), 131.40 (C^{11}), 131.32 (C^6), 129.02 (C^6), 127.59 (C^7), 121.31 (C^{10}), 116.56 (m, $\text{CF}_{triflato}$), 53.26 (C^1), 44.12 (C^2), 42.72 (C^4), 33.89 (C^3).

IR (ATR): 3038, 2934, 2794, 1652, 1591, 1496, 1457, 1415, 1305, 1277, 1233, 1158, 1013, 997, 927, 835, 764 cm^{-1} .

3.1.7 Síntesis del polímero 1cA

La síntesis del polímero **1cA** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-propil-4-piperidona (0.4 mL, 2.8 mmol), bifenilo (0.43 g, 2.8 mmol), CH_2Cl_2 (0.3 mL), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 6.5 horas, era de color roja y aumentó su viscosidad, la reacción fue homogénea. Se disolvió la reacción en 3 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco,

se lavó con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 0.8 g, lo que conduce a un rendimiento del 71%. $\eta_{inh} = 0.32$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 11.49 (d, $J = 191.2$ Hz, 1H, CF_3COOH), 11.33 (s, 1H, CF_3COOH), 7.73 (m, 4H, H^8), 7.42 (m, 4H, H^9), 3.76 (s, 2H, H^3), 3.06 (s, 2H, H^2), 2.60 (s, 2H, H^4), 1.70 (d, $J = 93.9$ Hz, 2H, H^5), 0.98 (s, 3H, H^1).

^{13}C NMR (151 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 127.51 (C^8), 126.21 (C^9), 115.23 (m, $\text{CF}_{triflato}$), 59.55 (C^3), 48.44 (C^4), 42.87 (C^2), 33.17 (C^6), 17.63 (C^5), 9.72 (C^1).

IR (ATR): 3394, 3028, 2931, 2871, 2810, 2772, 1495, 1454, 1395, 1376, 1299, 1137, 1002, 809 cm^{-1} .

3.1.8 Síntesis del polímero 1cB

La síntesis del polímero **1cB** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-propil-4-piperidona (0.4 mL, 2.7 mmol), *p*-terfenilo (0.39 g, 2.7 mmol), CH_2Cl_2 (1.4 mL), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 4.5 horas, la reacción fue heterogénea. Se disolvió la reacción en 1 mL de TFA y 2 mL de cloruro de metilo debido a su alta viscosidad. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero amarillo. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.17 g, lo que conduce a un rendimiento del 84%. $\eta_{inh} = 0.65$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 7.56 (dd, $J = 60.3, 24.1, 19.4, 12.0$ Hz, 3H, H^8, H^9), 7.23 (m, 1H, H^{12}), 3.76 (d, $J = 55.0$ Hz, 1H, H^3), 3.03 (d, $J = 25.0$ Hz, 1H, H^4), 2.62 (m, 1H, H^2), 1.74 (s, 1H, H^5), 1.00 (m, 1H, H^1).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 139.52 (C^7), 138.90 (C^{11}), 128.47 (C^8), 127.63 (C^9), 126.37 (C^{12}), 113.34 (m, $\text{CF}_{triflato}$), 60.05 (C^3), 51.43 (C^4), 43.46 (C^6), 33.60 (C^2), 17.45 (C^5), 11.3 (C^1).

IR (ATR): 3393, 3028, 2935, 2810, 1490, 1456, 1395, 1278, 1254, 1160, 1029, 1003, 808, 637 cm^{-1} .

3.1.9 Síntesis del polímero 1cC

La síntesis del polímero **1cC** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-propil-4-piperidona (0.4 mL, 2.7 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (0.97 g, 2.7 mmol), TFA (1 mL) y TFSA (3 mL). Se agitó la reacción durante 28 horas, era de coloración rojiza, con alta viscosidad, se disolvió la reacción en 3 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.47 g, lo que conduce a un rendimiento de 87%. $\eta_{inh} = 0.94$ dL/g.

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 11.53 (s, 1H, CF_3COOH), 7.87 (dt, $J = 13.3, 7.5$ Hz, 1H, H^{13}), 7.46 (m, 1H, H^{12}), 7.23 (m, H, H^9), 7.12 (m, 4H, H^8), 3.81 (m, 2H, H^3), 3.11 (dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, 2H, H^2), 3.04 (t, $J = 11.7$ Hz, 2H, H^4), 2.66 (m, 2H, H^4), 1.81 (dt, $J = 21.7, 8.5$ Hz, 4H, H^5), 1.03 (m, 3H, H^1).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 200.91 (C^{15}), 167.85 ($\text{CF}_{trifluoroacético}$, $J = 5.6$ Hz) 155.08 (C^{14}), 154.39 (C^{11}), 143.43 (C^{10}), 137.87 (C^7), 137.50 (C^{13}), 130.88 ($\text{C}^{8'}$), 129.20 (C^8), 121.25 ($\text{CF}_{triflato}$, $J = 28.0$ Hz), 118.08 (C^9), 117.87 (C^{12}), 60.19 (C^3), 51.43 (C^4), 43.35 (C^5), 33.88 (C^2), 17.94 (C^1), 9.99 (C^6).

IR (ATR): 3039, 2934, 2812, 1652, 1591, 1497, 1415, 1305, 1277, 1236, 1159, 1013, 927, 836, 765, 687 cm^{-1} .

3.1.10 Síntesis del polímero 1dA

La síntesis del polímero **4a** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-bencil-4-piperidona (0.4 mL, 2.2 mmol), bifenilo (0.34 g, 2.2 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 4 horas, era de color roja, con alta viscosidad, la reacción fue homogénea. Se disolvió la mezcla en 3 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco que fue lavado con agua durante 12 horas, después del lavado, el polímero cambio a color amarillo, se filtró y secó. Se obtuvieron 0.43 g, lo que conduce a un rendimiento de 54%. $\eta_{inh} = 0.21$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) =11.30 (d, J = 40.7 Hz, 1H, CF_3COOH), 7.64 (m, 1H, H^1), 7.56 (m, 1H, H^{10}), 7.38 (m, 5H, H^{11}), 7.22 (m, 3H, H^2), 7.18 (m, 5H, H^3), 4.07 (m, 2H, H^5), 3.75 (m, 2H, H^6), 3.70 (m, 2H, H^6), 3.01 (m, 4H, H^7), 2.45 (m, 2H, H^7).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) =128.3 (C^{11} , C^{10} , C^3 , C^2 , C^1), 127.43 (C^{12} , C^9 , C^4), 115.35 (m, $\text{CF}_{\text{triflato}}$).

IR (ATR): 3029, 2940, 2808, 1670, 1496, 1455, 1396, 1278, 1238, 1223, 1159, 1028, 1002, 813, 740, 699, 639 cm^{-1} .

3.1.11 Síntesis del polímero 1dB

La síntesis del polímero **1dB** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregaron 1-bencil-4-piperidona (0.4 mL, 2.2 mmol), *p*-terfenilo (0.52 g, 2.2 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 25 horas, era de coloración azul intensa, la reacción fue heterogénea. Se disolvió la reacción en 2 mL de cloruro de metilo y 1 mL de ácido trifluoroacético. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero amarillo. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.19 g, lo que conduce a un rendimiento del 78%. $\eta_{\text{inh}} = 0.76$ dL/g.

IR (ATR): 3447, 3028, 2938, 1490, 1455, 1279, 1237, 1160, 1028, 1003, 810, 740, 699, 636 cm^{-1} .

3.1.12 Síntesis del polímero 1dC

La síntesis del polímero **1dC** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregaron 1-bencil-4-piperidona (0.4 mL, 2.16 mmol), 4,4'-difenoxybenzofenona (0.79 g, 2.16 mmol), ácido trifluoroacético (0.2 mL) y ácido trifluorometano sulfónico (2.5 mL). La reacción fue agitada durante 6 horas, era de coloración rojiza y de alta viscosidad, la reacción fue homogénea. Se disolvió la reacción en 1 ml de TFA y 1 ml de CH_2Cl_2 . Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 5% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco. Se lavó el

polímero con agua durante 24 horas, después de la purificación el polímero cambio de color de blanco a amarillo, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.0 g, lo que conduce a un rendimiento del 80%. $\eta_{inh} = 0.65$ dL/g.

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 10.87 (s, 1H, CF_3COOH), 7.80 (ddd, $J = 13.8, 11.0, 7.1$ Hz, 4H, H^{15}), 7.46 (m, 4H, H^{14}), 7.37 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H, H^{10}), 7.26 (s, 4H, H^{11}), 7.20 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H, H^3), 7.12 (m, 1H, H^1), 7.01 (m, 2H, H^2), 4.21 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H^5), 3.69 (d, $J = 15.3$ Hz, 2H, H^7), 3.01 (d, $J = 13.1$ Hz, 2H, H^6), 2.90 (d, $J = 14.4$ Hz, 2H, H^7), 2.66 (m, 2H, H^6).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$, δ , ppm) = 199.57 (C^{17}), 162.71 ($\text{CF}_{\text{trifluoracético}}$), 154.33 (C^{16}), 153.68 (C^{13}), 142.99 (C^{12}), 137.10 (C^9), 133.54 (C^{15}), 130.32 ($\text{C}^{3'}$), 129.78 (C^3), 128.96 (C^{10}), 127.30 ($\text{C}^{2'}$), 127.01 (C^4), 122.02 ($\text{C}^{11'}$), 121.58 (C^{11}), 119.99 ($\text{CF}_{\text{triflato}}$), 117.72 ($\text{C}^{14'}$), 117.01 (C^{14}), 62.10 (C^5), 50.59 (C^6), 43.12 (C^8), 33.48 (C^7).

IR (ATR): 3038, 2921, 1649, 1591, 1497, 1456, 1415, 1278, 1235, 1159, 1028, 1013, 928, 837, 765, 740, 699, 637 cm^{-1} .

3.1.13 Síntesis del polímero 1eC

La síntesis del polímero **1eC** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-acetil-4-piperidona (0.4 mL, 2.97 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (1.1 g, 2.97 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 5.5 horas, el color de la reacción fue rojo intenso. La reacción fue homogénea. Se disolvió la reacción en 2 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 4% (p/v). Se obtuvo un polímero amarillo en forma de conglomerados. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.2 g, lo que conduce a un rendimiento del 76%. $\eta_{inh} = 0.08$ dL/g.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) = 7.81 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, H^{12}), 7.40 (m, 2H, H^7), 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H^8), 7.19 (dt, $J = 17.1, 7.9$ Hz, 1H, H^{16}), 7.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, H^{15}), 7.06 (dd, $J = 21.6, 15.8$ Hz, 2H, H^{11}), 3.71 (s, 2H, H^3), 3.56 (s, 2H, H^3), 2.45 (s, 2H, H^4), 2.41 (s, 2H, H^4), 1.49 (m, 3H, H^1).

^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ = 194.07 (C^2), 168.89 (C^{13}), 161.38 (C^9), 160.94 (C^9), 155.53 (C^{10}), 153.90 (C^{10}), 142.23 (C^6), 132.15 (C^{12}), 129.99 (C^{15}), 128.46 (C^7), 124.50 (C^{16}), 120.05 (C^8), 119.90 (C^{11}), 44.30 (C^3), 43.45 (C^5), 38.46 (C^3), 36.81 (C^4), 35.91 (C^4), 21.36 (C^1).

IR (ATR): 3058, 2931, 2360, 1646, 1590, 1496, 1455, 1417, 1306, 1276, 1232, 1158, 1111, 1012, 927, 836, 764, 687 cm^{-1} .

3.1.14 Síntesis del polímero 1fC

La síntesis del polímero **1fC** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó 1-etoxietil-4-piperidona (0.4 mL, 2.73 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (1 g, 2.73 mmol), TFA (0.2 mL) y TFSA (2.5 mL). Se agitó la reacción durante 7 horas, la coloración fue roja, la reacción fue homogénea. Se disolvió la mezcla en 2 mL de TFA. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 4% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco en forma de polvo.

Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.28 g, lo que conduce a un rendimiento de 91%. $\eta_{\text{inh}} = 0.07$ dL/g.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) = 7.80 (m, 2H, H^{13}), 7.40 (m, 2H, H^8), 7.28 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, H^9), 7.19 (m, 1H, H^{17}), 7.08 (ddd, $J = 12.2, 8.2, 5.9$ Hz, 1H, H^{16}), 7.03 (m, 2H, H^{12}), 4.19 (m, 3H, H^1), 3.57 (s, 4H, H^4), 2.44 (s, 4H, H^5), 1.28 (dt, $J = 14.1, 6.6$ Hz, 2H, H^2).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) = 193.92 (C^{15} , C^3), 160.95 (C^{14}), 155.27 (C^{16}), 153.53 (C^{11}), 142.43 (C^7), 132.19 (C^{13}), 129.91 (C^{10}), 128.43 (C^8), 124.40 (C^{17}), 119.84 (C^9), 117.16 (C^{12}), 61.27 (C^4), 43.32 (C^6), 40.64 (C^5), 35.21 (C^2), 14.62 (C^1).

IR (ATR): 3039, 2935, 1692, 1650, 1590, 1496, 1435, 1382, 1305, 1277, 1232, 1158, 1110, 1032, 1012, 927, 839, 764, 689, 639, 606 cm^{-1} .

3.1.15 Síntesis del polímero 2aC

Se sintetizó el polímero **2aC** en un matraz Erlenmeyer de 10 mL.

Se agregó 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona (1.06 g, 6.87 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (2.5 g, 6.87 mmol), TFA (0.4 mL) y TFSA (5 mL). Se agitó la reacción durante 2 días, la coloración de la mezcla naranja. El medio de reacción fue homogéneo. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaHCO₃ al 5% (p/v). Se obtuvo un polímero blanco en forma de polvo. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 3.2 g, lo que conduce a un rendimiento de 93%. $\eta_{inh} = 0.11$ dL/g.

IR (ATR): 3040, 1644, 1592, 1489, 1235, 1160, 1113, 1029, 929, 872, 853, 840, 760, 694, 679, 637 cm⁻¹.

3.2.1 Síntesis del polímero 3A

La síntesis del polímero **3A** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó clorhidrato de 3-quinuclidinona (0.45 g, 2.8 mmol), bifenilo (0.43 g, 2.8 mmol), ácido trifluoro acético (0.1 mL) y ácido trifluorometano sulfónico (3.5 mL). La reacción fue agitada durante 24 horas, la coloración era roja intensa, la reacción tenía alta viscosidad, fue homogénea. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polímero en forma de polvo blanco. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.1 g, lo que conduce a un rendimiento del 65%. $\eta_{inh} = 0.01$ dL/g.

3.2.2 Síntesis del polímero 3B

La síntesis del polímero **3B** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó clorhidrato de 3-quinuclidinona (0.43 g, 2.7 mmol), *p*-terfenilo (0.44 g, 2.7 mmol), CH₂Cl₂ (0.8 mL), TFA (0.2 mL) y TFSA (3.2 mL) como catalizador. Se agitó la reacción durante 24 horas, el color de la reacción fue azul, fue heterogénea. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo polímero en forma de polvo blanco. Se lavó con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 1.21 g, lo que conduce a un rendimiento del 92%. $\eta_{inh} = 0.45$ dL/g.

IR (ATR): 3271, 3025, 2939, 2865, 1646, 1597, 1478, 1394, 1314, 1001, 806, 743, 685 cm^{-1} .

3.2.3 Síntesis del polímero 3C

La síntesis del polímero **3C** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se agregó clorhidrato de 3-quinuclidinona (0.27 g, 1.35 mmol), 4,4'-difenoxibenzofenona (0.5 g, 1.35 mmol) y TFSA (3 mL) como catalizador. Se agitó la reacción 24 horas, el color de la reacción fue rojo y fue homogénea. Se terminó la reacción precipitándola en disolución de NaOH al 7% (p/v). Se obtuvo un polvo blanco. Se lavó el polímero con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Se obtuvieron 0.78 g, lo que conduce a un rendimiento del 92%. $\eta_{inh} = 0.04$ dL/g.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) = 10.58 (d, $J = 28.7$ Hz, 1H, CF_3COOH), 7.86 (m, 2H, H^{10}), 7.47 (m, 2H, H^{11}), 7.38 (m, 2H, H^{14}), 7.08 (m, 2H, H^{15}), 4.35 (s, 2H, H^2), 3.35 (s, 2H, H^3), 3.35 (s, $J = 30.4$ Hz, 1H, H^7), 3.26 (s, $J = 36.6$ Hz, 2H, H^5), 2.20 (s, 2H, H^4), 2.09 (s, 2H, H^6),

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) = 179.88 (C^{17}), 154.34 (C^{16}), 137.90 (C^{12}), 135.66 (C^{15}), 133.28 (C^9), 130.06 ($\text{C}^{15'}$), 127.40 (C^{10}), 124.93 ($\text{C}^{10'}$), 120.45 (C^{11}), 115.65 (C^{14}), 56.78 (C^2), 50.09 (C^5), 48.95 (C^3), 44.04 (C^8), 30.68 (C^7), 24.34 (C^4), 19.98 (C^6).

IR (ATR): 3446.63, 2950.41, 1648.16, 1591.24, 1497.60, 1415.77, 1277.61, 1233.56, 1158.65, 1110.42, 1028.60, 928.31, 837.55, 765.24, 639.98 cm^{-1} .

3.3 Técnicas de análisis

3.3.1. Pruebas de solubilidad de polímeros

Se determinó la solubilidad de los polímeros pesando 0.01g del polímero correspondiente y se solubilizó en 1mL de disolvente.

3.3.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT IR)

Se adquirieron los espectros infrarrojos de los polímeros en un intervalo de 600 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} a temperatura ambiente, con un espectrómetro FT IR Nicolet. iS10. Los polímeros fueron presionados para formar tabletas (ATR), no se utilizó ningún soporte.

3.3.3. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear en 1 y 2 dimensiones

La estructura química de los polímeros fue asignada mediante la interpretación de los espectros de RMN en 1 y 2 dimensiones. Los espectros se adquirieron en espectrómetros Bruker Avance de 75, 200 y 300 MHz. Se disolvieron 50 mg de polímero en 0.7 mL de disolvente deuterado.

3.4. Análisis térmico

La termoestabilidad de los polímeros así como los cambios que sufren en función de la temperatura se estudió mediante DSC y TGA.

3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido DSC

La calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo con 3 mg de polímero. Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 25 a 700 °C en atmósfera

de nitrógeno, con una razón de calentamiento de 35 °C/min, se empleó un TA Instrument SDTQ 600.

3.4.2. Análisis termogravimétrico TGA

La termogravimetría se realizó con 4mg de muestra de polímero, en atmósfera de nitrógeno y en aire, con una razón de calentamiento de 5 °C/min, hasta 700 °C. Para este análisis se empleó un analizador térmico TA Instrument SDTQ 600 con crisoles de alúmina.

3.4.3. Medición de la viscosidad inherente

Se midió la viscosidad inherente utilizando 0.02g de polímero y 10 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Se utilizó un viscosímetro tipo Ubbelohd sumergido en baño de agua a 25°C. El tiempo de caída de la solución se midió con un cronómetro de mano. Inicialmente se midió el tiempo de flujo de la NMP (t) a través del viscosímetro y posteriormente se midió el tiempo de flujo de cada una de las disoluciones (t_s), se realizan varias mediciones y se obtiene un promedio del tiempo. La concentración de las soluciones fue de 0.2 g/dL (C).

Se utilizó ecuación 3.1 para calcular la viscosidad inherente.

$$\eta_{inh} = \text{Ln} [t/t_s]/C \quad (3.1)$$

Ecuación 3.1. Cálculo de la viscosidad inherente.

3.4.4. Permeabilidad de los polímeros

Los coeficientes de permeabilidad para los diferentes gases se obtuvieron experimentalmente en una celda de permeación de volumen constante construida en la Universidad Iberoamericana y en una celda de permeación construida en el GKSS Research Centre, (Alemania).

Capítulo 4

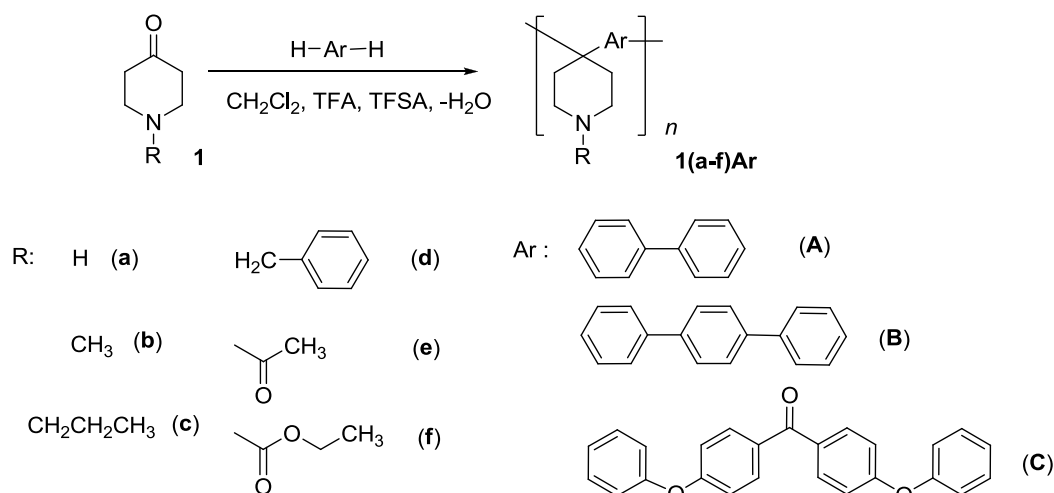
Discusión de Resultados

4.0. Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas, 3-quinuclidinona y compuestos aromáticos.

Un aspecto relevante de este trabajo es que ninguna de las síntesis han sido reportadas anteriormente. Los resultados serán discutidos conforme al aumento de tamaño del sustituyente de la piperidona correspondiente y se finalizará con la 3-quinuclidinona.

4.1. Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas

Se presenta el esquema de reacción de los polímeros basados en 4-piperidonas e hidrocarburos aromáticos en el esquema 1.



Esquema 4.1. Síntesis de polímeros basados en 4-piperidonas e hidrocarburos aromáticos.

4.1.0. Síntesis del polímero 1aA

Se agregaron clorhidrato de 4-piperidona y bifenilo a un matraz erlenmeyer. Después se añadieron diclorometano y ácido trifluoro acético (TFA) a la mezcla de monómeros, se formó una solución transparente. Cuando se agregó el catalizador

(TFSA) hubo expulsión de gases de HCl y cambio de coloración en la solución, de transparente a color roja. Hubo un ligero aumento de temperatura en el matraz, la reacción aumentó rápidamente de viscosidad. Después de 5 horas de agitación, la reacción era muy viscosa, por lo que se disolvió en mezcla de TFA y diclorometano. Enseguida de la dilución, se precipitó la reacción en solución de NaOH. Se obtuvo un polímero de alto peso molecular, semi transparente, formaba películas delgadas. Se lavó el polímero con agua, se filtró y secó.

Se hicieron ensayos para encontrar las mejores condiciones de reacción del polímero **1aA** (por ejemplo, en las reacciones 1 y 2, se mantuvo la misma concentración de monómero, pero en 1 no se utilizó disolvente y en 2 sí) con la finalidad de obtener grandes viscosidades y pesos moleculares (tabla 4.1).

Tabla 4.1. Condiciones de síntesis del polímero **1aA**.

N o	Piperi dona 1a mmol	Arom ático A mmol	TFSA mmol	TFA mmol	CH ₂ Cl ₂ mL	C mol/L	TFSA / 1a mol/mol	Resul tado	Rendi mien to%
1	1.3	1.3	22.6 2mL	-	-	0.65	12.6	no reacci ona	-
2	3.25	3.25	42.9 3.8 mL	2.68	1	0.65	12.5	polí mero	74
3	3.43	3.43	33.9 3 mL	2.68	0.4	0.95	9.9	polí mero	76
4	6.8	6.8	56.5 5 mL	5.36	1.1	1.24	8.3	polí mero	81
5	1.95	1.95	193.0 18.2ml	15.27	2.3	0.91	9.9	polí mero	70
6	1.95	1.95	193.0 18.2ml	15.27	2.3	0.91	9.9	polí mero	68

Se encontraron las mejores condiciones de reacción del polímero **1Aa**, sin

Se agitó la reacción durante 4 horas a 80°C. Durante la agitación, se disolvió el polímero. Se terminó la reacción mediante precipitación inversa con agua. Se obtuvo un polímero color blanco que formó películas. Se lavó el polímero con agua, se filtró y secó. El producto **1g** era soluble en los disolventes orgánicos del laboratorio.

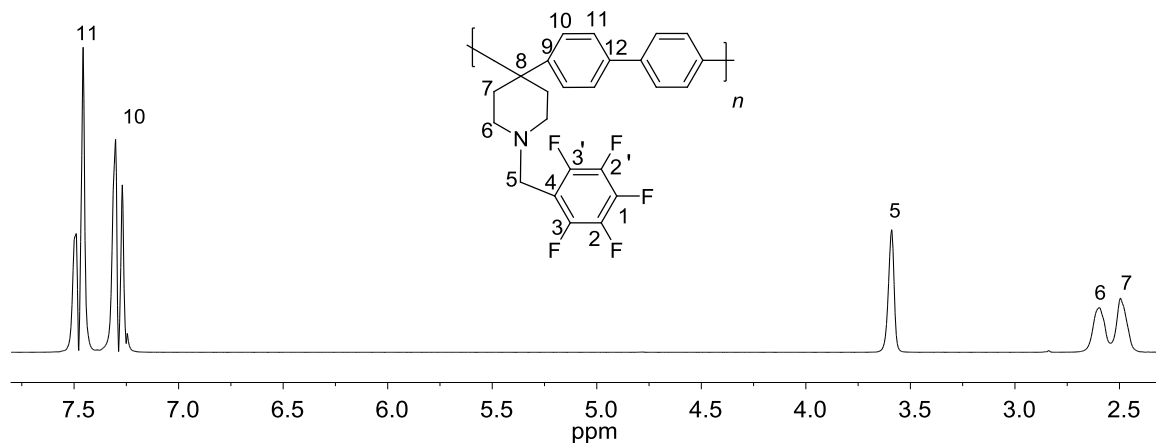


Figura 4.1. Espectro de RMN ^1H de **1g** (disuelto en CDCl_3).

Se muestra el espectro de RMN ^1H del polímero **1g** en la figura 4.1, en 2.45 ppm y 2.55 ppm se observan singuletes (H^7 y H^6) correspondientes a los metilenos del anillo de piperidona, en 3.56 ppm están los metilenos del bencilo, en la región de los protones aromáticos se tienen dos dobletes, uno en 7.27 ppm y el otro en 7.38 correspondiente a los protones aromáticos del anillo de bifenilo. Como no se detectaron otros protones aromáticos o no se encontraron impurezas o defectos en la estructura química del polímero, entonces, se puede afirmar que se obtuvo un polímero lineal, únicamente con sustitución en la posición *para*.

El espectro de RMN ^{13}C del polímero **1g** (fig. 4.2), puede ser dividido en dos regiones, la región de los carbonos alifáticos: 50.09 ppm (C^5), 48.95 ppm (C^6), 44.04 ppm (C^8), 36.22 ppm (C^7); la región de los carbonos aromáticos: 147.24 (C^4), 146.23 (C^{12}), 143.97 (C^3), 142.20 ($\text{C}^{3'}$), 139.87 ($\text{C}^{2'}$), 137.76 (C^9), 135.66 (C^2), 127.56 (C^{11}), 126.81 (C^{10}) 111.04 (C^1 , C^2 , C^3).

Como se mencionó en el párrafo anterior, como no se detectaron otros carbonos aromáticos, entonces, se puede afirmar que se obtuvo un polímero lineal, únicamente con sustitución en la posición *para*.

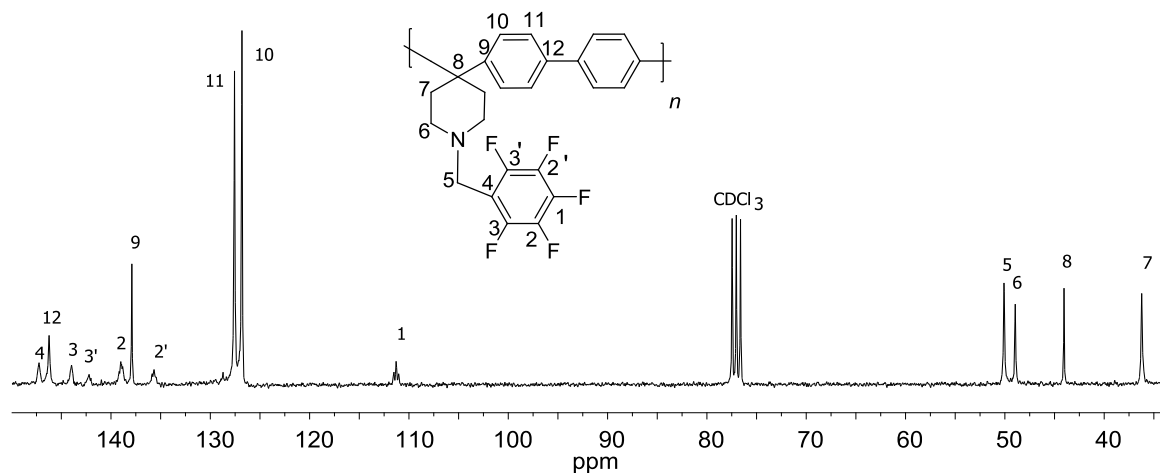


Figura 4.2. Espectro de RMN ^{13}C de **1g** (disuelto en CDCl_3).

Se adquirieron los espectros de FT IR de los polímeros **1aA** y **1g** con la finalidad de corroborar la presencia de los grupos funcionales esperados de los polímeros sintetizados.

En la figura 4.3 se muestra el espectro de IR del polímero matriz **1aA** y del polímero modificado químicamente **1g**. Para el polímero **1aA**, se esperaría que la vibración de elongación de la amina secundaria se diera en 3300 cm^{-1} , sin embargo, dicha vibración se desplazó hasta 3029 cm^{-1} , la señal de torsión de la amina se detectó en 1653 cm^{-1} , se esperaba que la torsión de la amina secundaria disminuyera en **1g**, lo cual se corroboró.

En 2970 y 1397 cm^{-1} se localiza la vibración de los C-H alifáticos para **1aA**. La diferencia más representativa entre los espectros de **1aA** y **1g** es el aumento en la intensidad de la vibración C=C aromático en 1625 cm^{-1} . Para **1g** las otras vibraciones de C=C aromáticos, están en 1653 , 1519 , y 1497 cm^{-1} , las cuales están un poco desplazadas con respecto a las de tablas [41].

En conclusión, se puede afirmar que se obtuvo polímero modificado químicamente.

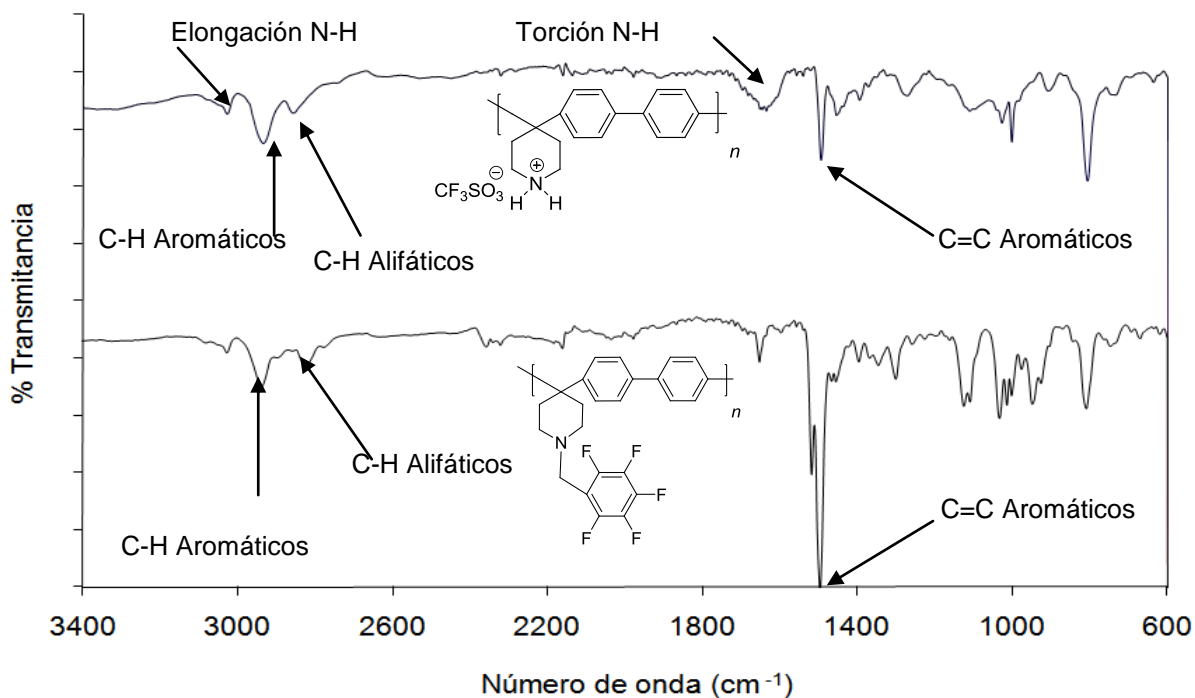


Figura 4.3 Espectros de FT IR (ATR) de los polímeros **1aA** y **1g**.

4.1.3. Síntesis del polímero **1aC**

Se colocaron clorhidrato de 4-piperidona y 4,4'-difenoxibenzofenona en un matraz erlenmeyer de 10 mL. Se agregó TFA a la mezcla de monómeros, no hubo cambios. Cuando se añadió TFSA a la mezcla, hubo cambio de coloración, pasó de transparente a naranja para finalizar color roja. Al añadir el catalizador el matraz se calentó ligeramente. Después de 7 horas de agitación, la reacción era muy viscosa, por lo que se disolvió en TFA.

Tabla 4.2. Condiciones de síntesis del polímero **1aC**.

No	Piperidona 1a mmol	Aromático A mmol	TFSA mmol	TFA mmol	CH ₂ Cl ₂ mL	C mol/ L	TFSA/ 1a mol/mol	Resultado	Rendimiento %	η_{inh} dL/g
7	2.6	2.6	28.2 2.5ml	2.7	-	1.08	0.96	polímero	73	0.24

Después de la dilución, se precipitó la reacción en solución de NaOH. Se obtuvo un polímero de alto peso molecular (reacción 7), de color blanco, se lavó con agua, se filtró y secó. Después de varios ensayos, se encontró que a altas concentraciones de monómero (0.96 M) (tabla 4.2) se obtienen polímeros con altas viscosidades.

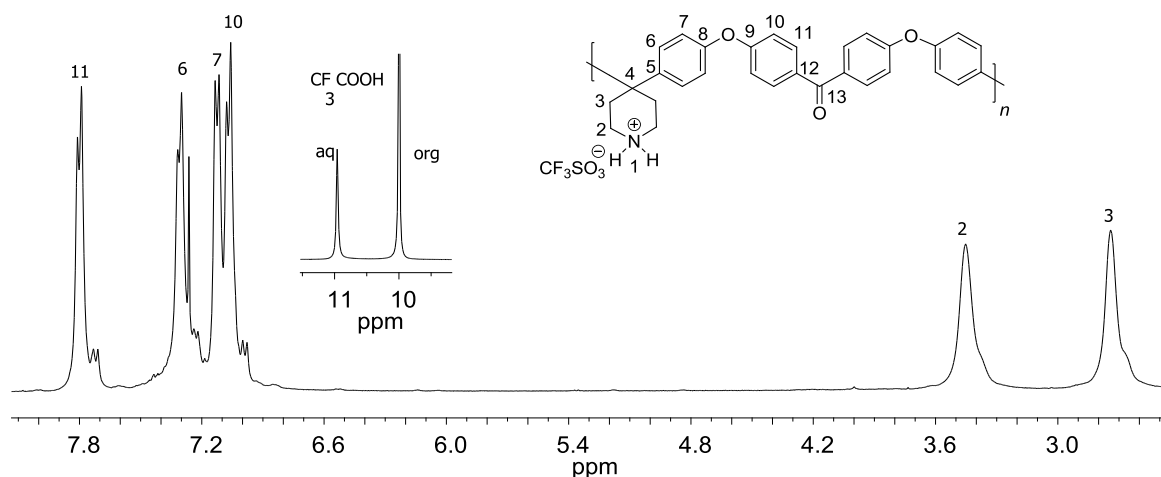


Figura 4.4. Espectro de RMN ^1H de **1aC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

Se determinó la estructura química del polímero **1aC** mediante el análisis de los espectros de RMN. El espectro de RMN ^1H (fig. 4.4) mostró las señales correspondientes a los hidrógenos alifáticos: 2.82 ppm (H^3) y 3.51 (H^2) respectivamente, en la región de los hidrógenos aromáticos, 7.35 (H^6), 7.19 (H^7), 7.20 (H^{10}), dichas señales se apegan a la estructura química propuesta, por lo que se puede afirmar que se obtuvo un polímero lineal con sustitución en *para* en la cadena principal.

El espectro de RMN ^{13}C (fig. 4.5) mostró las señales de los carbonos del polímero **1aC**, al igual que el polímero **1aA**, el espectro se puede descomponer en dos grandes regiones, los carbonos alifáticos: 43.37 (C^4), 42.94 (C^2), 33.24 (C^3), y los carbonos aromáticos, 200.36 (C^{13}), 154.40 (C^{12}), 140.56 (C^9), 133.73 (C^{11}), 130.92 (C^8), 128.35 (C^6), 121.08 (C^7), 118.91 (C^5), 117.73 (C^{10}). Además se sabe que el polímero **1aC**, se encuentra en forma de sal, por lo que apareció la señal C-F del ion triflato (162.9 ppm).

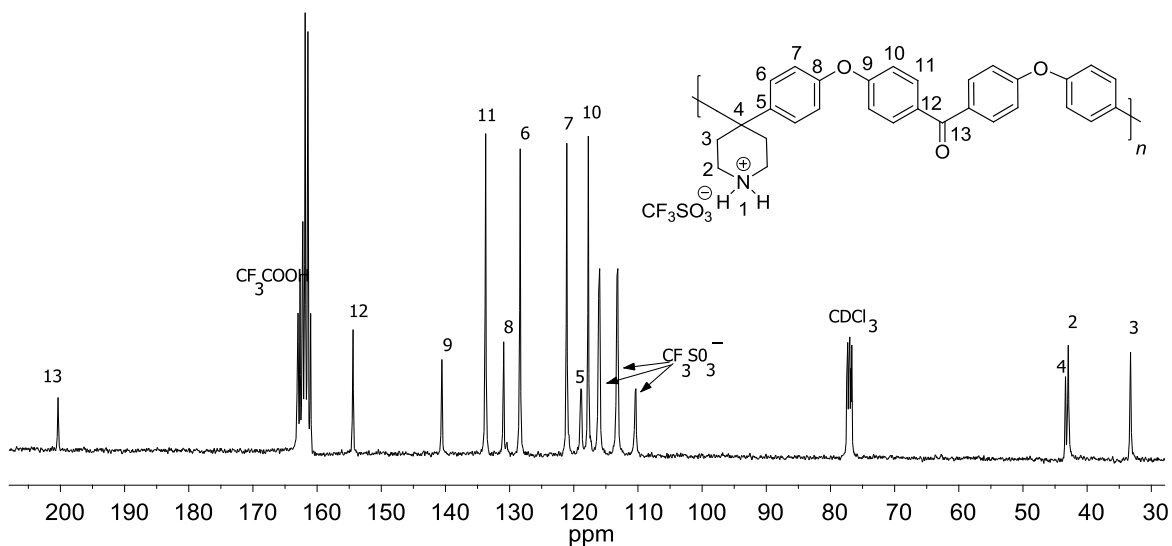


Figura 4.5. Espectro de RMN ^{13}C de **1aC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

Se corroboró la estructura química de **1aC** mediante el análisis del espectro de IR (fig. 4.6). En 3044 cm^{-1} se encuentra la vibración de elongación de la amina en forma de sal, la señal de torsión debe estar traslapada con la del carbonilo en 1651 cm^{-1} .

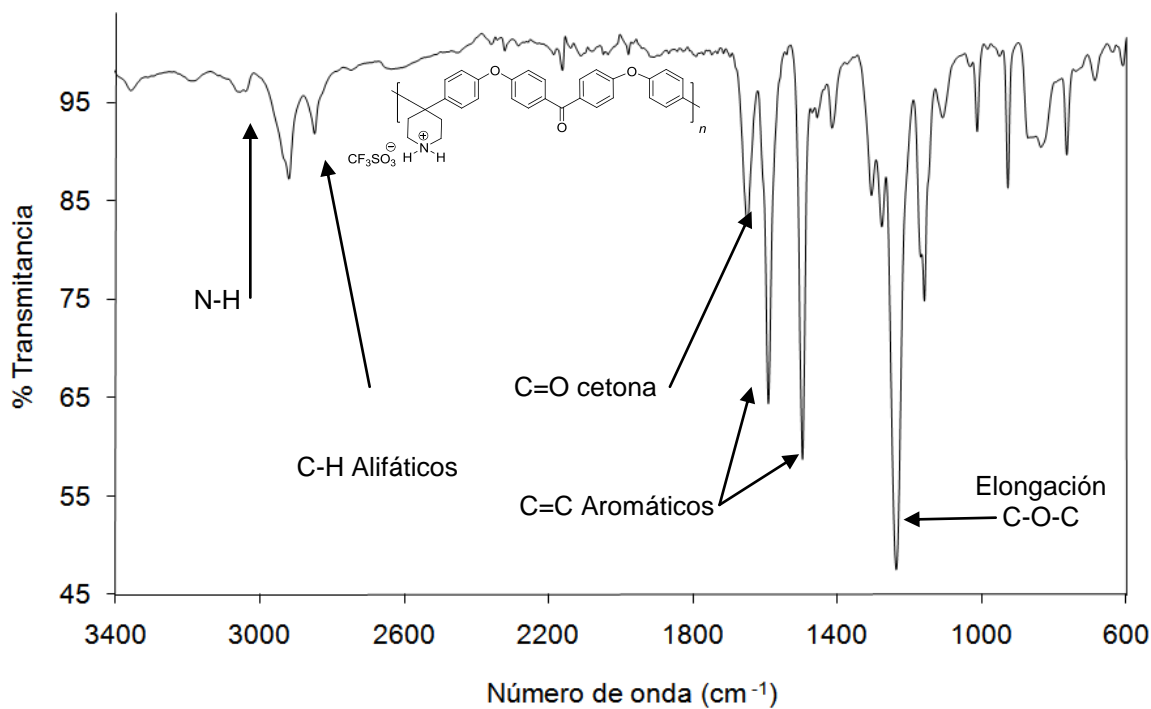


Figura 4.6. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1aC**

En 1592, 1416 cm^{-1} se observan las vibraciones correspondientes a los C=C aromáticos. Se asignaron las vibraciones C-H alifáticos en 2921 cm^{-1} y 1306 cm^{-1} . En 1651 cm^{-1} se localiza la vibración C=O del carbonilo. En 1282 cm^{-1} se localiza la vibración del éter, en conclusión, la estructura química corresponde a la propuesta en RMN.

4.1.4. Síntesis del polímero 1bA

Se agregaron 1-metil-4-piperidona y bifenilo a un matraz erlenmeyer de 10 mL. Se agregó TFA a la mezcla de monómeros, sin cambios. Después se agregó TFSA, la reacción cambió de color, de transparente a roja, el matraz se calentó ligeramente. El medio de reacción fue homogéneo. La reacción fue agitada durante 24 horas. Se disolvió la reacción en TFA debido a su alta viscosidad. Se terminó la reacción en solución de NaOH. Se obtuvo un polímero amarillo, se lavó con agua durante 12 horas, después del lavado el polímero cambió a blanco, se filtró y secó. Se investigaron las mejores condiciones de síntesis para obtener el polímero **1bA** (tabla 4.3).

Tabla 4.3. Condiciones de síntesis del polímero **1bA**.

No	Piperidona 1b mmol	Aromático A mmol	TFSA mmol	TFA mmol	CH ₂ Cl ₂ mL	C mol/L	TFSA/ 1b mol/mol	Resultado	Rend %	η_{inh} dL/g
8	4.22	4.22	34.9 3.1 mL	3.3	1.3	0.95	8	polí- mero	50	0.65
9	4.33	4.33	34.9 3.1 mL	3.3	1.3	0.95	8	polí- mero	59	0.65

Al realizar los cálculos del rendimiento, se encontró que el rendimiento era superior al 100%, se pensó que los polímeros estaban en forma de sal, eso incrementaría el peso y a su vez explicaría el rendimiento superior al esperado, para comprobar dicha hipótesis, se adquirieron los espectros de RMN (¹H y ¹³C).

El análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C , mostró que los polímeros eran sales del ión triflato (figs. 4.7 y 4.8). En la reacción 8, se intentó destruir la sal (al precipitar la reacción en exceso de base (NaHCO_3) y lavados exhaustivos con agua) para estudiar al polímero en su forma nativa, sin embargo, la sal permanecía (reacción 9). Posteriormente se intentó deshacer la sal con solución de NaOH al 7% (p/v), después de analizar los espectros de RMN, se llegó a la conclusión de que la sal no era destruida, por lo que se continuó el estudio del polímero **1bA** en su forma de sal.

Se determinó la estructura química del polímero **1bA** mediante el análisis de los espectros de RMN.

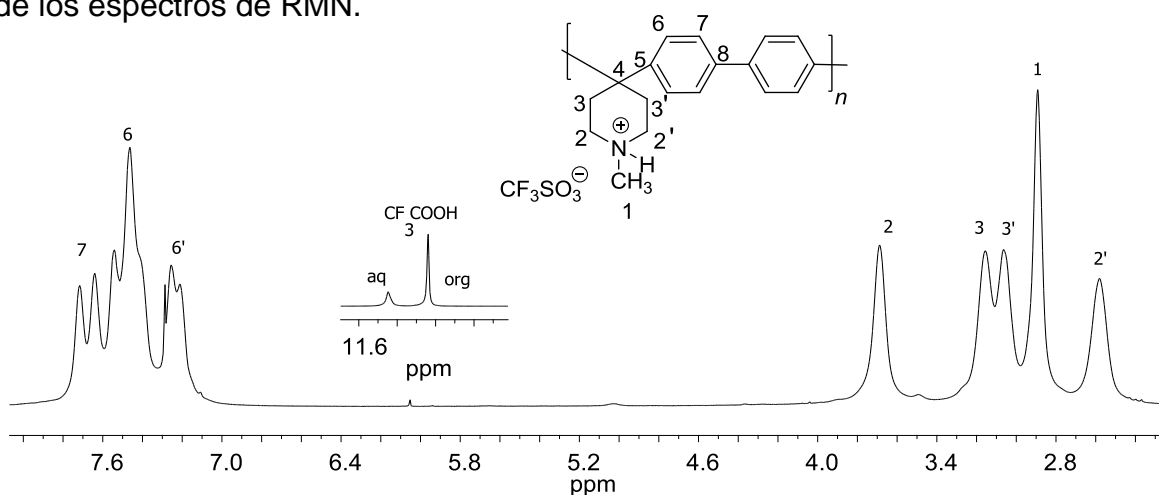


Figura 4.7. Espectro de RMN ^1H de **1bA** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de RMN ^1H (fig. 4.7) mostró las señales de los protones alifáticos en 3.59 ppm (H^2), 3.16 ppm (H^3), 3.06 ppm ($\text{H}^{3'}$), 2.89 ppm (H^1), 2.43 ppm ($\text{H}^{2'}$), debe notarse que las señales de los protones del anillo de piperidina ($2,2'$ y $3, 3'$) se desdoblaron, lo cual sugiere que el anillo está deformado. Se esperaría que las señales de los protones aromáticos fueran simétricas, sin embargo se encuentran en forma de doble de dobles, se encuentran en 7.69 (H^7), 7.64 (H^6), 7.59 ($\text{H}^{6'}$). El espectro de RMN ^{13}C (fig. 4.8) mostró las señales de los carbonos alifáticos 54.2 ppm (C^2), 45.1 ppm (C^1), 43.3 ppm (C^3), 34.5 ppm (C^4) y aromáticos 128.35 ppm (C^5, C^8), 127.56 ppm (C^6, C^7), 126.07 ppm ($\text{C}^{5'}, \text{C}^{8'}$), la

asignación de las señales confirma que se obtuvo un polímero lineal, con sustitución en *para*.

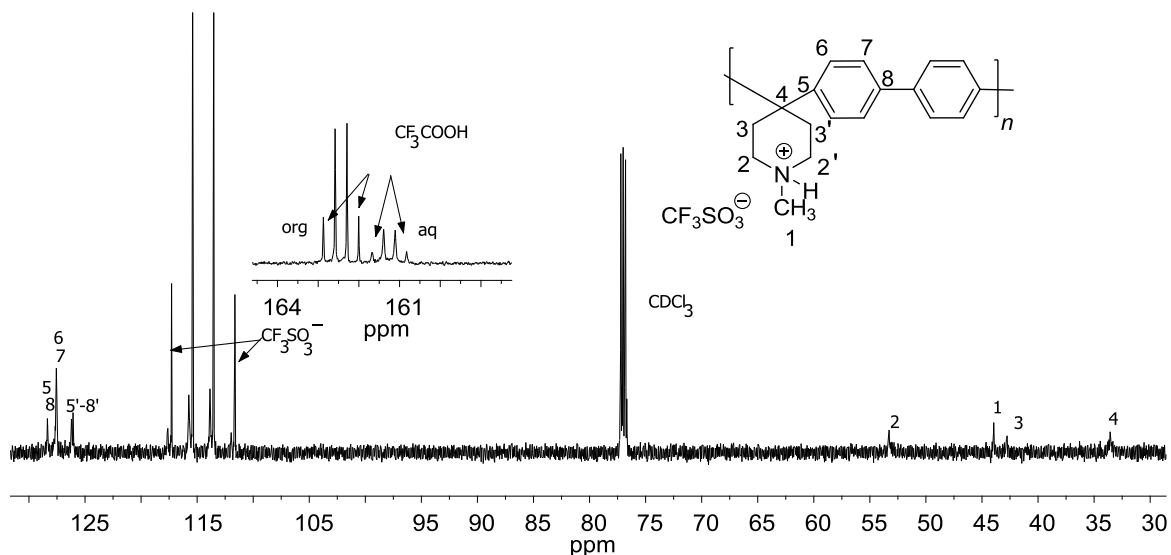


Figura 4.8. Espectro de RMN ^{13}C de **1bA** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

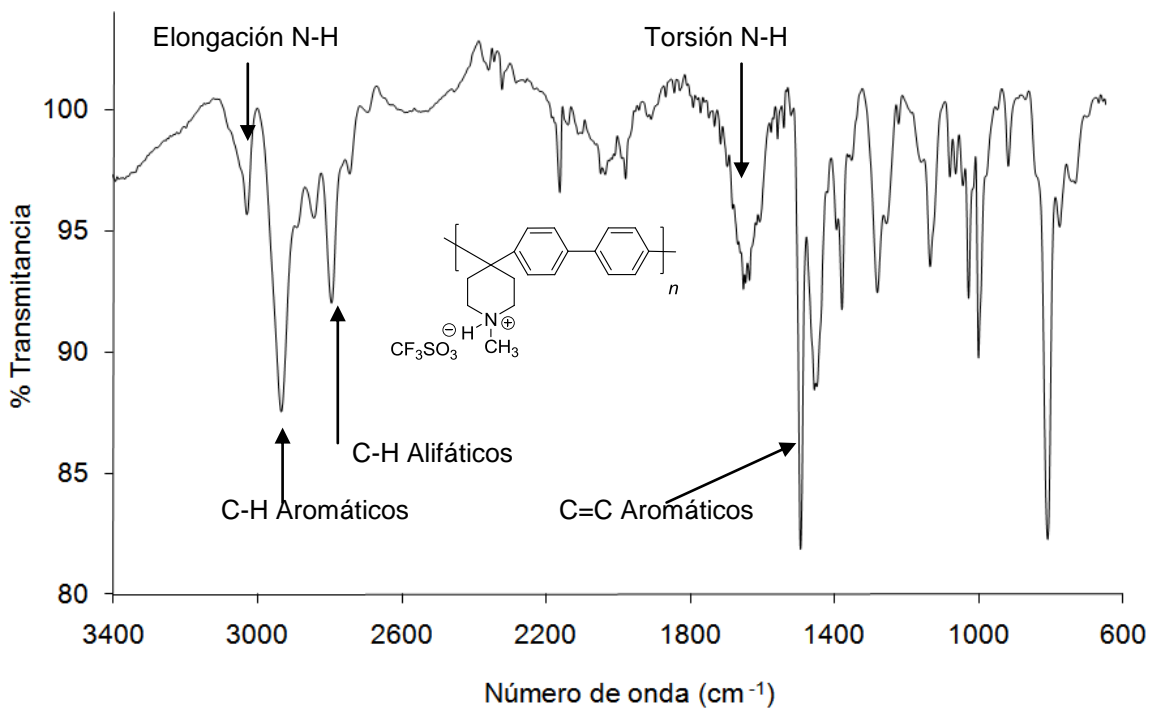


Figura 4.9 Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1bA**.

El espectro IR del polímero **1bA** se muestra en la figura 4.9, se encontró la elongación N-H de la amina terciaria en 3027 cm^{-1} y en 1635 cm^{-1} la torsión. En 3024 cm^{-1} se traslapa la vibración asociada C-H de los carbonos aromáticos, en

1635 cm^{-1} . En 1497 y 1450 cm^{-1} están las vibraciones correspondientes a los C=C aromáticos. En 2933 y 2793 cm^{-1} están las vibraciones C-H de los carbonos alifáticos. La asignación de las señales del espectro de FT IR sugiere que se obtuvo el producto deseado.

4.1.5. Síntesis del polímero 1bB

Se colocaron 1-metil-4-piperidona y terfenilo en un matraz erlenmeyer de 10 mL. Se agregó TFA a la mezcla de monómeros, no hubo cambios. Después se agregó el TFSA, se establecieron 2 fases. En una fase estaban la piperidona, el TFA y el TFSA, en la otra había terfenilo sin disolver. El tiempo de reacción fue de 32 horas, se piensa que la solubilidad del terfenilo marcó el tiempo de reacción. Se terminó la reacción en solución de NaOH, se lavó el polímero con agua, se filtró y secó.

No se obtuvo producto en la reacción 10, se encontró que es necesario pulverizar y disolver el terfenilo para obtener producto. Como se mencionó en el párrafo anterior, la reacción era heterogénea, al comparar las reacciones 11 y 12 se notaban diferencias en las propiedades de los polímeros debidas a las diferencias entre la pequeña y la gran escala. Se encontró que la superficie de contacto entre las dos fases era la que determinaba el rendimiento y el tiempo de reacción, la viscosidad inherente y el peso molecular (tabla 4.4).

Tabla 4.4. Condiciones de síntesis del polímero **1bB**.

No	Piperidona 1b mmol	Aromático B mmol	TFSA mmol	TFA mmol	CH ₂ Cl ₂ mL	C mol/ L	TFSA/ 1b mol/ mol	Resultado	Rend %	η_{inh} dL/g
10	1.96	1.96	16.8 1.5 mL	6.7	–	0.9	9.7	desechado	–	–
11	8.5	8.5	90.4 8 mL	6.7	10	0.5	10.6	Polím.	94	1.03
12	1.83	1.83	16.95 1.5 mL	1.34	2	0.5	9.3	Polím.	81	0.82

En el espectro de ^1H del polímero **1bB** (fig. 4.10) se encontró el desdoblamiento de los protones del anillo de piperidina 3.59 (H^2), 3.16 (H^3), 3.06 ($\text{H}^{3'}$), 2.89 (H^1), 2.43 ($\text{H}^{2'}$), lo cual hace pensar que el anillo se encuentra torcido. La molécula de terfenilo es simétrica por lo que se esperaban solamente tres señales de los protones aromáticos: 7.69 (H^7), 7.64 (H^6), 7.59 (H^{10}). No se encontraron defectos o impurezas en la estructura química, entonces se puede afirmar que se obtuvo un polímero lineal con sustitución *para*.

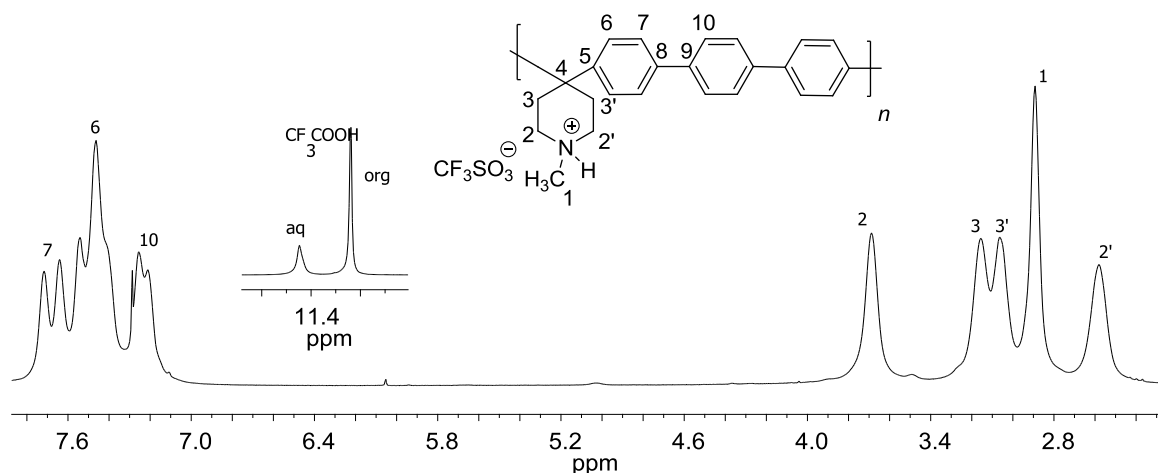


Figura 4.10. Espectro de RMN ^1H de **1bB** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

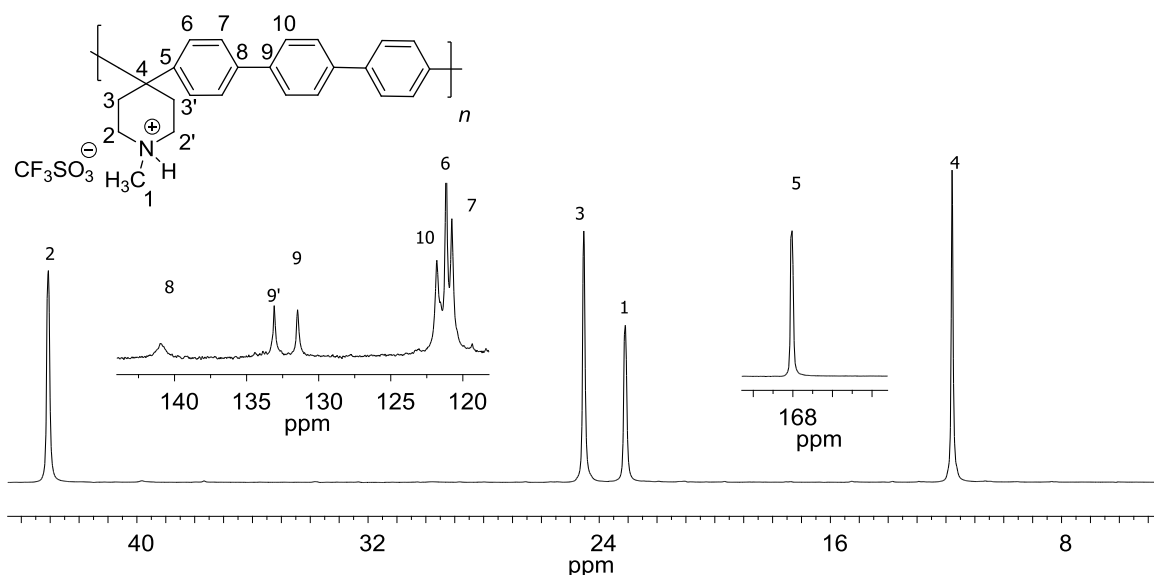


Figura 4.11. Espectro de RMN ^{13}C de **1bB** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1bB** (fig. 4.11) mostró las señales de los carbonos alifáticos 43.06 ppm (C^2), 24.53 ppm (C^3), 23.10 ppm (C^1), 11.79

ppm (C^4) y aromáticos 168.11 ppm (C^5), 138.17 ppm (C^8), 133.08 ppm (C^9), 128.39 ppm (C^9), 121.80 ppm (C^{10}), 121.16 ppm (C^6), 120.76 ppm (C^7). La asignación de las señales de los carbonos confirmó que se obtuvo un polímero lineal con alta regioselectividad.

El espectro de IR del polímero **1bB** (fig. 4.12) mostró la vibración de elongación de la amina 3027 cm^{-1} y la de torsión en 1635 cm^{-1} . La señal de carbonos aromáticos en 1599 cm^{-1} y 1449 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de los carbonos alifáticos se registraron en 2934, 2842 y 1380 cm^{-1} . Se encontraron las señales esperadas en el espectro FT IR, lo cual confirma la estructura química del polímero **1bB** propuesta mediante RMN.

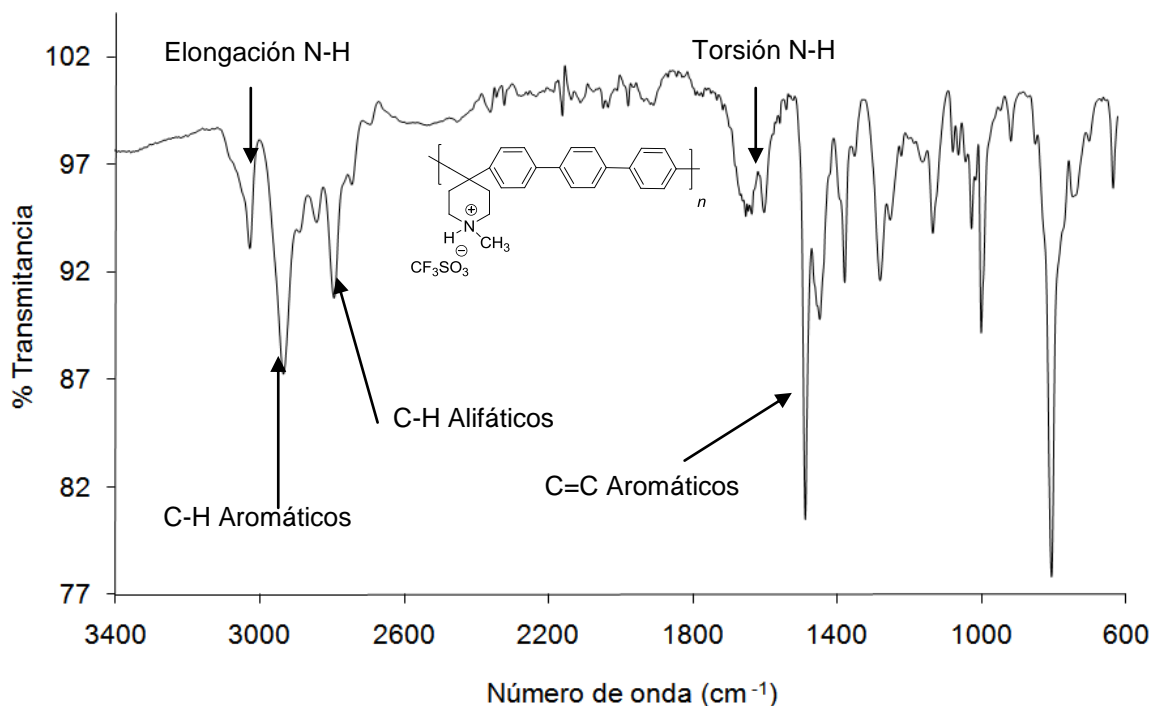


Figura 4.12 Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1bB**.

4.1.6. Síntesis del polímero **1bC**

Se colocaron 1-metil-4piperidona y 4,4'-difenoxibenzofenona en una matraz erlenmeyer de 10 mL. Se agregó TFA a la mezcla de monómeros, no hubo

cambios. Después se agregó el catalizador al matraz, la coloración de la reacción era transparente luego cambió a roja. El medio de reacción fue homogéneo. El tiempo de reacción fue de 6 horas. La reacción tenía alta viscosidad, debido a esto se disolvió en TFA. Se terminó la reacción en solución de NaOH. Se obtuvo un polímero amarillo, se lavó con agua, se filtró y secó.

En la reacción 13 se encontraron las condiciones óptimas de síntesis del polímero **1bC** (se buscaba obtener gran viscosidad inherente), después de varias pruebas preliminares. Se obtuvieron 1.28 g, lo cual refleja un rendimiento de 76%. $\eta_{inh} = 0.55$ dL/g.

Tabla 5. Condiciones de síntesis del polímero **1bC**.

No	Piperidona 1b mmol	Aromático C mmol	TFSA mmol 1.5 mL	TFA mmol	C mol/L	TFSA/ 1b mol/mol	Resultado	Rend %	η_{inh} (dL/g)
13	1.9	1.9	16.95 1.5 mL	6.7	0.95	8.92	Polímero	84	0.55

Se determinó la estructura química del polímero **1bC** mediante el análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C (figs. 4.13 y 4.14).

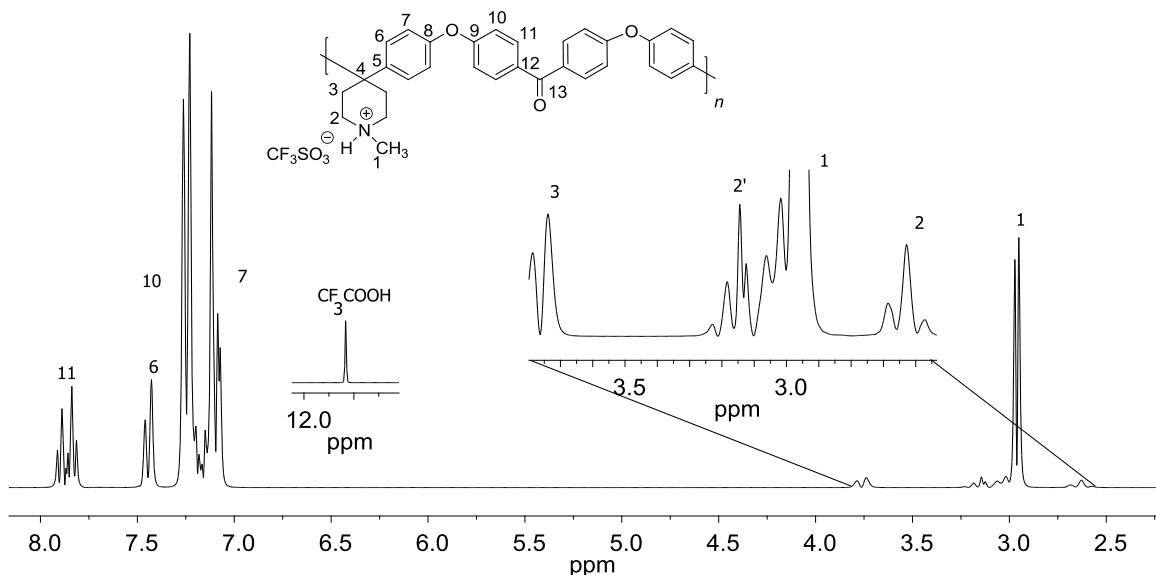


Figura 4.13. Espectro de RMN ^1H de **1bC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de ^1H del polímero **1bC** (fig. 4.13) mostró las señales de los protones alifáticos disminuidos (expansión derecha) 3.76 ppm (H^3) CH_2 , 3.13 ppm ($\text{H}^{2'}$) $\text{CH}_2\text{-N}$, 2.98 ppm (H^1) CH_3 , 2.65 ppm (H^2) $\text{CH}_2\text{-N}$, se desdoblaron las señales de los metilenos del anillo de piperidona (H^2 , $\text{H}^{2'}$), lo que sugiere que el anillo está deformado. La asignación de las señales de los protones aromáticos 7.86 (H^{11}), 7.44 (H^6), 7.23 (H^{10}) sugiere que se obtuvo un polímero con sustitución *para*.

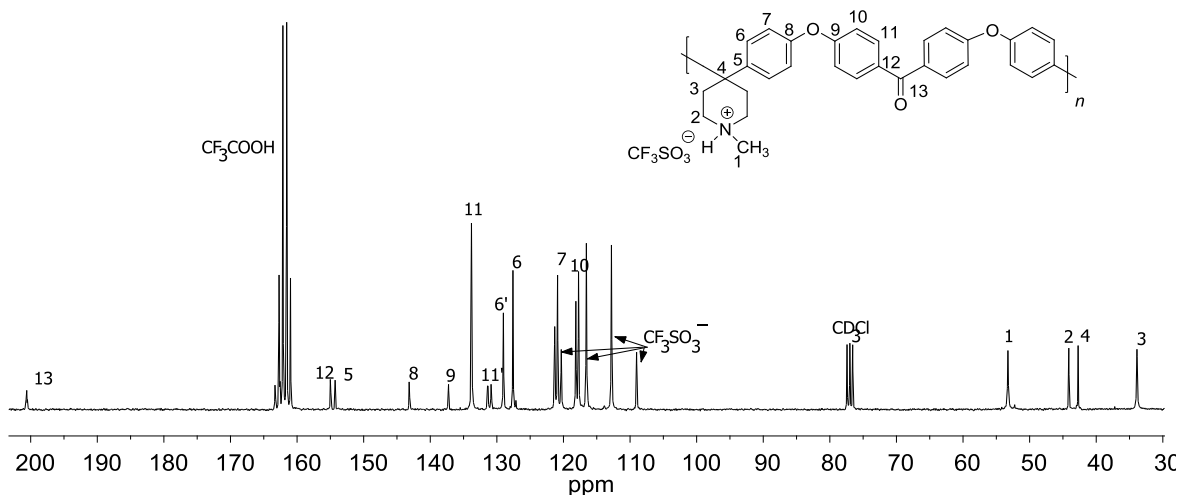


Figura 4.14. Espectro de RMN ^{13}C de **1bC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de ^{13}C del polímero **1bC** (fig. 4.14) está dividido en varias secciones, leyendo de izquierda a derecha, está la señal única del carbonilo 200.59 ppm (C^{13}), posteriormente se encuentra el acoplamiento C-F del ácido trifluoroacético (163.32 ppm); seguido de la sección de carbonos aromáticos, la cual está compartida por el ión triflato 155.00 ppm (C^{12}), 154.28 ppm (C^5), 143.17 ppm (C^8), 137.32 ppm (C^9), 133.81 ppm (C^{11}), 131.40 ppm ($\text{C}^{11'}$), 131.32 ppm (C^6), 129.02 ppm (C^6), 127.59 ppm (C^7), 121.31 ppm (C^{10}), 116.56 ($\text{CF}_{\text{triflato}}$), para finalizar, está la sección de carbonos alifáticos 53.26 ppm (C^1), 44.12 ppm (C^2), 42.72 ppm (C^4), 33.89 ppm (C^3). En conclusión, la asignación de las señales del espectro de ^{13}C del polímero **1bC** confirman la aseveración de ^1H , se obtuvo un polímero lineal con sustitución *para*.

El espectro de IR del polímero **1bC** (figura 4.15) mostró las vibraciones de los grupos funcionales (de izquierda a derecha):

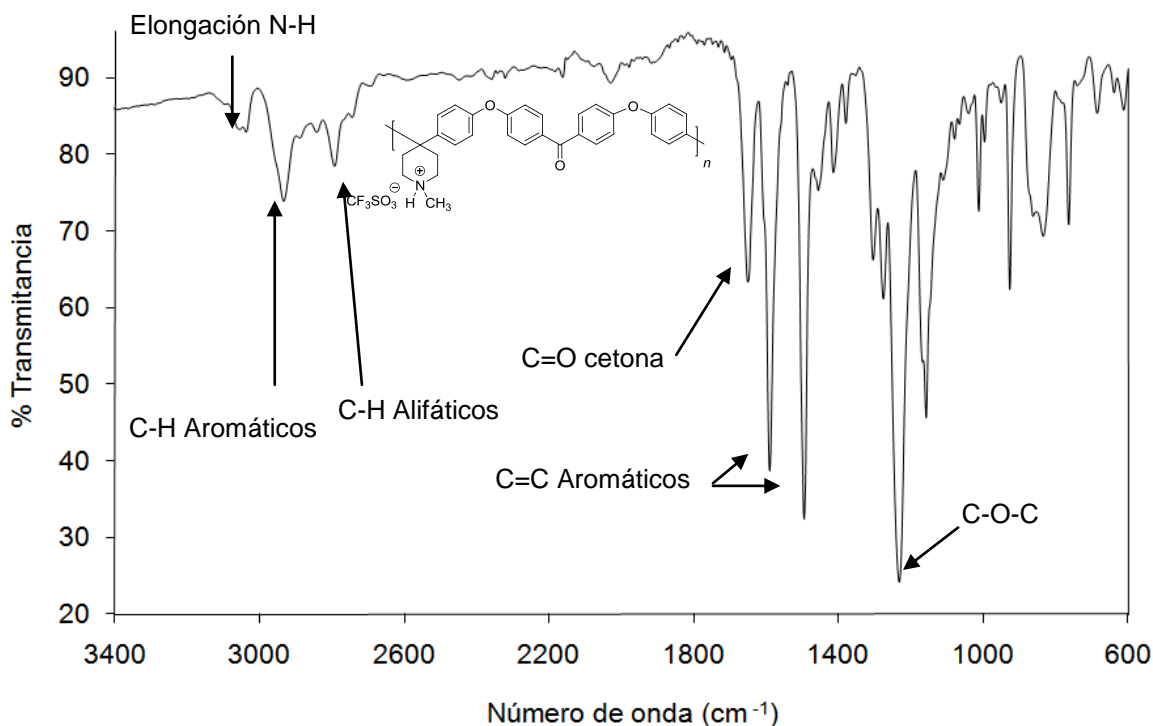


Figura 4.15. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1bC**.

Elongación de la amina 3034 cm^{-1} , carbonos alifáticos: 2928 cm^{-1} elongación, 1305 cm^{-1} deformación y 764 cm^{-1} ; la señal de carbonos aromáticos (elongación) está traslapada con la de la amina, sin embargo las señales de menor intensidad fueron encontradas: $1591, 1415\text{ cm}^{-1}$; la elongación $\text{C}=\text{O}$ del carbonilo está en 1647 cm^{-1} , la vibración del éter en 1229 cm^{-1} , dada la asignación de las vibraciones se puede afirmar que se obtuvo el producto esperado.

4.1.7. Síntesis del polímero **1cA**

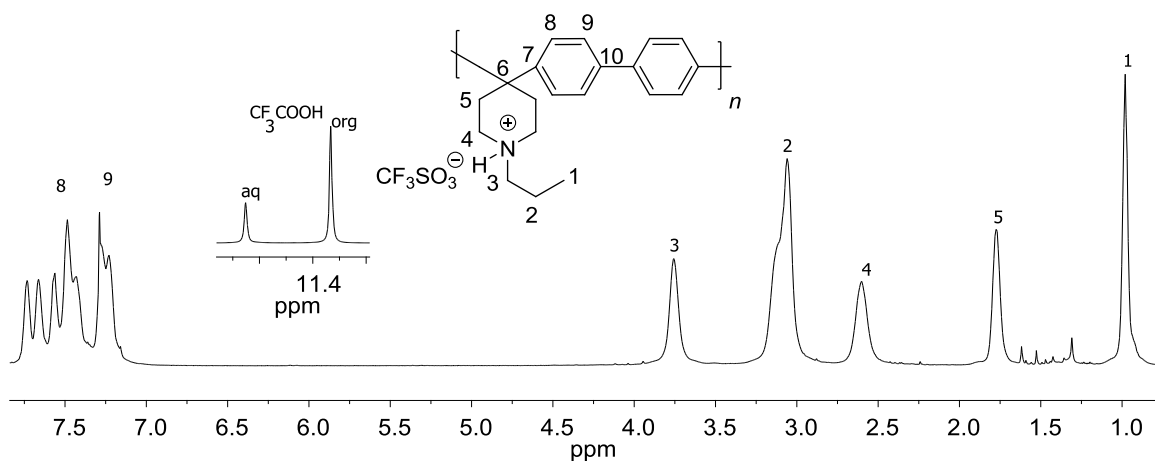
La síntesis del polímero **1cA** fue análoga a la de **1bA**. La reacción fue homogénea, de color naranja.

La reacción 15 fue a mayor concentración que la reacción 14 (tabla 4.6), las propiedades de ambos polímeros fueron parecidas. La viscosidad del polímero fue 0.32 (dL/g) (tabla 4.6). Se obtuvieron 0.8 g , es decir el rendimiento fue del 71% .

Tabla 4.6. Condiciones de síntesis del polímero **1cA**.

No	Piperidona 1c mmol	Aromático A mmol	TFSA mmol	TFA mmol	CH ₂ Cl ₂ mL	C mol/L	TFSA / 1c mol/mol	Resultado	Rend %	η_{inh} dL/g
14	2.75	2.75	28.2 2.5 mL	2.7	1.4	0.67	10.25	poli- mero	79	0.32
15	2.79	2.79	28.25 2.5 mL	2.7	0.3	0.89	10.22	poli- mero	71	0.32

Se determinó la estructura química del polímero **1cA** mediante el análisis de los espectros de RMN de ¹H y ¹³C. El espectro de ¹H del polímero **1cA** (fig. 4.16) mostró los protones de la cadena pendiente 3.76 ppm (H³), 3.06 ppm (H²) 0.98 ppm (H¹).y los protones del anillo de piperidina: 2.60 ppm (H⁴), 1.70 ppm (H⁵), en este polímero no hubo desdoblamiento de señales en el anillo de piperidina. Solo se esperaban dos señales de los protones del anillo de bifenilo, las cuales fueron encontradas: 7.73 ppm (H⁸) y 7.42 ppm (H⁹).

Figura 4.16. Espectro de RMN ¹H de **1cA** (disuelto en CDCl₃+CF₃COOH).

El espectro de RMN de ¹³C del polímero **1cA**, mostró las señales de los carbonos alifáticos y de la cadena pendiente: 59.55 ppm (C³), 48.44 ppm (C⁴), 42.87 ppm (C²), 33.17 ppm (C⁶), 17.63 ppm (C⁵), 9.72 ppm (C¹); también mostró las señales de los carbonos aromáticos, protonados y cuaternarios: 127.51 ppm

(C⁸), 126.21 ppm (C⁹), además el ion triflato separado del grupo de señales aromáticas: 115.23 ppm. En conclusión, el análisis de los espectros de RMN hace concluir que se obtuvo un polímero lineal con alta regioselectividad.

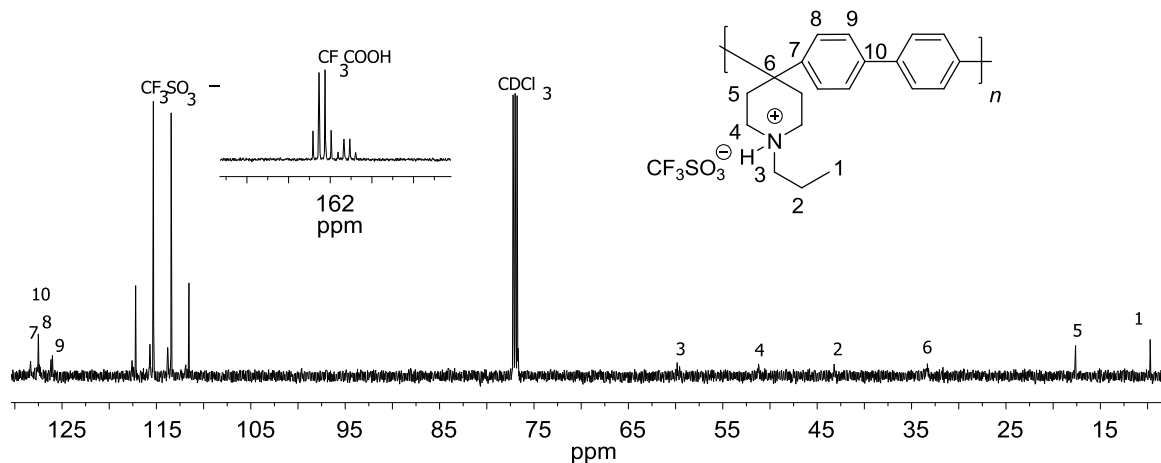


Figura 4.17. Espectro de RMN ¹³C de **1cA** (disuelto en CDCl₃+CF₃COOH).

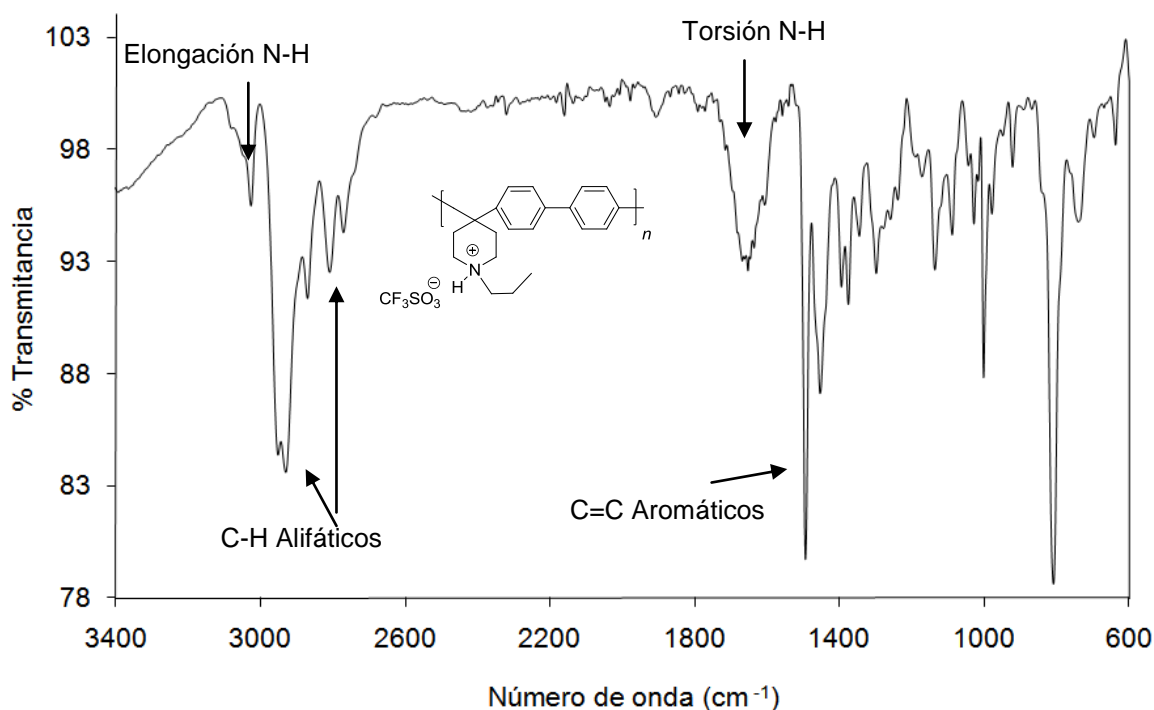


Figura 4.18. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1cA**.

El espectro de FT IR (fig. 4.18) del polímero **1cA** mostró en 3028 cm⁻¹ esta la vibración N-H de la amina en forma de sal, la torsión 1647 cm⁻¹. En 3030 cm⁻¹ se traslapa la señal de carbonos aromáticos, las señales complementarias están

en 1600 (traslapada) y 1454 cm^{-1} . Las vibraciones de los carbonos alifáticos están en 2931 , 2871 y 1376 cm^{-1} . En conclusión, se confirmó la estructura química del polímero **1cA**.

4.1.8. Síntesis del polímero **1cB**

La condensación superácida de 1-propil-4-piperidona y terfenilo fue en medio heterogéneo. El color de la reacción fue azul, no hubo incremento de temperatura cuando se agregó el catalizador. La solubilidad del polímero **1cB** es superior a la de su homólogo **1bB** (tabla 5.2), debido a que la cadena alifática de **1cB** es más grande que la de **1bB**. Se obtuvo un polímero amarillo con viscosidad inherente de 0.65 (dL/g) , rendimiento del 84% .

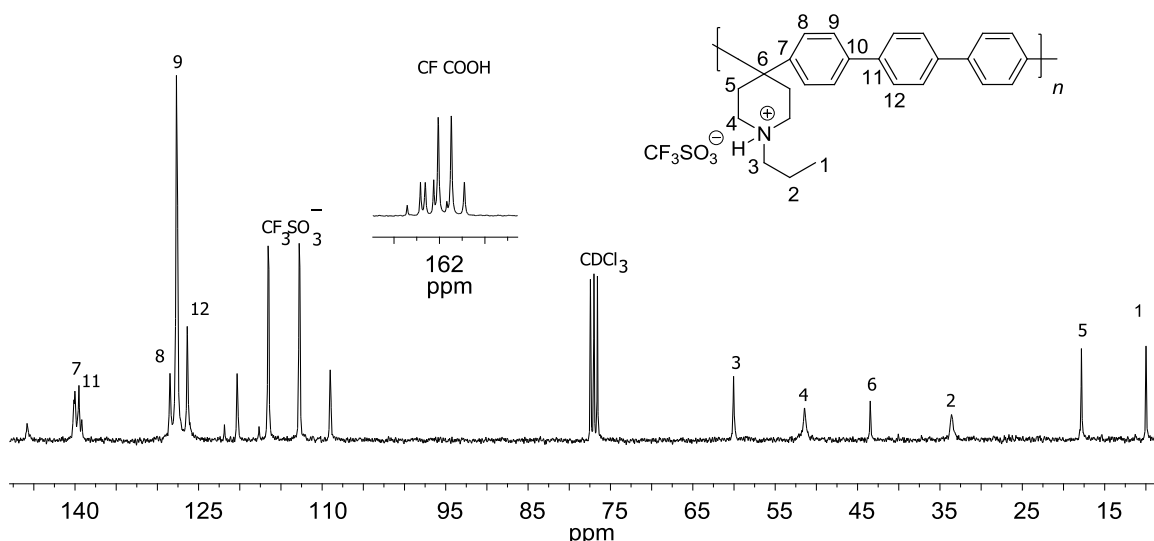


Figura 4.19. Espectro de RMN ^{13}C de **1cB** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

Se determinó la estructura química del polímero mediante el análisis de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C . El espectro de ^{13}C del polímero **1cB** (fig. 4.19) mostró los carbonos de la cadena alifática 60.05 ppm (C^3), 51.43 ppm (C^4), 43.46 ppm (C^6), 33.60 ppm (C^2), 17.45 ppm (C^5), 11.3 ppm (C^1) y los carbonos del anillo de piperidina 139.52 ppm (C^7), 138.90 ppm (C^{11}), 128.47 ppm (C^8), 127.63 ppm (C^9), 126.37 ppm (C^{12}). Se observaron los acoplamiento C-F del ion triflato

(113.34 ppm) y del ácido acético. En conclusión, se obtuvo un polímero lineal con alta regioselectividad.

4.1.9. Síntesis del polímero 1cC

Se sintetizó el polímero **1cC** haciendo reaccionar 1-propil-4-piperidona y 4,4'-difenoxibenzofenona en medio superácido. La reacción se desarrolló homogéneamente. Se puede afirmar que la solubilidad de **1cC** es superior a la de **1cB** (tabla 5.2) debido a que la cadena aromática de **1cC** es más susceptible de formar complejos solubles que la cadena aromática de **1cB**. Se obtuvo un polímero blanco con viscosidad de 0.94 (dL/g), la alta viscosidad es una característica deseable para formar películas. Rendimiento del 87%.

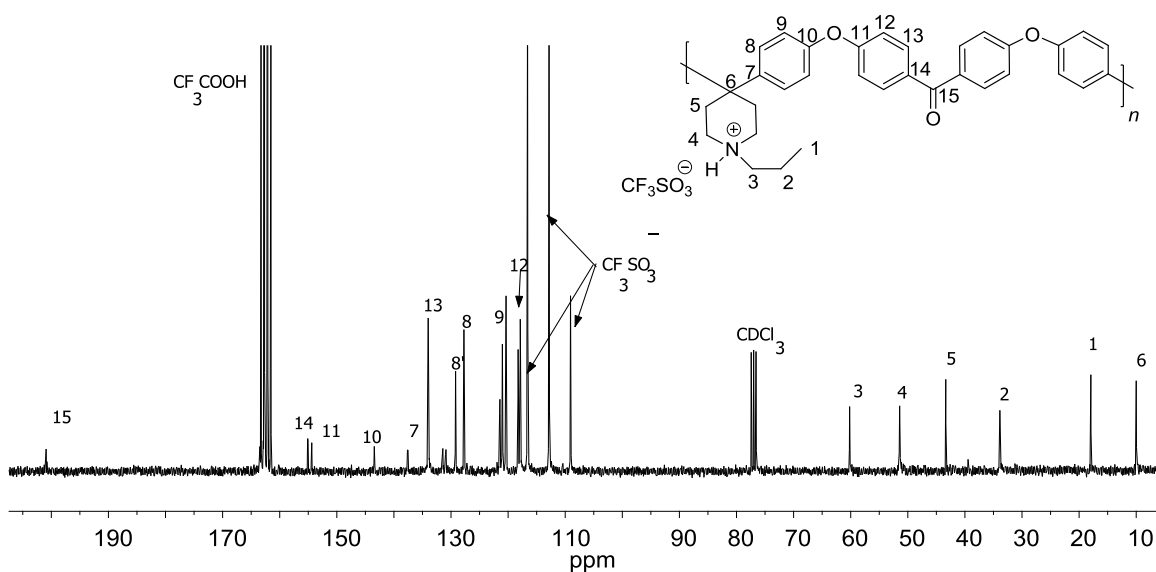


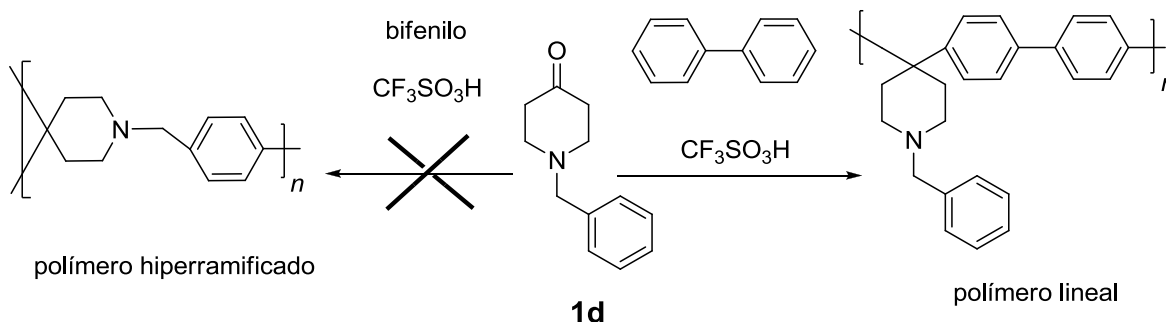
Figura 4.20. Espectro de RMN ^{13}C de **1cC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de ^{13}C del polímero **1cC** (fig. 4.20) mostró los carbonos de la cadena alifática 60.19 ppm (C^3), 51.43 ppm (C^4), 43.35 ppm (C^5), 33.88 ppm (C^2), 17.94 ppm (C^1), 9.99 ppm (C^6).y los carbonos de la parte aromática 200.91 ppm (C^{15}), 118.08 ppm (C^9), 155.08 ppm (C^{14}), 154.39 ppm (C^{11}), 143.43 ppm (C^{10}), 137.87 ppm (C^7), 137.50 ppm (C^{13}), 130.88 ppm (C^8), 129.20 ppm (C^8), 117.87 ppm (C^{12}) se pueden distinguir multipletes de los acoplamientos C-F del

ácido trifluoroacético-cloroformo-3d (167.85 ppm) y para el ion triflato (121.25 ppm). En conclusión, se obtuvo un polímero lineal con alta regioselectividad.

4.1.10. Síntesis del polímero 1dA

La síntesis del polímero **1dA** consistió en hacer reaccionar 1-bencil-4-piperidona con bifenilo en medio superácido. El monómero **1d** contiene un grupo funcional aromático, el cual en principio tiene el potencial de reaccionar con la cetona de otra molécula **1d** para dar como resultado un polímero hiperramificado (esquema 4.3).

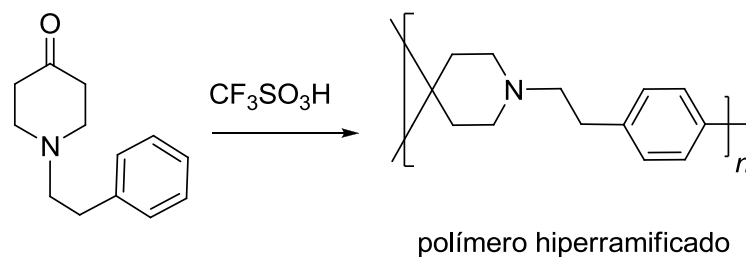


Esquema 4.3 Esquema de autocondensación del monómero **1d**.

Dicha reacción no procede, cuando el monómero **1d** se hacer reaccionar solo se obtiene polímero lineal. El bifenilo es un componente aromático pocas veces utilizado en las reacciones de policondensación. Su solubilidad en el medio de reacción es buena. La reacción fue homogénea, de color naranja. Se obtuvo un polímero de color amarillo. La viscosidad del polímero fue 0.21 (dL/g). El rendimiento fue 63%. Sin embargo si se aumenta la cadena alifática del monómero **1d** en un carbono, se tendría la 1-fenetil-4-piperidona, la cual es capaz de autocondensar para dar polímero hiperramificado (esquema 4.4) [20,21].

El espectro de ^1H del polímero **1dA** (fig. 4.21) mostró los protones alifáticos del anillo de piperidina, los cuales se desdoblaron, lo cual sugiere que el anillo

está deformado (4.07 (m, 2H, H⁵), 3.75 (m, 2H, H⁶), 3.70 (m, 2H, H^{6'}), 3.01 (m, 4H, H⁷), 2.45 (m, 2H, H^{7'}).



Esquema 4.4. Esquema de autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona.

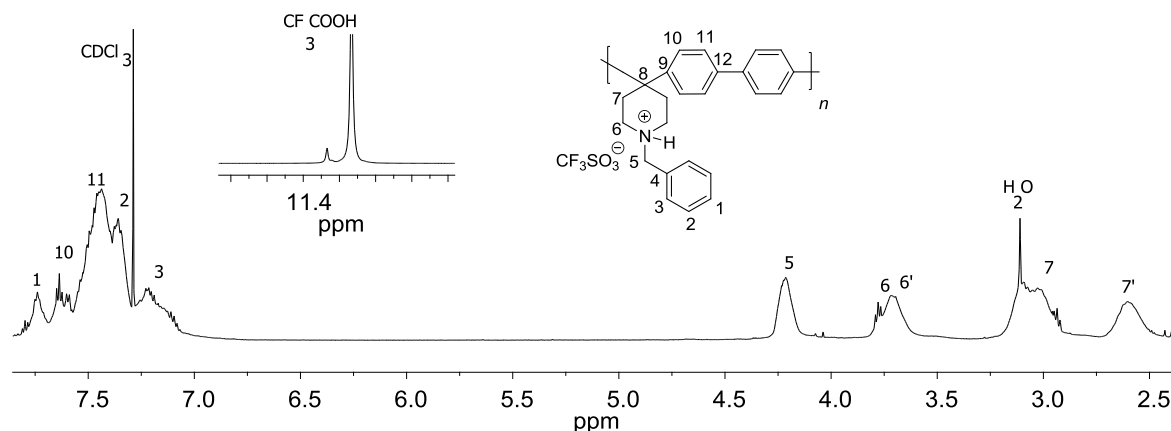


Figura 4.21. Espectro de RMN ¹H de **1dA** (disuelto en CDCl₃+CF₃COOH).

Los protones aromáticos 7.64 ppm (H¹), 7.56 ppm (H¹⁰), 7.38 ppm (H¹¹), 7.22 ppm (H²), 7.18 ppm (H³) corresponden a un polímero lineal con sustitución *para*.

4.1.11. Síntesis del polímero 1dB

La condensación superácida de 1-bencil-4-piperidona y *p*-terfenilo se desarrolló en medio heterogéneo. El terfenilo es un componente aromático con solubilidad baja en el medio de reacción, por lo que es necesario pulverizarlo antes de hacerlo reaccionar. Se obtuvo un polímero amarillo. El espectro de IR confirmó la estructura química del polímero (fig. 4.22). La viscosidad del polímero fue 0.76 (dL/g). El rendimiento fue 78%.

De las síntesis anteriores (4.1.0 a 4.1.11), se observó un patrón: encontró todas las reacciones que contienen terfenilo (**1bB**, **1cB**, **1dB**) son heterogéneas, se piensa que la heterogeneidad se debe a la baja solubilidad del componente aromático en el medio de reacción. El análisis del espectro FT IR del polímero **1dB** (fig. 4.22) reveló la presencia de:

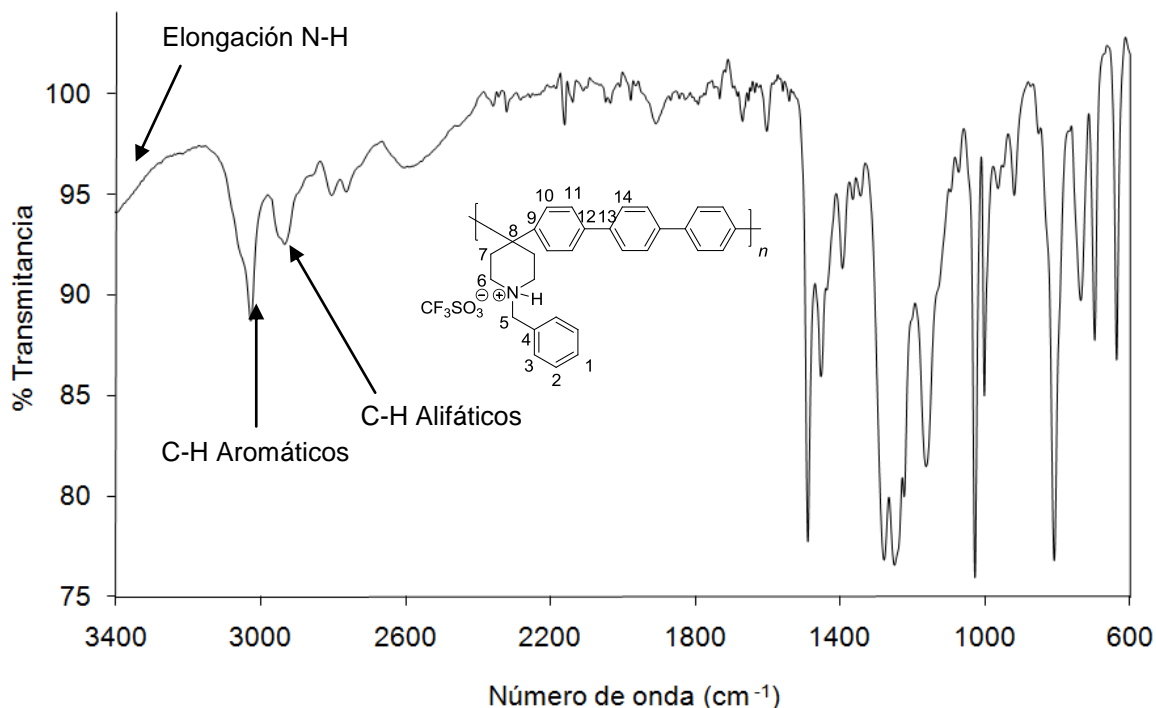


Figura 4.22. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1dB**.

La elongación de la amina a 3028 cm^{-1} , en 2938 cm^{-1} y 1279 señales de carbonos alifáticos, las señales de los carbonos aromáticos están en 1490, 1455, 740, cm^{-1} , de dicho análisis se concluyó que se obtuvo el material esperado.

4.1.12. Síntesis del polímero **1dC**

La síntesis del polímero **1dC** consistió en hacer reaccionar 1-bencil-4-piperidona con 4,4'-difenoxibenzofenona en medio superácido. La reacción se desarrolló homogéneamente. La solubilidad de la 4,4'-difenoxibenzofenona en el medio de reacción es la más alta comparando los tres componentes aromáticos

(A, B, C). Se obtuvo un polímero de color amarillo con viscosidad de 0.65 dL/g. Rendimiento del 80%.

El espectro de ^{13}C del polímero **1dC** (fig. 4.22) mostró los carbonos alifáticos 62.10 ppm (C^5), 50.59 ppm (C^6), 43.12 ppm (C^8), 33.48 ppm (C^7). y los carbonos aromáticos 199.57 ppm (C^{17}), 154.33 ppm (C^{16}), 153.68 ppm (C^{13}), 142.99 ppm (C^{12}), 137.10 ppm (C^9), 133.54 ppm (C^{15}), 130.32 ppm ($\text{C}^{3'}$), 129.78 ppm (C^3), 128.96 ppm (C^{10}), 127.30 ppm (C^2), 127.01 ppm (C^4), 122.02 ppm ($\text{C}^{11'}$), 121.58 ppm (C^{11}), todas las señales son las correspondientes a un polímero lineal con sustitución en *para*.

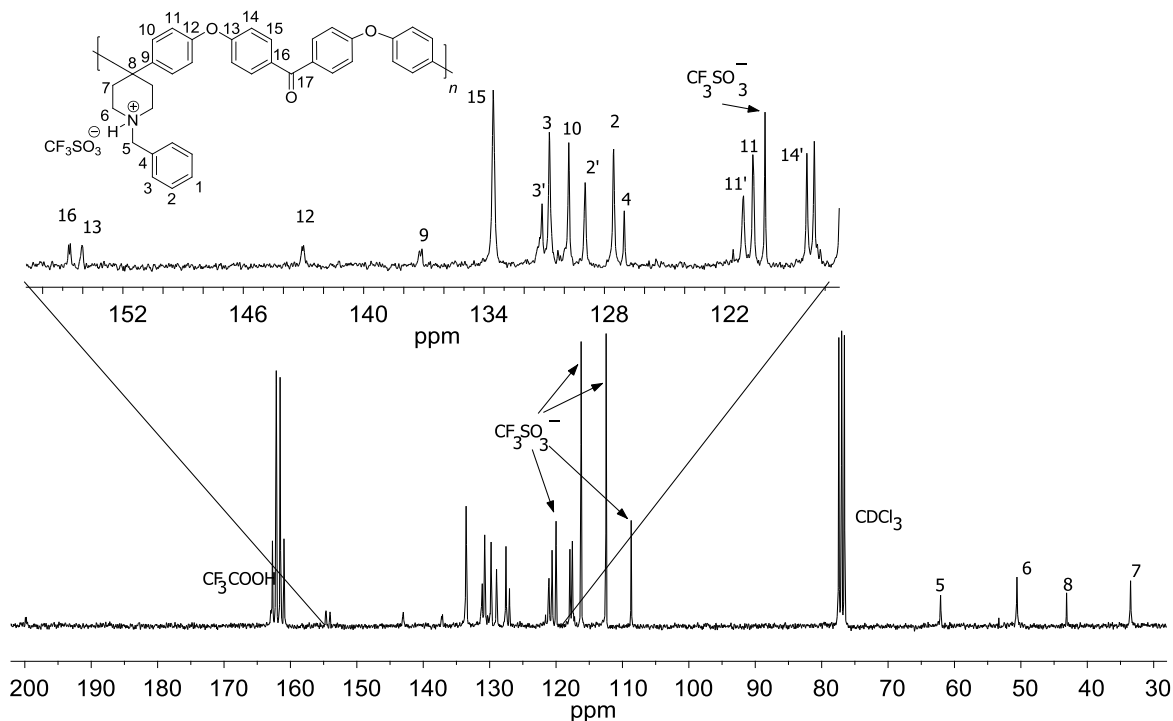


Figura 4.22. Espectro de RMN ^{13}C de **1dC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

4.1.13. Síntesis del polímero **1eC**

Se sintetizó el polímero **1eC** haciendo reaccionar 1-acetil-4-piperidona con 4,4'-difenoxibenzofenona en medio superácido. La reacción se desarrolló homogéneamente. Se obtuvo un polímero de bajo peso molecular, de color

blanco, de apariencia polvosa. La viscosidad inherente fue de 0.08 dL/g, rendimiento del 76%.

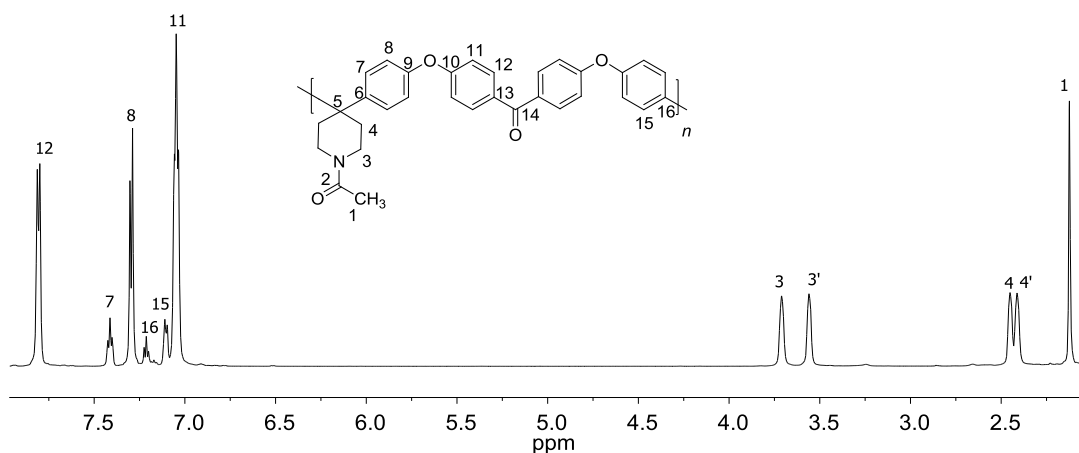


Figura 4.23. Espectro de RMN ^1H de **1eC** (disuelto en CDCl_3).

El espectro de protón mostró las señales esperadas para un polímero lineal con sustitución *para*. 7.81 ppm (H^{12}), 7.40 ppm (H^7), 7.30 ppm (H^8), 7.06 ppm (H^{11}), 3.71 ppm (H^3), 3.56 ppm ($\text{H}^{3'}$), 2.45 ppm (H^4), 2.41 ppm ($\text{H}^{4'}$), 1.49 ppm (H^1). Además de dichas señales, se encontraron dos señales de menor intensidad: 7.19 ppm (H^{16}), 7.10 ppm (H^{15}), las cuales corresponden a los grupos terminales de la cadena polimérica.

4.1.14. Síntesis del polímero **1fC**

Se hizo reaccionar 1-etoxietil-4-piperidona con 4,4'-difenoxibenzofenona en medio superácido para sintetizar el polímero **1fC**. El medio de reacción fue homogéneo. Se obtuvo un polímero blanco de bajo peso molecular, de apariencia polvosa. La viscosidad inherente fue de 0.07 dL/g, rendimiento del 91%.

El espectro de ^1H del polímero **1fC** (fig. 4.24) mostró los protones alifáticos 4.19 ppm (H^1) y 1.28 ppm (H^2) con multiplicidad. A parte de la estructura química básica 7.80 ppm (H^{13}), 7.40 ppm (H^8), 7.28 ppm (H^9), 7.03 ppm (H^{12}), 3.57 ppm (H^4), 2.44 ppm (H^5), hay señales de grupos terminales 167.08 (H^{16}) y 177.19 (H^{17}). La conclusión del análisis es que se obtuvo un polímero lineal con sustitución *para*.

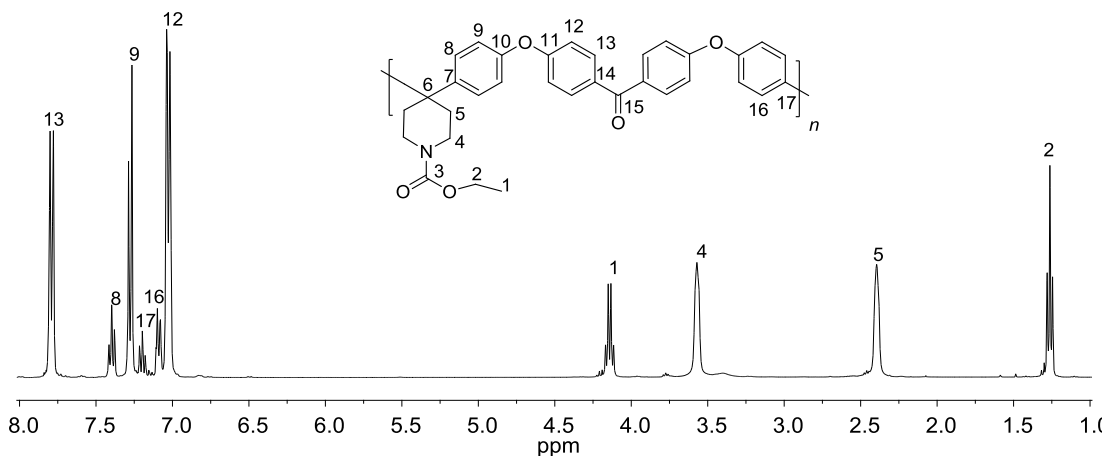
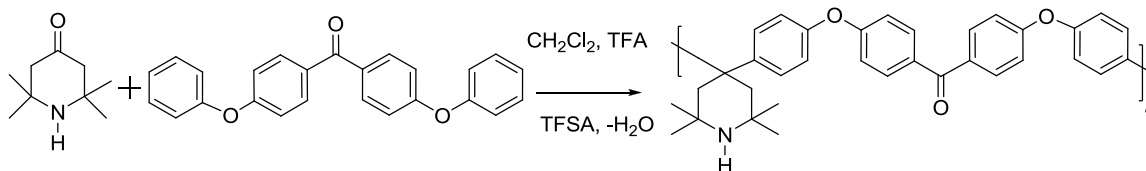


Figura 4.24 Espectro de RMN ^1H de **1fC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

4.2. Síntesis de polímeros basados en 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona

Se presenta el esquema de síntesis del polímero basado en 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona y 4,4'-difenoxibenzofenona (esquema 4.5).



Esquema 4.5. Esquema de autocondensación de la 1-fenetil-4-piperidona.

El polímero **2aC** fue sintetizado haciendo reaccionar 2, 2, 6, 6-tetrametil-4-piperidona con 4,4'-difenoxibenzofenona en medio superácido. El medio de reacción fue homogéneo, la coloración fue anaranjada. Se obtuvo un polímero de color blanco, de bajo peso molecular. La viscosidad fue de 0.11 dL/g, el rendimiento fue 93%.

El espectro IR del polímero **2aC** (fig. 4.25) confirmó la presencia de los grupos funcionales esperados: 3040 elongación N-H, 1644 cm^{-1} elongación C=O, 1592 cm^{-1} carbonos aromáticos, 1489 cm^{-1} carbonos aromáticos, elongación del éter 1235 cm^{-1} , 760 cm^{-1} carbonos alifáticos.

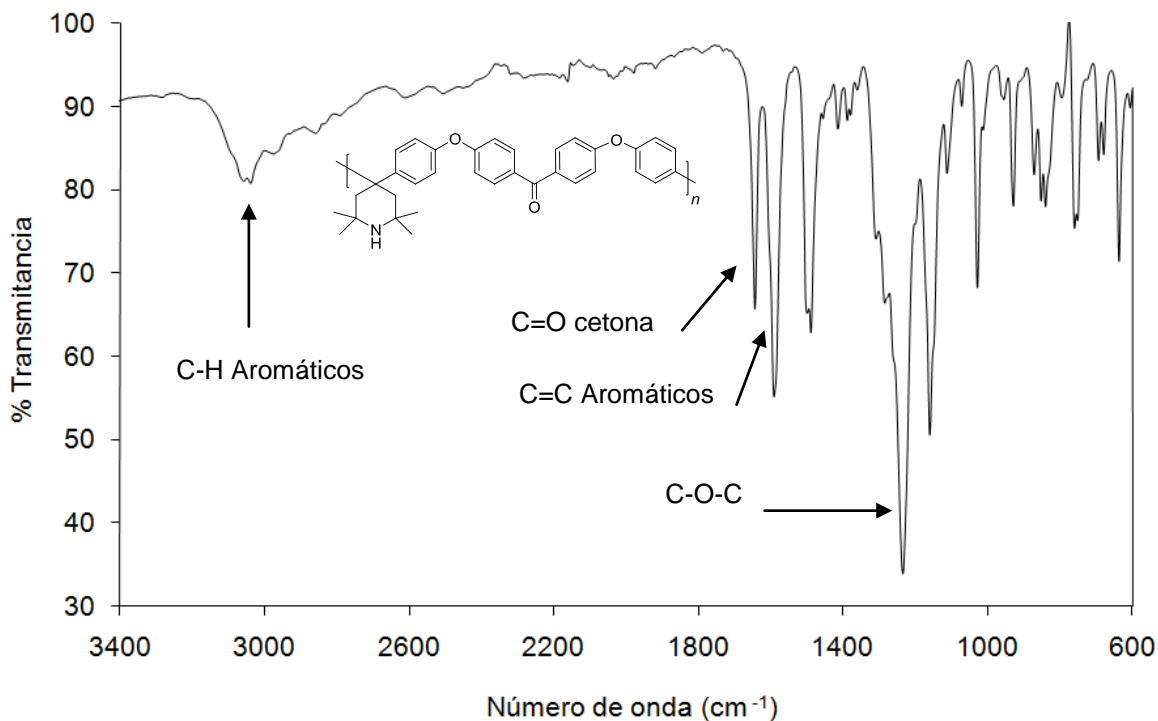


Figura 4.25. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **2aC**.

4.3. El efecto del sustituyente en las 4-piperidonas en la formación de polímeros

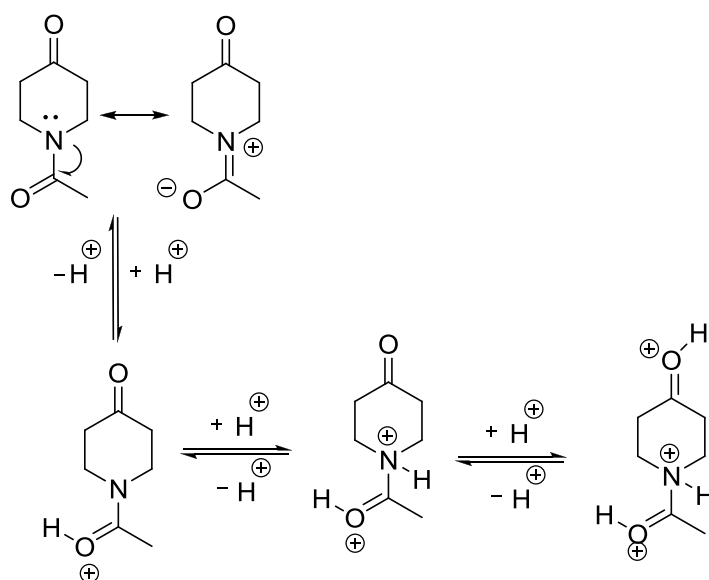
A lo largo de las síntesis de polímeros se notaron diferentes comportamientos en la reactividad de monómeros que eventualmente se ven reflejados en mayores valores de viscosidad (mayores pesos moleculares). Había monómeros que reaccionaban exotérmicamente y con gran velocidad, mientras que otros monómeros eran poco reactivos y las síntesis tomaban muchas horas, incluso días.

El monómero más reactivo fue **1a**. La reactividad de las N-alkil-4-piperidonas (**1b**, **1c**) es comparable entre sí, pero inferior a la de **1a**. La reactividad de la N-bencil-4-piperidona (**1d**) es inferior a la de las N-alkil-4-piperidonas. Las reactividades más bajas corresponden a las N-acetil y N etoxietil-4-piperidonas (**1e**, **1f**); la piperidona con la reactividad más baja es la **2a**.

Una explicación posible es que: durante la reacción, la primera protonación del anillo de piperidona se da en el átomo de nitrógeno, la segunda protonación se

da en el oxígeno del carbonilo, según mostraron los cálculos teóricos [10]. La reactividad de las 4-piperidonas está determinada por el efecto inductivo del nitrógeno protonado que es transferido a través de los enlaces σ de los metilenos del anillo de piperidona hacia el átomo del carbono del carbonilo, haciendo a dicho carbono más o menos reactivo. El grado de protonación del nitrógeno depende de la presencia de los radicales.

De acuerdo a lo anterior, el nitrógeno de las piperidonas **1a**, **1b**, **1c** y **1d** está fácilmente protonado, lo cual justifica la relativa alta reactividad, mientras que los nitrógenos de las piperidonas **1e** y **1f** no se protonan fácilmente, ya que la protonación se ve favorecida en el oxígeno de la amida (esquema 4.6).



Esquema 4.6 Protonación de la 1-acetil-4-piperidona

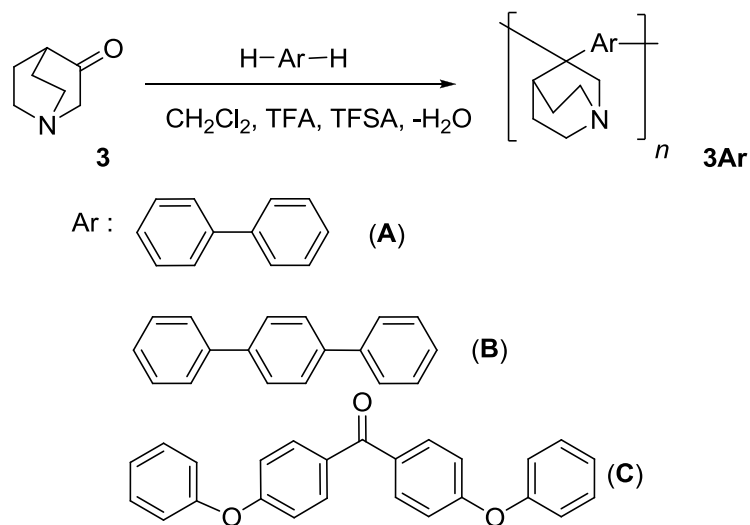
En el esquema 4.6 se muestran las protonaciones de la 1-acetil-4-piperidona. La primera protonación de la 1-acetil-4-piperidona en medio superácido, se da en el oxígeno de la imina, a diferencia de otras piperidonas (debido al carácter parcial negativo del nitrógeno, provocado por las estructuras resonantes), la segunda protonación se da en el nitrógeno de la imina, la tercera protonación se da en el oxígeno del carbonilo, dos párrafos arriba, se mencionó que el nitrógeno protonado transmite inductivamente su carga al átomo de

carbono del carbonilo, para el caso de la 1-acetil-4-piperidona y 1-etoxicarbonil-4-piperidona, la protonación del nitrógeno es disminuida por el carbonilo de la imina, lo cual reduce su reactividad [13].

El caso de la protonación del nitrógeno de **2a** es diferente, ya que los 4 metilos ejercen un efecto estérico, impidiendo que el nitrógeno se protone adecuadamente. La conducta de los compuestos aromáticos con todas las piperidonas es la misma: el monómero aromático menos reactivo fue el bifenilo **A**, el siguiente en reactividad fue el terfenilo **B** y el más reactivo fue la difenoxibenzofenona **C**. Las reacciones con monómeros aromáticos **A** y **C** transcurren en medios homogéneos, mientras que las reacciones con **B** son en medios heterogéneos en todos los casos.

4.4. Síntesis de polímeros basados en 3-quinuclidinona

Se muestra el esquema general de la síntesis de polímeros basados en 3-quinuclidinona en el esquema 4.7.



Esquema 4.7 Síntesis de polímeros utilizando 3-quinuclidinonas e hidrocarburos aromáticos.

4.4.1. Síntesis del polímero 3A

Para sintetizar el polímero **3A** se hizo reaccionar clorhidrato de 3-quinuclidinona con bifenilo. El polímero **3A** tenía viscosidad inherente cercana a cero, es decir, se tenían oligómeros de bajo peso molecular. Se probaron varias condiciones de reacción para incrementar la viscosidad sin embargo no se consiguió. Se considera que la poca reactividad de la cetona como electrófilo y la baja reactividad del componente aromático como nucleófilo no son suficientes para sintetizar un polímero de alto peso molecular. Se continuó la investigación utilizando nucleófilos más reactivos como el *p*-terfenilo y la 4,4'-difenoxibenzofenona.

4.4.2. Síntesis del polímero 3B

En la síntesis del polímero **3B** reaccionó clorhidrato de 3-quinuclidinona con *p*-terfenilo. Posteriormente, se agregó el catalizador (TFSA), hubo un cambio de coloración de blanco a azul. La mezcla de reacción era heterogénea de color azul. La reacción no es exotérmica. Después de 24 horas de agitación, no se observan cambios significativos de color o aumento en la viscosidad de la solución. Se precipitó la mezcla de reacción en solución de NaOH. El polímero fue lavado con agua durante 12 horas. Se filtró y secó. Se obtuvo un polímero con viscosidad inherente de 0.42 dL/g. Rendimiento del 92%.

Se encontraron los grupos esperados de la estructura química del polímero **3B** mediante FT IR (fig. 4.26). La figura 4.26 mostró la vibración C-H aromático en 3050 cm^{-1} y en 1585 cm^{-1} . En 2970 cm^{-1} se localiza la vibración de los C-H alifáticos. En 3025 cm^{-1} se encuentra la señal de elongación de la amina N-H, en 1646 cm^{-1} la torsión de la misma.

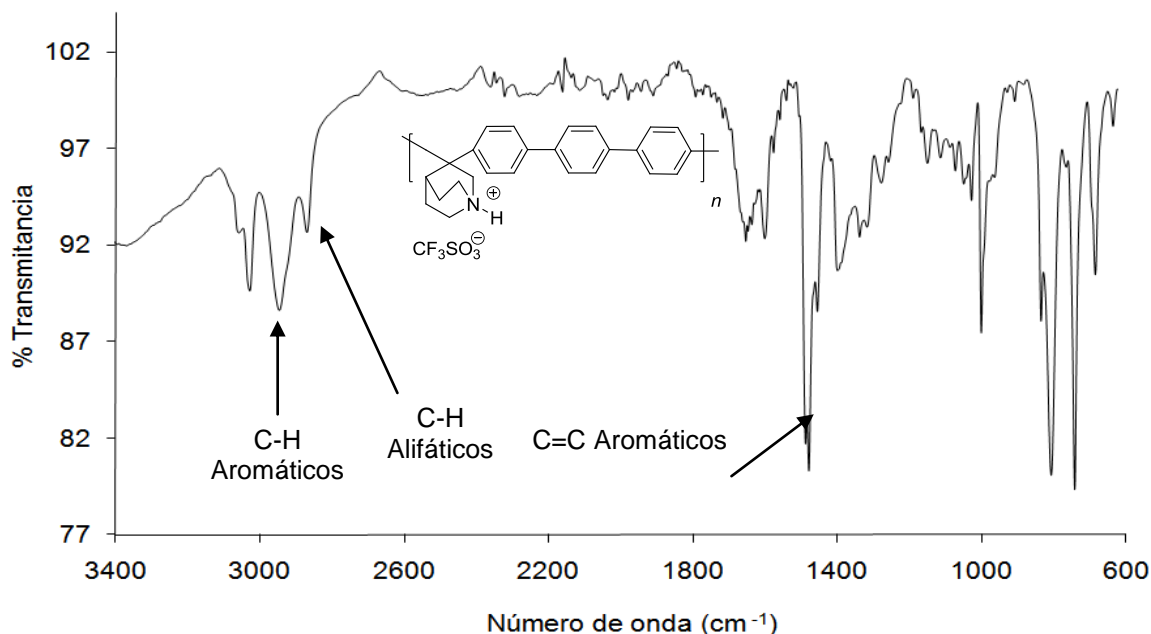


Figura 4.26. Espectro FT IR (ATR) de **3B**.

4.4.3. Síntesis del polímero **3C**

Se hizo reaccionar clorhidrato de 3-quinuclidinona con 4,4'-difenoxibenzofenona para sintetizar el polímero **3C**. Al agregar el catalizador (CF₃SO₃H) al medio de reacción se formó una suspensión, hubo cambio de coloración, pasó de blanca a roja. La reacción no es exotérmica. Después de 24 horas de agitación, no se observaron cambios significativos de color o aumento de la viscosidad de la reacción. Se precipitó la mezcla de reacción en solución de NaOH. Se hicieron ensayos para averiguar si el orden en que se agregan los reactivos altera las propiedades del polímero (viscosidad inherente, apariencia visual, rendimiento) (reacción 16).

Se concluyó que no importa el orden en que se agreguen los reactivos, debido a que no se alteran las propiedades del polímero. El uso de TFA no afectó la reacción (reacción 17) (tabla 4.7).

El polímero tenía viscosidad inherente de 0.04 dL/g. Se lavó el material con agua durante 12 horas, se filtró y secó. Rendimiento del 92%.

Tabla 4.7 Condiciones de síntesis del polímero **3C**.

No	Quinuclidinona 3 (mmol)	Aromá- tico C (mmol)	TFSA (mmol)	TFA (mmol)	C (mol/L)	TFSA/ 3 (mol/ mol)	Resul- tado	Ren d%	η_{inh} dL/g
16	1.35	1.35	22.6 2mL	–	0.68	16.7	polvo	98	0.35
17	1.35	1.35	22.6 2mL	1	0.68	16.7	polvo	92	0.34

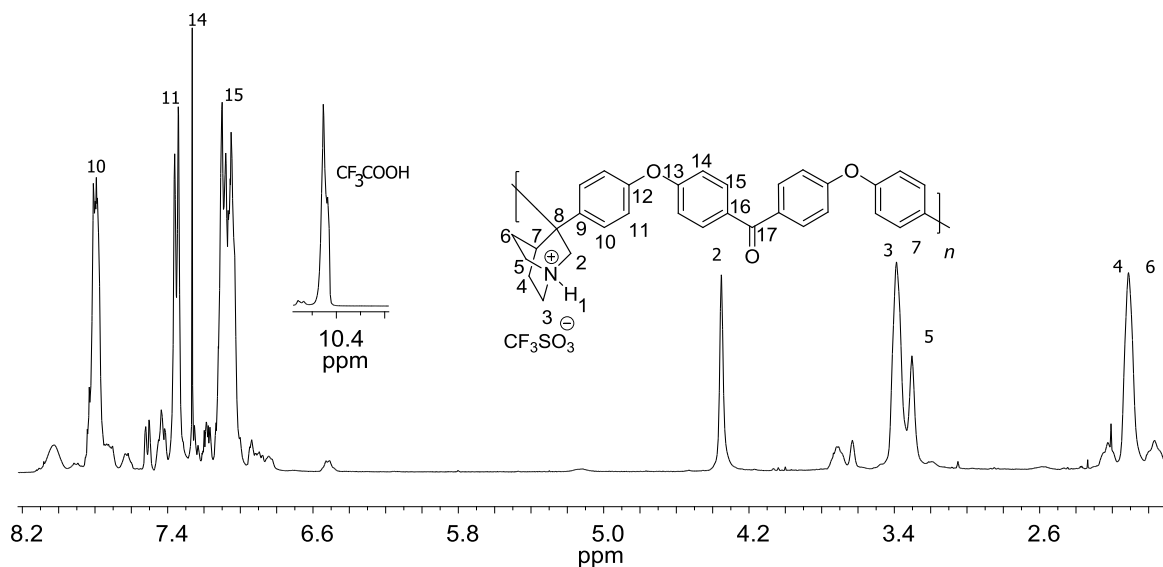


Figura 4.27. Espectro de RMN ^1H de **3C** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

El espectro de ^1H del polímero **3C** (fig. 4.27) mostró las señales esperadas de la estructura básica 7.86 ppm (H^{10}), 7.47 ppm (H^{11}), 7.38 ppm (H^{14}), 7.08 ppm (H^{15}), 4.35 ppm (H^2), 3.35 ppm (H^3), 3.35 ppm (H^7), 3.26 ppm (H^5), 2.20 ppm (H^4), 2.09 ppm (H^6), sin embargo, hay señales de menor intensidad, las cuales apuntan a defectos en la estructura, además de esto, se puede afirmar que la síntesis no es muy selectiva.

El espectro de RMN de ^{13}C (fig. 4.28) mostró las señales correspondientes a un polímero lineal 56.78 ppm (C^2), 50.09 ppm (C^5), 48.95 ppm (C^3), 44.04 ppm (C^8), 30.68 ppm (C^7), 24.34 ppm (C^4), 19.98 ppm (C^6).

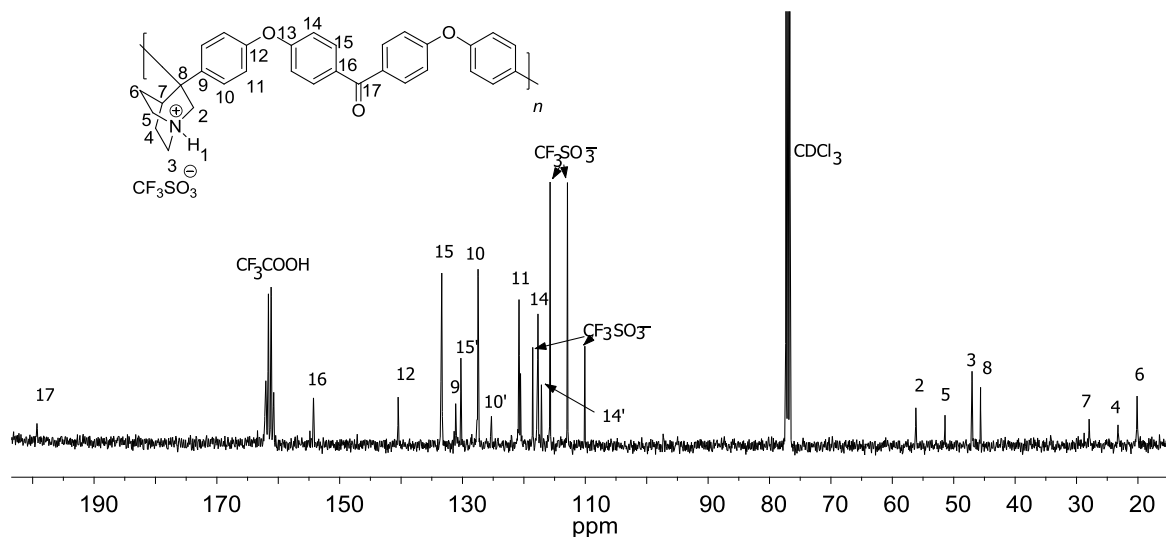


Figura 4.28. Espectro de RMN ^{13}C de **3C** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

Se confirmó la sustitución en *para*: 179.88 ppm (C^{17}), 154.34 ppm (C^{16}), 137.90 ppm (C^{12}), 135.66 ppm (C^{15}), 133.28 ppm (C^9), 130.06 ppm ($\text{C}^{15'}$), 127.40 ppm (C^{10}), 124.93 ppm ($\text{C}^{10'}$), 120.45 ppm (C^{11}), 115.65 ppm (C^{14}). Se pueden observar dos cuartetos con intensidades 1:2:2:1, correspondientes a los acoplamientos C-F del ion triflato (115 ppm). El otro cuarteto corresponde al acoplamiento C-F del ácido trifluoro acético (166.78 ppm).

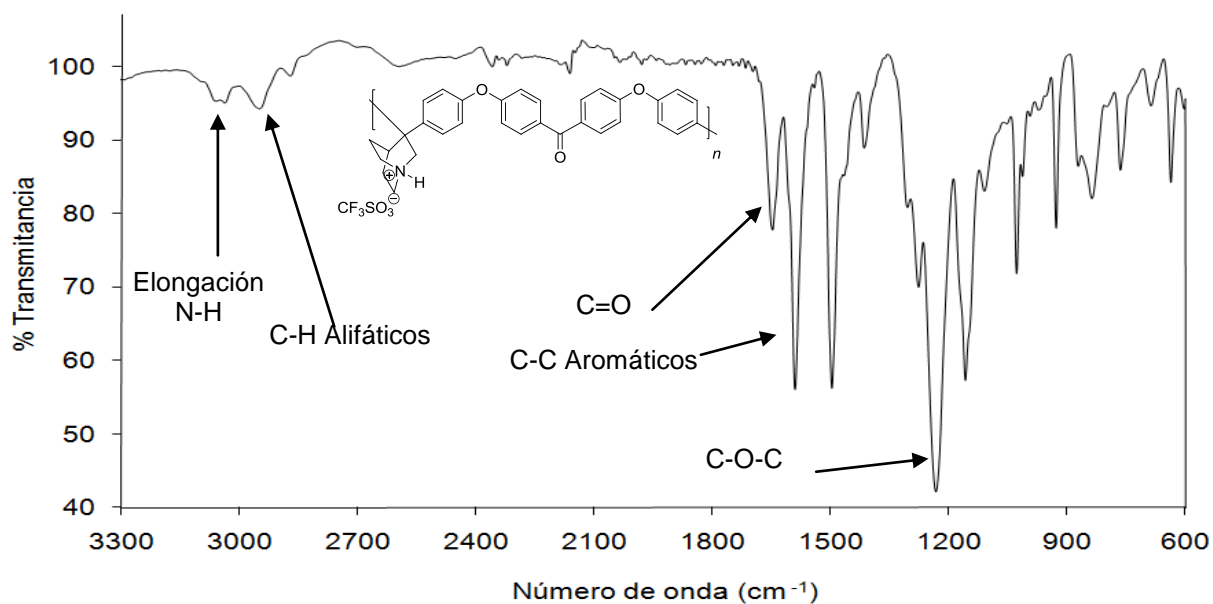


Figura 4.29. Espectro de FT IR (ATR) del polímero **3C**.

Se corroboró la estructura química del polímero con espectroscopia infrarroja (FT IR) como se muestra en el espectro (fig. 4.29) de **3C**, el espectro mostró la elongación de la sal cuaternaria de amonio en 3050 cm^{-1} . En 2880 cm^{-1} se localiza la vibración C-H alifáticos. En 1645 cm^{-1} se localiza la vibración correspondiente al carbonilo y en 1229 cm^{-1} la vibración del éter. Las vibraciones de los carbonos aromáticos se localizan en 1591 , 1497 y 1415 cm^{-1} .

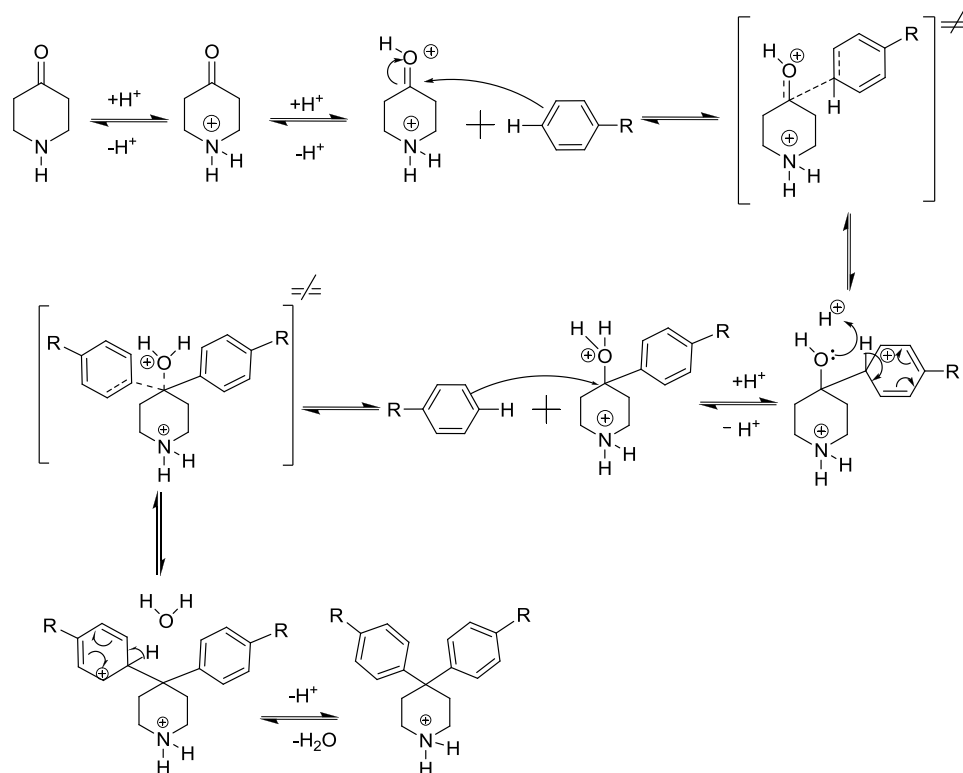
La conclusión de las síntesis de los polímeros **3B** y **3C** es que: la reacción **3C** es más eficiente que **3B**, debido a que la 4,4'-difenoxybenzofenona es un nucleófilo más reactivo que el *p*-terfenilo.

4.5. Mecanismo de reacción

En 1999 Klumpp et al mostraron por primera vez la síntesis de diarilpiperidinas mediante activación superácida [12]. En 2007 Fomine y colaboradores hicieron cálculos teóricos, junto con datos experimentales predijeron que las 4-piperidonas podrían ser utilizadas en la síntesis de polímeros. [13]. Se propone el mecanismo de reacción para la síntesis de la 4,4'-diaril-1-piperidina en el esquema 6, el cual se adecuaron de los estudios [12] y [13].

La hidroxialquilación de la 4-piperidona con un compuesto aromático en medio superácido consiste de varios pasos: La primera protonación se da en la amina de la 4-piperidona, la segunda protonación se da en el oxígeno de la cetona.

Posteriormente ocurre un ataque nucleofílico por parte del compuesto aromático al carbono del carbonilo, posteriormente se alcanza un estado de transición, después se forma el complejo σ , esto finaliza la primera arilación; dicho compuesto es capaz de reaccionar con otra molécula aromática, ocurre una protonación en el oxígeno del hidroxilo, hay un segundo estado de transición, el cual se supera para dar la 4,4'-diaril-4-piperidona y pérdida de una molécula de agua. Si dichos pasos de reacción se repiten un número muy grande de veces, se llegaría a construir una cadena polimérica [13].



Esquema 4.7. Mecanismo de reacción de la síntesis de 4,4'-diaril-1-piperidina.

Las características del monómero y el medio de reacción sugieren la existencia de reacciones competitivas, que podrían ser la condensación aldólica catalizada por medio ácido o la formación de carbenoles, sin embargo, no se encontraron evidencias experimentales que hagan viable alguna de dichas posibilidades.

Capítulo 5

Propiedades de polímeros

5.1. Apariencia de los polímeros

Hipotéticamente las diferentes texturas de los polímeros se deben a que existe una relación entre la estructura química y la morfología de los polímeros. Por ejemplo, los polímeros con componentes **A** y **C** tienen morfologías variadas (tabla 5.1) pero no hay un patrón. La tabla 5.1 muestra la apariencia de los polímeros a ojo desnudo.

Tabla 5.1 Morfología de los polímeros.

Polímero	Morfología	Color
1aC	laminar	blanco
1bC	laminar	beige
1cC	laminar	blanco
1dC	conglomerados	amarillo
1eC	polvo	blanco
1fC	polvo	blanco
1aA	esponja	blanco
1bA	esponja	blanco
1cA	conglomerados	blanco
1dA	polvo	blanco
1bB	esponja	amarillo
1cB	esponja	amarillo
1dB	esponja	amarillo

Sin embargo los polímeros con terfenilo (**B**) en su estructura química presentan estructura en forma de esponja y coloración amarilla, se considera que la estructura y el color se deben a la rigidez de **B** (tabla 5.1).

5.2. Solubilidad de polímeros

Los polímeros se pueden dividir en tres categorías de solubilidad (cualitativas): baja (**1aA**), intermedia (**1bA**, **1bB**, **1bC**, **1cA**, **1cB**, **1cC**, **1dA**, **1dB**, **1dC**, **1g**, **3B**, y **3C**) y alta (**1fC** y **1eC**). El polímero **1aA** era insoluble en NMP, después de la modificación química (**1g**) es totalmente soluble.

Como puede verse en la tabla 9, el aumento del tamaño del radical y el aumento de la flexibilidad de los compuestos aromáticos, favorecen la solubilidad del polímero.

Tabla 5.2 Solubilidad de polímeros.

disolvente/ polímero	CHCl ₃	DMFA	NMP	DMSO	THF
1aA	-	-	-	-	-
1bA	±	± ↑	± ↑	± ↑	± ↑
1cA	±	+	+	±	±
1dA	-	-	↑+	±	-
1bB	-	+	↑+	↑+	-
1cB	±	±	±	±	±
1dB	-	+	↑+	±	-
1aC	±	±	±	±	-
1bC	±	±	+	± ↑	-
1cC	-	+	+	± ↑	±
1dC	-	-	+	-	±
1eC	-	+	+	±	+
1fC	+	+	+	+	+
2aC	+	+	+	+	±
3B	-	± ↑	-	± ↑	± ↑
3C	±	-	+	↑+	-
1g	+	-	-	-	±
soluble + insoluble - hinchamiento ± hinchamiento con calentamiento ± ↑ soluble con calentamiento ↑+					

La mayoría de los polímeros son solubles en NMP. Los polímeros con difenoxibenzofenona (**C**) en su estructura son insolubles en disolventes clorados, pero la mezcla de cloroformo y ácido trifluoro acético permitió solubilizarlos, así pudieron adquirirse espectros de RMN. Los polímeros que fueron completamente solubles demuestran que no se obtuvieron productos entrecruzados.

5.3. Viscosidad inherente y peso molecular de los polímeros.

Los valores de viscosidad y los pesos moleculares de las muestras representativas de polímeros se muestran en la tabla 5.3, en general dichos valores son característicos de polímeros obtenidos en condensación por etapas.

Es importante notar que los polímeros con viscosidades mayores a 0.34 g/dL forman películas.

Tabla 5.3 Viscosidades inherentes (η_{inh}) y pesos moleculares de polímeros (M_n).

Polímero	η_{inh} g/dL	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polidispersidad
1aA	ins			
1bA	0.65	8189	32820	4
1cA	0.32	12160	14130	1.16
1dA	0.21			
1bB	0.82-1.03	8582	34750	4
1cB	0.65			
1dB	0.76			
1aC	0.34	8892	11700	1.31
1bC	0.55	55210	159900	2.89
1cC	0.94			
1dC	0.65	9688	11340	1.17
1eC	0.08	4719	6490	1.37
1fC	0.07	4283	5325	1.24
1g	0.1			
2aC	0.11			
3B	0.42-0.45			
3C	0.34-0.35			

Los polímeros **1g**, **1eC**, **1fC**, **2aC**, son polvos de bajo peso molecular y tienen viscosidad inherente baja.

Los polímeros con componente **C** tienen una amplia variedad de pesos moleculares, se puede afirmar que el peso está determinado por el radical del polímero, las polidispersidades de dichos polímeros son en general bajas.

Los polímeros basados en 3-quinuclidinona (**3**) son polvos de bajo peso molecular pero con viscosidades aceptables.

5.4. Propiedades térmicas de los polímeros

Las propiedades térmicas de los polímeros se investigaron mediante TGA y DSC (tabla 5.4). La tabla 5.4 muestra las temperaturas de transición vítrea y la pérdida de 5% en peso de los polímeros.

Tabla 5.4. Propiedades térmicas de los polímeros.

Polímero	T _g (°C)	T _d (°C)
1aA	---	275
1bA	167	377
1cA	205	390
1dA	---	266
1bB	>390	387
1cB	>390	355
1dB	>390	379
1aC	187	371
1bC	194	387
1cC	186	348
1dC	177	327
1eC	146	387
1fC	111	326

Debe notarse que la T_g de los polímeros es relativamente alta, con respecto a las aminas polifuncionales conocidas (ej. polietileno poliamina).

La serie de polímeros (**1aC-1fC**) demostró que el aumento del tamaño del radical, disminuye la temperatura de transición vítrea, la explicación es que un sustituyente voluminoso crea espacios intersticiales mayores entre las cadenas poliméricas, lo cual hace disminuir las interacciones entre cadenas (por ejemplo fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo) y de esta forma al incrementar la temperatura, las cadenas poliméricas tienen más posibilidades de moverse. La T_g de los polímeros con fragmento terfenilo (**B**) es mayor que la temperatura de descomposición, lo cual es típico para polímeros aromáticos con fragmentos alifáticos (cicloalifáticos).

En conclusión, los polímeros tienen gran estabilidad en térmica, debido a que las temperaturas de descomposición son mayores a 390°C tanto en atmósfera de aire como en nitrógeno.

5.5. Permeabilidad de los polímeros

Se permearon helio, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano a través de membranas de los polímeros **1bA** y **1bB**, cuyos resultados se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Permeabilidad y selectividad de los polímeros **1bA** y **1bB**.

Polímero	Coeficientes de permeabilidad de gases						Factor de separación de selectividad			
	P He	P H ₂	P O ₂	P N ₂	P CO ₂	P CH ₄	H ₂ /CH ₄	He/CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
1bA	16	14	0.96	0.16	6.5	0.11	130	140	6	59
1bB	17	20	1.5	0.26	9.9	0.22	88	76	6	44

La tabla 13 mostró el orden de permeación de los gases para los polímeros 1bA y 1bB: H₂>He>CO₂>O₂>N₂>CH₄. El orden de permeación está relacionado con el diámetro cinético de los gases: $\sigma_{\text{He}}(0.26 \text{ nm}) < \sigma_{\text{CO}_2}(0.33 \text{ nm}) < \sigma_{\text{O}_2}(0.346$

nm) < σ_{N_2} (0.364 nm) < σ_{CH_4} (0.38 nm), debido a esto el orden de permeación está dominado por factores estéricos.

Al comparar las estructuras químicas de los polímero **1bA** y **1bB**, se tiene que la estructura de **1bB** es más grande que la de **1bA** (**1bB** tiene un anillo más), esto quiere decir que **1bB** permea más que **1bA**. Sin embargo **1bA** tiene mejor factor de selectividad que **1bB**, esto quizás se deba a que los gases están en mayor contacto con **1bA** que en **1bB** (tabla 5.5).

Las figuras 5.1 y 5.2 muestran las propiedades de selectividad-permeabilidad para los pares de gases O_2/N_2 y He/CH_4 , así como los límites de la primera y segunda cota (*upper bound*) observados por Robeson, son mostrados como referencia.

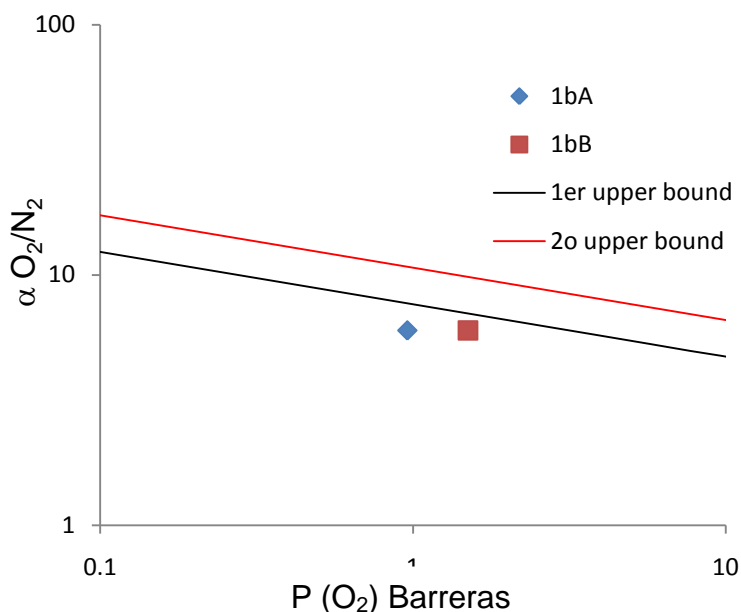


Figura 5.1 Selectividad vs permeabilidad del par de gases O_2/N_2 .

La figura 5.1 mostró que los polímeros **1bA** y **1bB** tienen alta selectividad para el par de gases O_2/N_2 , sin embargo poseen baja permeabilidad.

La figura 5.2 mostró que los polímeros **1bA** y **1bB** tienen alta selectividad, pero están muy lejos de la 1ª cota superior de He/CH_4 .

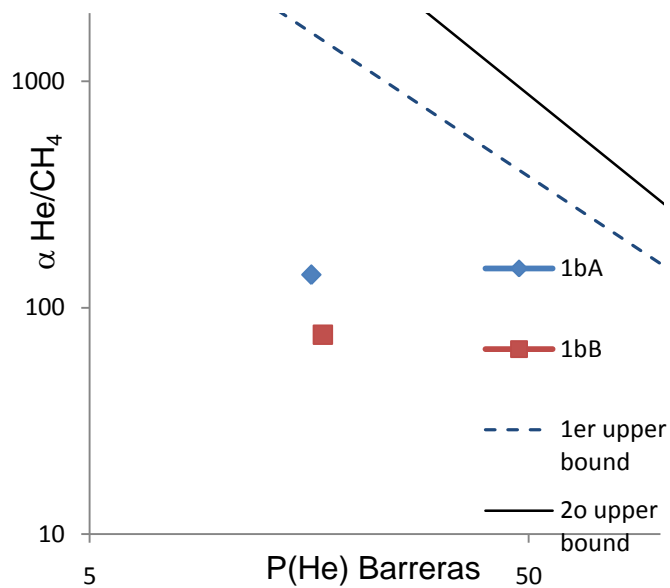


Figura 5.2 Selectividad vs permeabilidad del par de gases He/CH₄.

En conclusión los polímeros **1bA** y **1bB** tienen buena selectividad pero baja permeabilidad. Estos polímeros (**1b** unidad de repetición) se pueden combinar con polímeros de alta permeación para recibir polímeros con balance deseable permeabilidad-selectividad.

Capítulo 6

Aplicaciones de los polímeros sintetizados

6.1. Aplicaciones de polímeros sintetizados

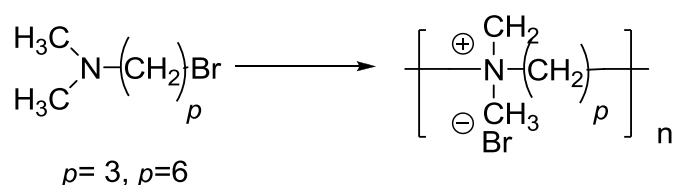
Dadas las propiedades de los polímeros sintetizados, se podrían desarrollar las siguientes áreas tecnológicas:

1. Formación de ioninos.
2. Membranas de separación de gases.
3. Resinas epóxicas
4. Adsorción de metales pesados

6.2. Formación de ioninos

Se define a los ioninos como aquellos polímeros que poseen un átomo de nitrógeno positivo en la cadena principal. El nombre ionino se deriva de que dichos polímeros pueden ser sintetizados a través de la ionización de aminas.

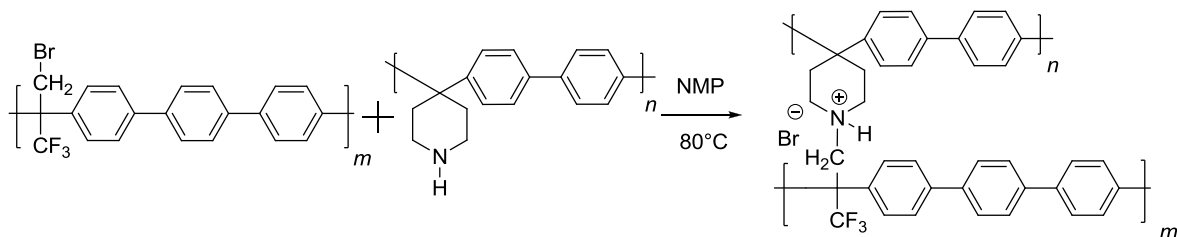
Los ioninos están constituidos por aminas y bromuros de alquilo, el compuesto adquiere propiedades que resultan de la combinación de ambas estructuras (esquema 9), los sistemas que se obtienen son entrecruzados, con gran volumen libre [23].



Esquema 6.1 Ejemplo de Ionino.

Se sintetizó un ionino, mezclando dos polímeros, uno de ellos era una amina secundaria y el otro poseía un bromuro de alquilo (esquema 6.1). Antes de la reacción, ambos polímeros eran completamente solubles en NMP, después de la reacción el resultado fue un precipitado insoluble.

Después de filtrar y secar el precipitado, se hicieron pruebas de solubilidad y se comprobó que se tenía un material entrecruzado.

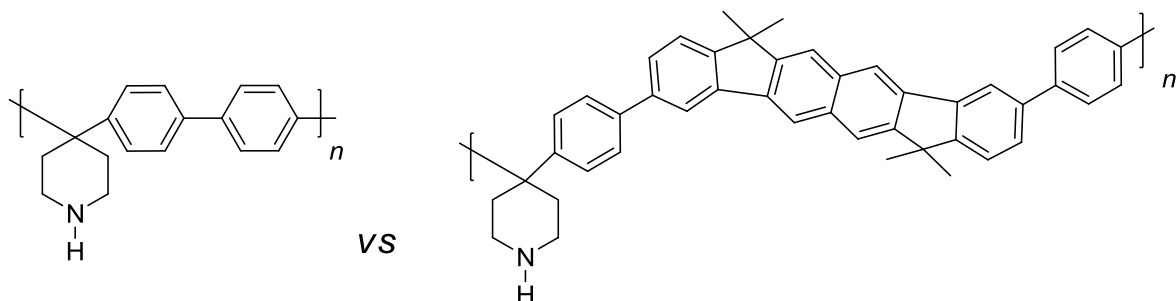


Esquema 6.2 Síntesis de ionino.

La idea detrás de dicho experimento fue obtener un complejo molecular con gran volumen libre, lo cual abrió la puerta en esta área (resinas de intercambio iónico, tamices moleculares).

6.3. Membranas para separación de gases.

Como se mencionó en el capítulo 4, las membranas de los polímeros de este estudio poseen alta selectividad para varias mezclas de gases debido al fragmento N-H, pero poseen baja permeabilidad, entonces, si se incorporan fragmentos aromáticos grandes, entonces se tendría más volumen libre desde la estructura molecular, como muestra la propuesta del esquema 6.3.

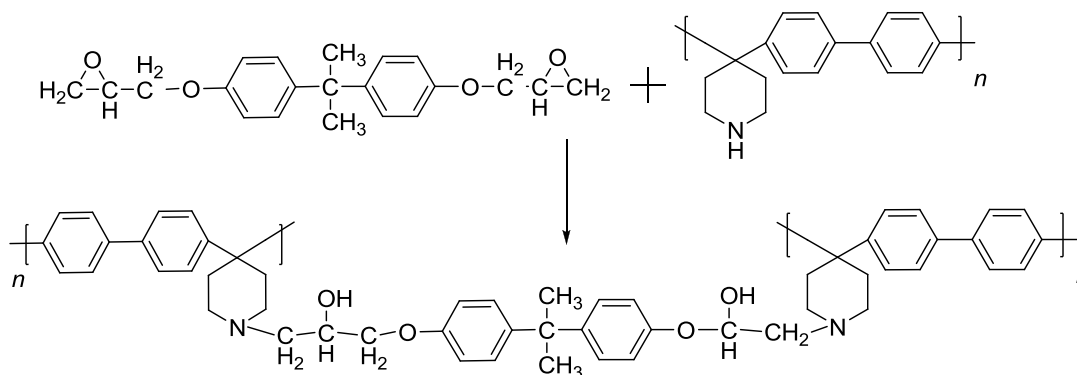


Esquema 6.3 Propuesta de incorporación de fragmentos aromáticos.

Dichas membranas podrían utilizarse en industrias de separación de gases (purificación del gas natural, obtención de N₂ puro, oxígeno con aplicaciones médicas) [24-39].

6.4. Resinas epóxicas.

La tercera propuesta sería la formación de resinas epóxicas. Las resinas actuales resultan de la combinación de poliaminas lineales y oligómeros de bisfenol A. Una característica del producto entrecruzado es la baja T_g , lo cual genera bajas propiedades mecánicas [40].



Esquema 6.4 Propuesta de resina epóxica basada en el polímero **1aA**.

De esta manera, si los polímeros de este trabajo (tienen altas T_g 's) se combinan con oligómeros de bisfenol A (esquema 6.4), se obtendrían resinas epóxicas con altas T_g 's y buenas propiedades mecánicas, las cuales son de interés en varias industrias (pegamentos, pinturas, misiles).

6.5. Adsorción de metales pesados

Es bien sabido que los compuestos que contienen nitrógeno pueden formar complejos con metales, ejemplo de ello son la hemoglobina y la clorofila. Se propone que los polímeros de este estudio (al poseer aminas cicloalifáticas) podrían formar complejos capaces de adsorber metales en solución (ósmosis inversa, filtración de aguas residuales) [40].

6.6. Perspectivas futuras

En los puntos anteriores se comentaron algunas posibles aplicaciones de los polímeros de este trabajo, sin embargo se requieren más estudios en el área de síntesis de polímeros y en el área de aprovechamiento de propiedades.

Se puede afirmar que los polímeros de esta tesis son muy prometedores para sus aplicaciones industriales y que el área de la síntesis de polímeros con catalizadores superácidos es un área de investigación que en un futuro cercano puede proporcionar los materiales que requiere la sociedad.

Capitulo 7

Conclusiones

1. Por primera vez se sintetizaron polímeros lineales de alto peso molecular en un solo paso mediante la policondensación catalizada por superácidos de 4-piperidonas: (clorhidrato de 4-piperidona (**1a**), 1-metil-4-piperidona (**1b**), 1-propil-4-piperidona (**1c**), 1-bencil-4-piperidona (**1d**), 1-acetil-4-piperidona (**1e**), 1-etoxietil-4-piperidona (**1f**), 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (**2a**)), clorhidrato de 3-quinuclidinona (**3**) con hidrocarburos aromáticos no activados: bifenilo (**A**), *p*-terfenilo (**B**), 4,4'-difenoxibenzofenona (**C**).

2. Las síntesis de polímeros se desarrollaron a temperatura ambiente, libres de metales, en TFSA o mezcla de TFA-TFSA-CH₂Cl₂. Además se encontró que la concentración del electrófilo, la acidez del medio de reacción, la electrofilicidad de la 4-piperidona o la nucleofilicidad de los compuestos aromáticos, son factores que determinan el peso molecular (viscosidad) del polímero.

3. Se encontró que la reactividad de las 4-piperidonas depende del grado de protonación del nitrógeno y eventualmente la formación de un grupo electroattractor, el cual afecta la reactividad del grupo carbonilo.

4. El análisis estructural de polímeros por medio de RMN de ¹H, ¹³C (en 1 y 2 dimensiones) e IR-FT, reveló alta regioselectividad en la reacción de polimerización, debido a que la sustitución aromática solamente se localizó en la posición *para*. No se obtuvieron isómeros. Se obtuvieron polímeros en forma de sal, los rendimientos fueron buenos (superiores al 71%).

5. Las piperidonas con sustituyentes N-H, metilo, propilo, bencilo (**1a**, **1b**, **1c**, **1d**), y 3-quinuclidinona reaccionan con aromáticos (**A**, **B**, **C**), producen polímeros de alto o moderado peso molecular, mientras que piperidonas con N-acetil, etoxi-etil, tetrametil (**1e**, **1f**, **2a**) rinden polímeros de bajo peso molecular. Los polímeros **1cA**, **1aC**, **1dC**, **1eC**, **1fC** tienen bajas polidispersidades (PDI < 1.37).

6. Los polímeros de este estudio poseen grandes pesos moleculares, tienen viscosidades inherentes intermedias y grandes, algunos polímeros tienen la capacidad de formar películas delgadas, lo que permitió hacer estudios de permeabilidad.

7. Los análisis térmicos de los polímeros revelaron altas T_g 's (entre 110 y 390°C) y altas temperaturas de descomposición ($T_d > 275^\circ\text{C}$) lo cual revela alta estabilidad térmica en los polímeros.

8. Se realizó con éxito la modificación química de la amina del polímero **1aA** con 1-bromo-2, 3, 4, 5-pentafluoro de bencilo (**1g**), la sustitución fue casi del 100%.

9. Se encontró que los polímeros **1bA** y **1bB** tienen buena selectividad para las parejas de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , He/CH_4 , H_2/CH_4 , estos polímeros se pueden combinar con polímeros y/o fragmentos aromáticos de alta permeación para recibir polímeros con balance deseable permeabilidad-selectividad.

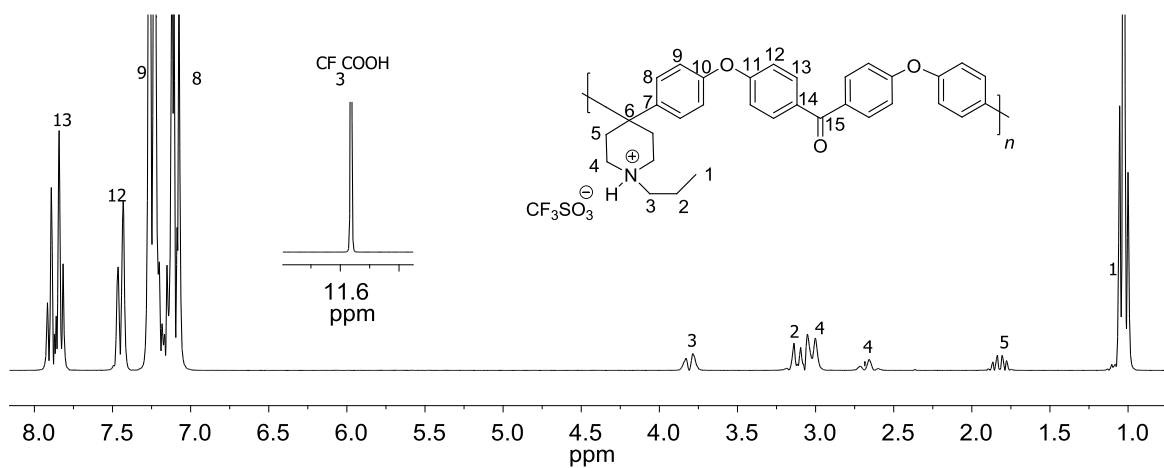
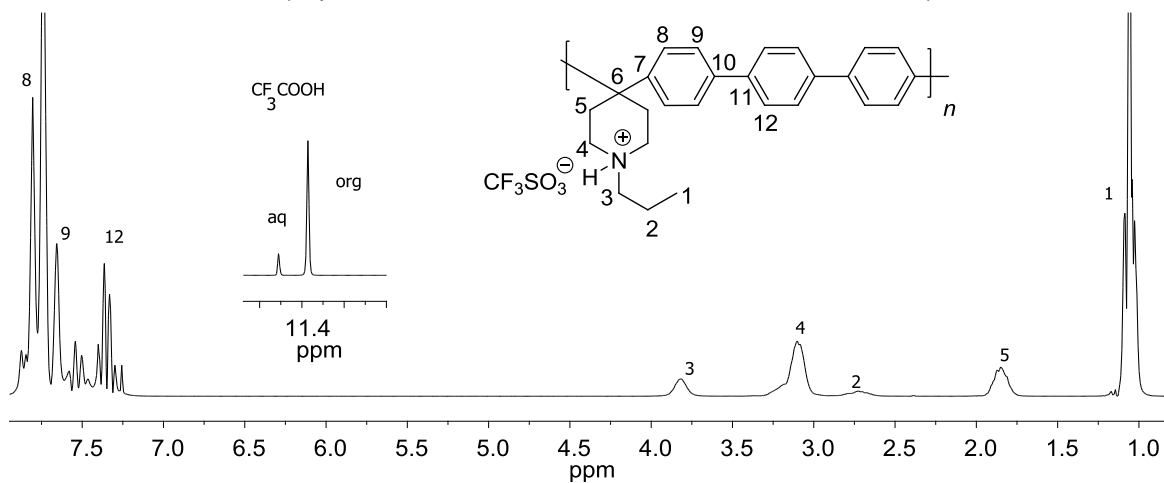
BIBLIOGRAFIA

- [1] J. March, **Advanced organic chemistry**, 3a edición, Willey, N.Y., **1985**, 493.
- [2] G. Odian, **Principles of polymerization**, 3a edición, Willey, N.Y., **1991**, 20.
- [3] J. J. Van Luppen, J. A. Lepoivre, R. A. Dommissse, F. C. Alderweireldt. *Org. Mag. Res.*, **1979**, 12, 399.
- [4] L. E. Criag, D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1949**, 12, 465.
- [5] A. H. Beckett, A. F. Casy, G. Kirk, *J. Med. Pham. Chem.*, **1959**, 1, 38.
- [6] N. Narzarov, E. A. Mistryukov, *Bull. Acad. Sci. URSS*, **1956**, 465
- [7] H. Barrera, R. E. Lyle, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 641.
- [8] N. J. Harper, C.F. Chignell, *J. Med. Chem.*, **1964**, 12, 729.
- [9] S. M. McElvain, K. Rorig, *J. Org. Chem.*, **1948**, 70, 1820.
- [10] V. H. Schaefer, G. Hackmak, K. Eistettere, U. Kruger, *Drug. Res.*, **1984**, 34, 233.
- [11] Y. S. Vygodskii, N. A. Churochkina, T. A. Panova, Y. A. Fedotov, *Reac. Func. Poly.*, **1996**, 30, 241.
- [12] D. A. Klumpp, M. Garza, A. Jones, S. Mendoza., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 6702.
- [13] A. L. Lira, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *Macromol. Theor. Simul.*, **2007**, 16, 227.
- [14] D. A. Klumpp, *Recent. Res. Dev. Organic Chem.*, **2001**, 5, 193.
- [15] G. A. Olah, G. K. Surya, A. Molnar, J. Sommer, **Superacid Chemistry**, 2a edición, Willey, N.Y., **2009**, 501.
- [16] G. A. Olah, G. K. Surya, J. Sommer, **Superacids**, Willey, N.Y., **1985**, 13.
- [17] E. Hofman, A. Schriesheim, **Friedel–Crafts and Related Reactions**, Vol. II, Willey, N.Y., **1964**, 597.
- [18] A. L. López, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 13606.
- [19] D. Romero Nieto, S. Fomine, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, M. C. Gutiérrez Hernández, *Macromol. Theor. Simul.*, **2009**, 18, 138.
- [20] A. R. Cruz, Síntesis de polímeros hiperramificados basados en 4-heterociclohexanonas, tesis de licenciatura, UNAM, México, **1998**.
- [21] W. Sinananwanich, T. Higashira, M. Ueda, *Macromolecules*, **2009**, 42, 994.
- [22] H. U. Daeniker, C. A. Grob, *Org. Synth. Coll.*, **1973**, 5, 989.
- [23] J.C. Salamone, Polymer Ionines, **Polymeric Materials Encyclopedia**, Vol. 5, CRC Press, **1996**, 3392.
- [24] M. T. Guzmán-Gutiérrez, M. G. Zolotukhin, D. Fritsch, F. A. Ruiz-Trevino, G. Cedillo, E. Fregoso-Israel, C. Ortiz-Estrada, J. Chavez, C. Kudla, *J. Membrane Sci.*, **2008**, 323.

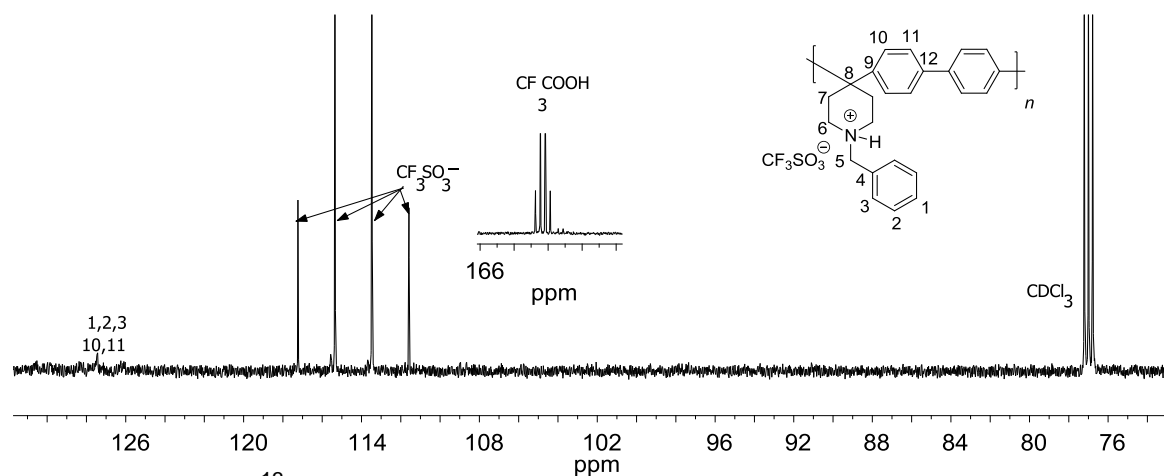
- [25] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. Maria Lazo, Ma. del Carmen G. Hernández, T. Guzmán Gutiérrez, D. Fritsch, *High Perform. Polym.*, **2007**, 19, 638.
- [26] E. R. Peña, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, *Polymer*, **2005**, 46, 7494.
- [27] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chem. Comm.*, **2002**, 1030.
- [28] H. M. Colquhoun, M. G. Zolotukhin, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev., *Macromolecules*, **2001**, 34, 1122.
- [29] A. L. López, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 13606.
- [30] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, R. Salcedo et al., *Macromolecules*, **2005**, 38, 6005.
- [31] S. Fomine, E. P. Ramos, M. G. Zolotukhin, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6227.
- [32] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, L. Khalilov, *Chem. Comm.*, **2004**, 8, 1030.
- [33] M. E. R. Peña, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6227.
- [34] K. J. Saunders, **Organic polymer chemistry**, 2a edición, Chapman, UK, **1973**, 421.
- [35] M. G. Zolotukhin, L. Fomina, R. Salcedo, L. E. Sansores, H. M. Colquhoun, L. M. Khalilov, *Macromolecules*, **2004**, 37, 5140.
- [36] M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, R. Salcedo, L. E. Sansores, G. G. Cedillo, H. M. Colquhoun, J. M. Fernandez, A. Khalizov, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6005.
- [37] A. M. Diaz, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, R. Salcedo, O. Manero, G. Cedillo, V. M. Velasco, D. Fritsch, A. F. Khalizov, *Macromol. Rapid. Comm.*, **2007**, 28, 183.
- [38] A. L. Lira, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, *J. Phys. Chem. A.*, **2007**, 111, 13606.
- [39] V. M. Velasco, M. G. Zolotukhin, M. T. Guzmán-Gutiérrez, S. L. Morales, S. Fomine, M. P. Carreón-Castro, M. Salmón, U. Scherf, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8504.
- [40] J. March, **Advanced organic chemistry**, 5a edición, Willey, N.Y., **1992**, 548.
- [41] J. Coates, **Interpretation of infrared spectra**, Willey, N. Y., **2000**, 10815.

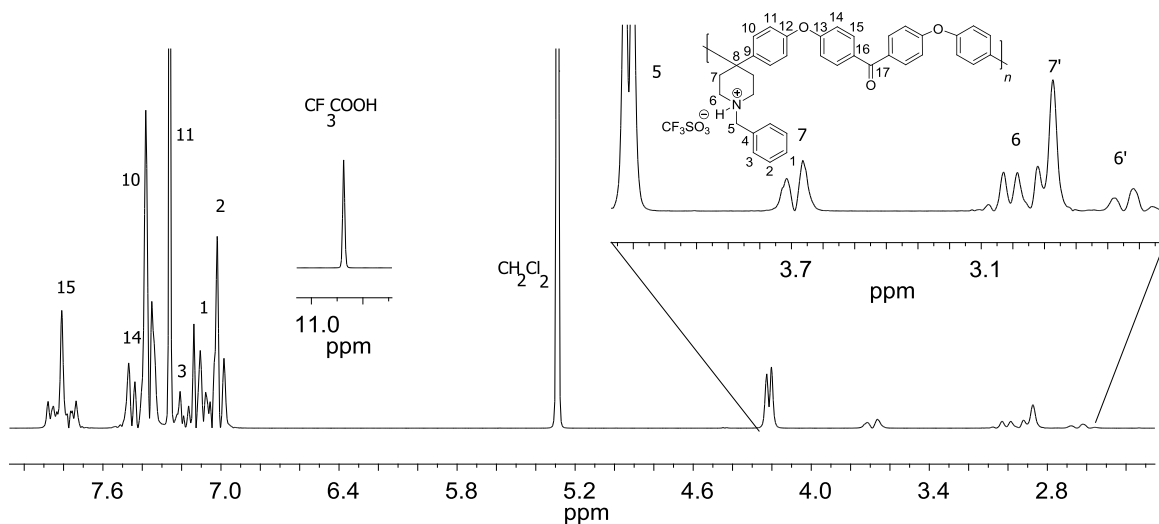
ANEXO 1 Espectros de RMN y FT IR

(espectros no mostrados en la discusión de resultados)

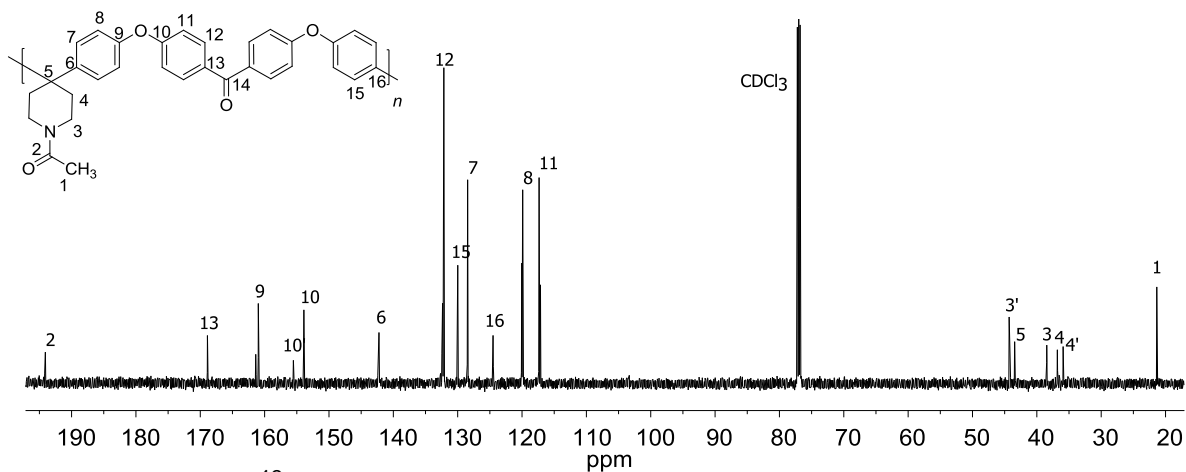


Espectro de RMN ^{13}C de **1dA** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

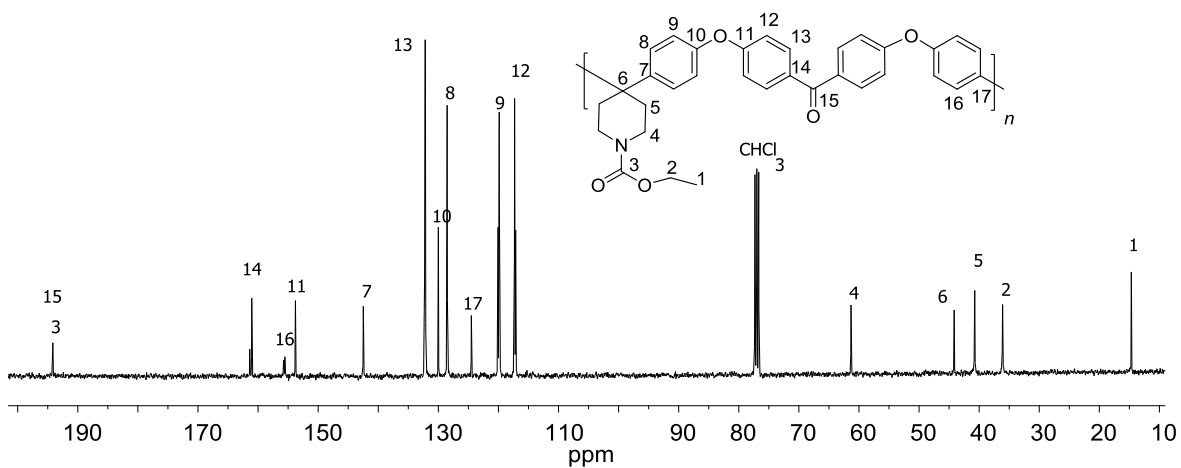




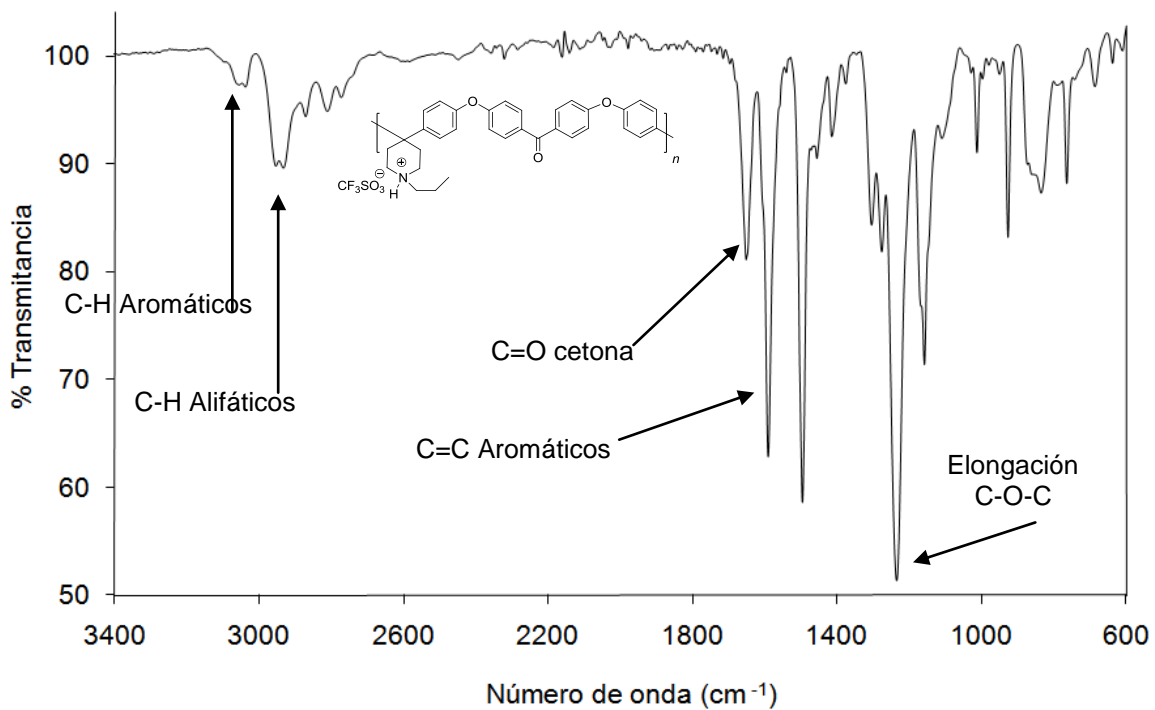
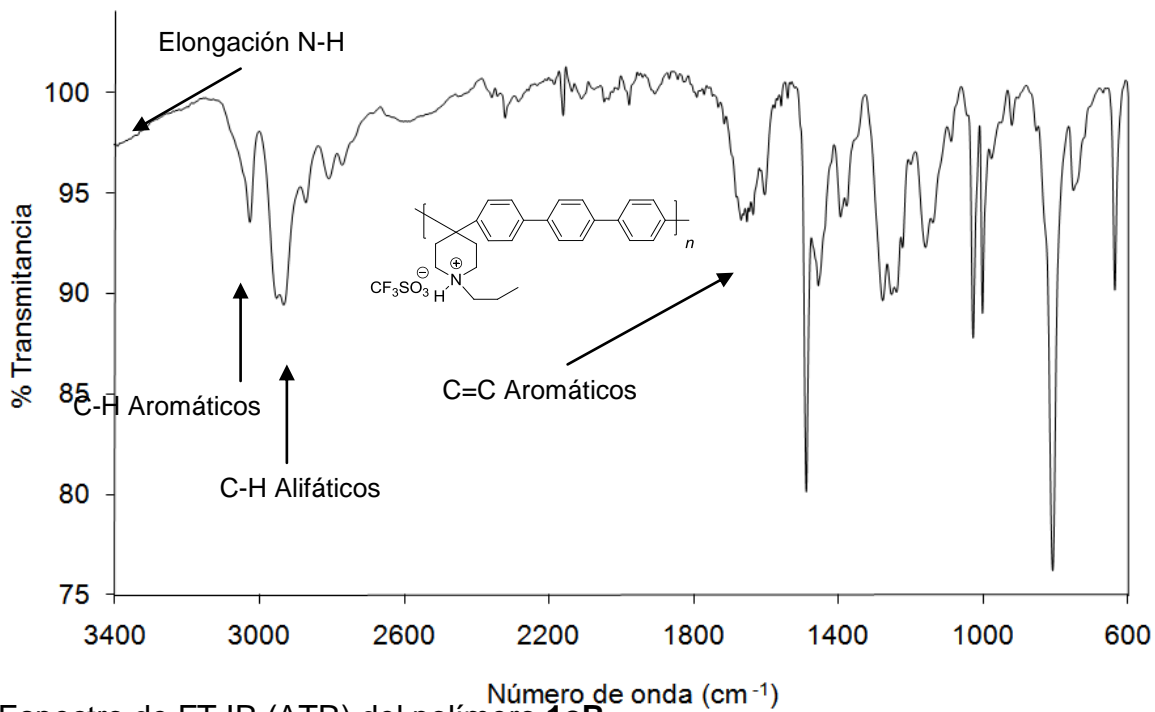
Espectro de RMN ^1H de **1dC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$)

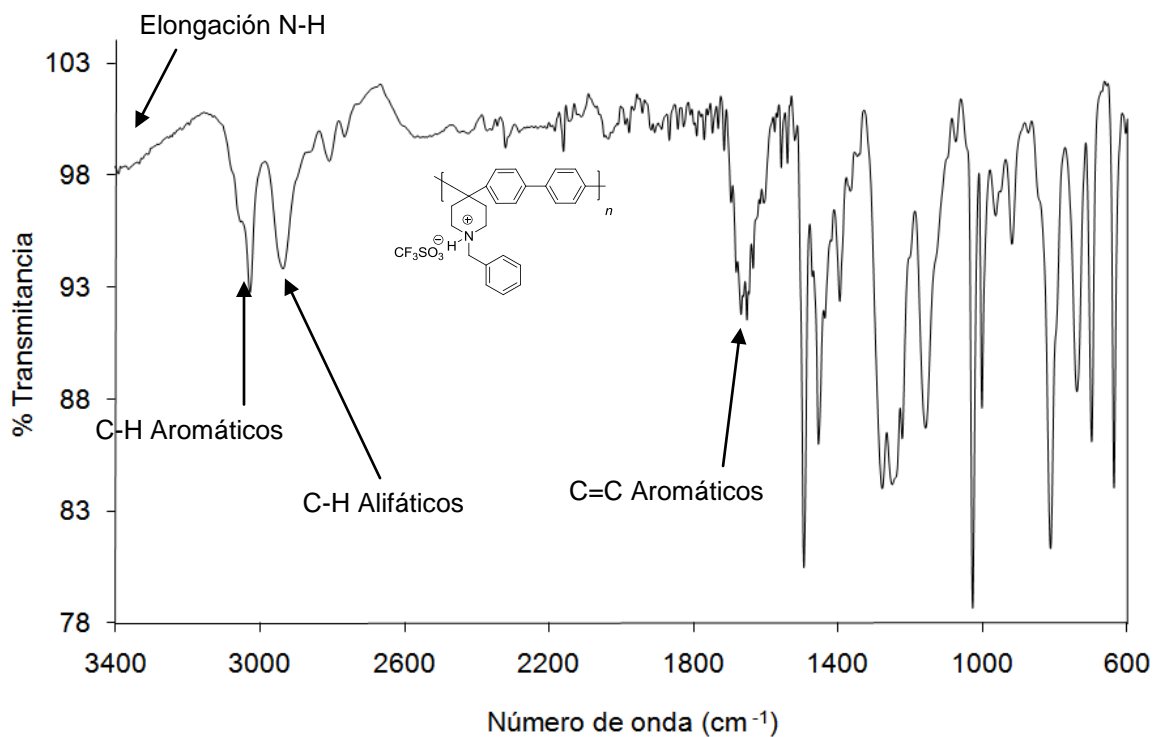


Espectro de RMN ^{13}C de **1eC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

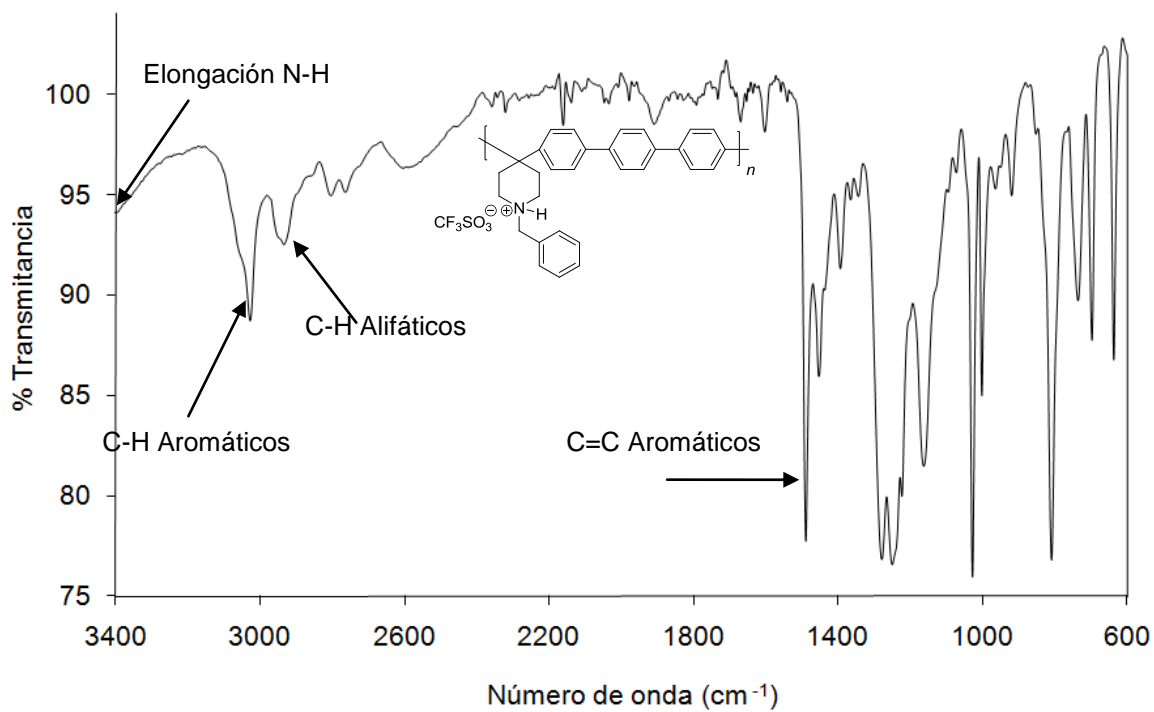


Espectro de RMN ^{13}C de **1fC** (disuelto en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$).

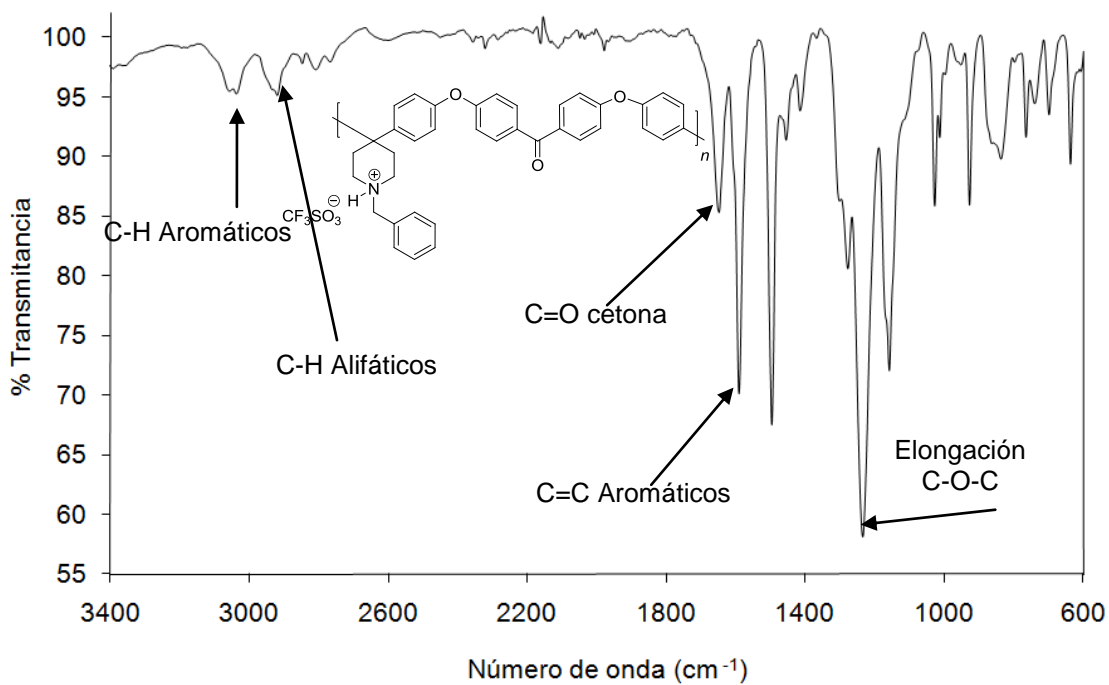




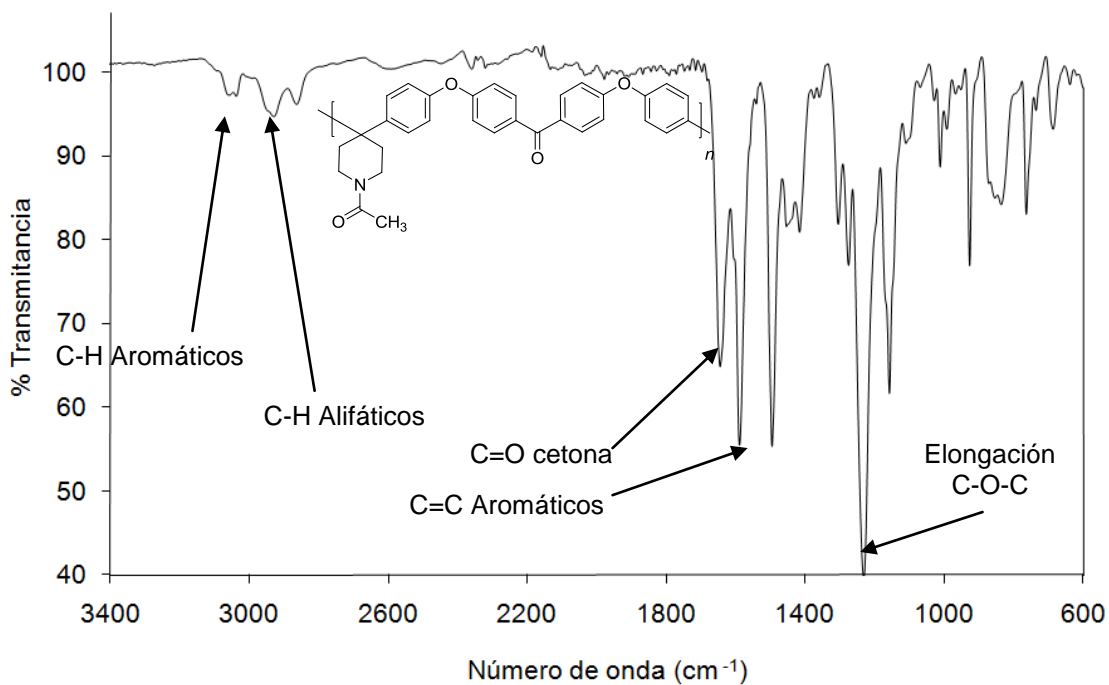
Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1dA**.



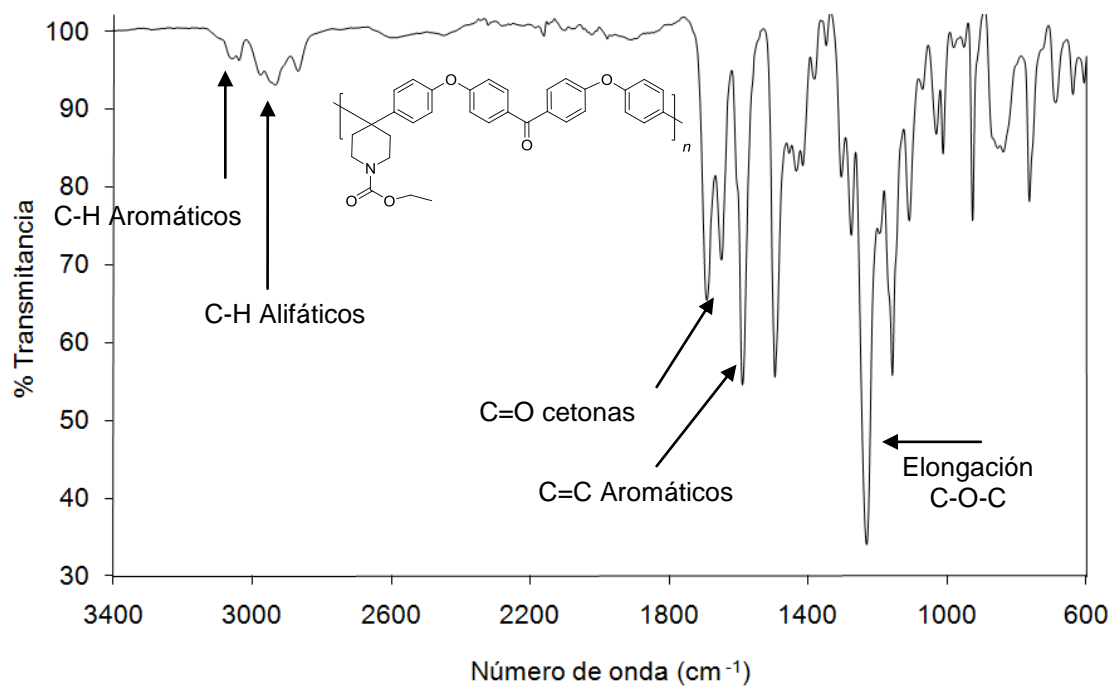
Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1dB**.



Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1dC**.



Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1eC**



Espectro de FT IR (ATR) del polímero **1fC**.

ANEXO 2 Tabla de disolventes comunes de laboratorio.

Disolvente	Acrónimo
Cloroformo	CHCl_3
Diclorometano	CH_2Cl_2
Metanol	MeOH
Etanol	EtOH
Dimetilacetamida	DMAA
Dimetilformamida	DMF
N-Metil-2-pirrolidona	NMP
Acetona	Acetona
Dimetilsulfóxido	DMSO
Tetrahidrofurano	THF

ANEXO 3 Artículo publicado.

COMMUNICATION

www.rsc.org/chemcomm | ChemComm

Use of 4-piperidones in one-pot syntheses of novel, high-molecular-weight linear and virtually 100%-hyperbranched polymers†

Alfredo R. Cruz,^a Mikhail G. Zolotukhin,^{*a} Salvador L. Morales,^a Jorge Cardenas,^c Gerardo Cedillo,^a Serguei Fomine,^a Manuel Salmon^c and Maria P. Carreón-Castro^b

Received (in Cambridge, UK) 7th April 2009, Accepted 19th May 2009

First published as an Advance Article on the web 10th June 2009

DOI: 10.1039/b907042g

4-Piperidone and 4-alkyl piperidones react selectively with aromatic hydrocarbons in a mixture of trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) and CH₂Cl₂ to give linear polymers, while *N*-(2-phenethyl)-piperidone undergoes self-polymerization to yield virtually 100%-hyperbranched polymer.

Piperidones and their derivatives are an important class of heterocyclic compounds which are used widely in organic syntheses, manufacture of chemicals, and pharmaceutical drugs.^{1,2} Numerous reactions of piperidones involving carbonyl and secondary amine reactive centers have been described. However, there are surprisingly few reports concerning the preparation of aryl-substituted piperidines by acid-catalyzed reactions of piperidones with aromatic compounds.³

Recently, it was shown that diaryl piperidines may be prepared in good to excellent yields by the reaction of piperidones with benzene in the presence of trifluoromethanesulfonic acid.^{4,5} We have performed calculations of the TFSA-catalyzed reaction of piperidone with biphenyl and found that the high reactivity of the carbonyl group is due to the inductive effect of a protonated heteroatom rather than through-space electrostatic effects.⁶ Besides, the results obtained also indicated that the Gibbs free activation energy of the first reaction step (carbinol formation) is higher than that of the second (diaryl derivative), which makes this process potentially applicable for the design of long linear structures.

Therefore, it seemed plausible that piperidones would react with aromatic compounds more nucleophilic than benzene in electrophilic aromatic substitution reactions. One may expect that reactions of piperidones with aromatic compounds capable of disubstitution would lead to the highly regioselective polymer-forming polyhydroxyalkylation. One such compound is 4,4'-diphenoxybenzophenone. High nucleophilicity of the terminal phenyl groups and very low reactivity of phenylene fragments adjacent to the carbonyl make 4,4'-diphenoxybenzophenone a very convenient monomer for Friedel-Crafts polymerizations. Indeed, we have found that stirring an equimolar mixture of 4,4'-diphenoxybenzophenone with

4-piperidone monohydrate hydrochloride in a TFSA medium at room temperature for 4.5 h followed by precipitation into an aqueous solution of K₂CO₃, washing successively with water, and drying, affords a linear, soluble, film-forming, high-molecular-weight polymer 2a (Scheme 1, Table 1).

Measurements of inherent viscosity (0.2% solution in NMP, 25 °C) gave a value of 0.24 dL g⁻¹, proton and ¹³C NMR (Bruker Avance 400, operating at 400.13 and 100 MHz for ¹H and ¹³C, respectively) spectra were well-resolved and the aromatic resonances anticipated for diphenoxybenzophenone and side piperidine groups are all evident.

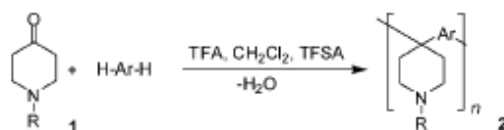
Generally, biphenyl is considered to be a monomer of low reactivity for traditional Friedel-Crafts polymerizations, such as polyacylation or polysulfonations. Despite this, a white, elastic, solid substance was obtained from the polymerization of 1a with biphenyl. The product obtained was insoluble in common organic solvents; however, the quaternization of 2aB by methyl iodide in NMP medium at room temperature gave a solution, which indicated formation of a linear polymer.

Polymer 2aB is readily alkylated with *tert*-butyl bromoacetate in NMP with K₂CO₃ as base at room temperature for 24 h. One can predict that polymer 2aB would also react with other alkylating reagents.

N-Alkyl piperidones 1b and 1c smoothly reacted with biphenyl and terphenyl to yield soluble, high-molecular-weight polymers. The ¹H NMR spectra revealed highly selective *para* substitution in the main chain.

Piperidones 1d and 1e also reacted with aromatic compounds to give polymers. However, the viscosity of the polymers was not very high. It is very likely that acylation of amino groups leads to the reduction of the nitrogen basicity. It is well known that the oxygen atom, not the nitrogen atom, is the first protonation site in amides; therefore, activation (and reactivity) of carbonyl groups decreases for acylated monomers.

Surprisingly, reaction of 1f with aromatic hydrocarbons also gave a linear polymer. This monomer contains a phenyl group, which can potentially react with the piperidone carbonyl group in the presence of superacids. One can expect that the increase of aliphatic spacer length between



Scheme 1 Reactions of piperidones with aromatic hydrocarbons.

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., México.

E-mail: zolotukhin@im.unam.mx

^b Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., México

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., México

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details and characterization spectra. See DOI: 10.1039/b907042g

Table 1 Polymer-forming reactions of piperidones

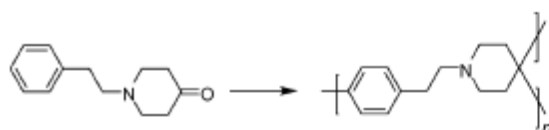
Entry	Piperidone	Hydrocarbon ^a	Polymer ^c	$\eta_{inh}/dl\ g^{-1d}$	$T_g/^\circ C$
1	1a (R = H/HCl)	A (PhOPC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ OPh)	2aA	0.24	187
2	1a (R = H/HCl)	B (Ph-Ph)	2aB	Insol.	Nd
3	1b (R = CH ₃)	B (Ph-Ph)	2bB	0.65	167
4	1c (R = CH ₂ CH ₂ CH ₃)	C (Ph-C ₆ H ₄ -Ph) ^b	2cB	0.65	Nd
5	1d (R = COCH ₃)	A (PhOPC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ OPh)	2dA	0.08	146
6	1e (R = COOCH ₂ CH ₃)	A (PhOPC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ OPh)	2eA	0.07	111
7	1f (R = CH ₂ Ph)	A (PhOPC ₆ H ₄ COC ₆ H ₄ OPh)	2fA	0.21	178
8	1g (R = CH ₂ CH ₂ Ph)	—	2g	0.58	140

^a A = 4,4'-Diphenoxybenzophenone. ^b C = *p*-terphenyl. ^c Polymer yield exceeds 95%. ^d NMP, 25 °C. *Conditions:* Entry 1: 1a, A (2.6 mmol), TFSA (2.5 ml), TFA (0.2 ml), 4.5 h. Entry 2: 1a, B (6.87 mmol), TFSA (5 ml), TFA (0.4 ml), CH₂Cl₂ (1.1 ml), 5 h. Entry 3: 1b, B (6.87 mmol), TFSA (5 ml), TFA (0.4 ml), CH₂Cl₂ (1.1 ml), 3 h. Entry 4: 1c, C (2.7 mmol), TFSA (2.5 ml), TFA (0.2 ml), CH₂Cl₂ (1.4 ml), 7 h. Entry 5: 1d, A (2.97 mmol), TFSA (2.5 ml), TFA (0.2 ml), 7 h. Entry 6: 1e, A (2.73 mmol), TFSA (2.5 ml), TFA (0.2 ml), 7 h. Entry 7: 1f, A (2.16 mmol), TFSA (2.5 ml), TFA (0.2 ml), 6 h. Entry 8: 1g (1.35 mmol), TFSA (1.8 ml), TFA (0.2 ml), 41 h.

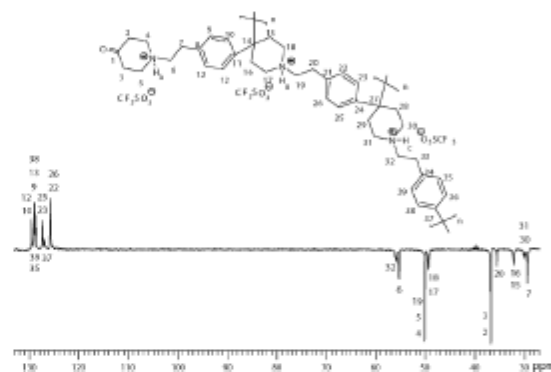
the nitrogen atom and the phenyl group would decrease the electron-withdrawing effect of the protonated amino group, which would thereby make the phenyl group more nucleophilic in electrophilic aromatic substitution reactions. If so, a monomer such as *N*-(2-phenethyl)piperidone (which is, in fact, an AB₂ type monomer) should be capable of self-polymerization to give hyperbranched polymers. Hyperbranched polymers are a relatively new class of macromolecules which have gained significant attention from both academia and industry due to their unique chemical and physical properties as well as their potential applications in coatings, additives, drug and gene delivery, macromolecular building blocks, nanotechnology, and supramolecular science.⁷⁻⁹

Taking into account recent reports on the preparation of 100%-hyperbranched polymers from superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions,¹⁰⁻¹⁵ a hyperbranched polymer with perfect branching should be expected from self-polymerization of *N*-(2-phenethyl)piperidone (Scheme 2). Exploratory reactions were carried out treating 1g with various quantities of TFSA at room temperature. We have found that stirring of 1g in a TFSA medium at room temperature for 41 h followed by the precipitation into Na₂CO₃ aqueous solution, washing, and drying gave a white fibrous powder. The product thus obtained was completely soluble in NMP, DMF and DMSO. The precipitation of the reaction solution into water gave a polymer containing amine-triflate complexes in 93% yield. This product, after drying in air, was soluble in methanol. The high solubility of polymer 2g allowed us to perform reliable spectral studies to delineate its structure.

2D NMR and the ¹³C NMR spectroscopy with DEPT 135 allowing for differentiation between C, CH, and CH₂ groups turned out to be most informative methods to reveal the characteristic signals from dendritic units, dendritic units adjacent to terminal units, and terminal units themselves (Fig. 1).



Scheme 2 Synthesis of hyperbranched polymer 2g.

Fig. 1 ¹³C NMR spectrum with DEPT 135 of polymer 2g (solution of amine-triflate complex in DMSO-*d*₆).

The resulting hyperbranched polymer was found to contain no linear units. It is noteworthy that only half of the carbonyl groups react with the aromatic rings; the rest of the groups present are located at the terminal units. The presence of the groups was confirmed by ¹³C NMR and FT-IR spectroscopy. Molecular weights M_w and M_n were found to be 67719 and 54490, respectively (SEC-MALS). Although the terminal units are not necessarily located at the periphery of the molecule, the feature of the degree of the branching of 100% could facilitate a more selective functionalization of the periphery. Indeed, 2g reacted with hydroxylamine quantitatively to give the corresponding oxime. No carbonyl group signals were detected in the IR spectrum of the product. This modification increased the T_g of the polymer from 140 to 190 °C, which is in line with the existing concept of the strong effect of the nature of terminal functional groups of hyperbranched polymers on their thermal behavior.

It is well known that progress in the area of hyperbranched polymers depends on such factors as new synthesis strategies and approaches allowing for synthesis simplification and better structural control. In this respect, self-polymerization of commercially available *N*-phenethyl piperidones presents a promising challenge.

We have demonstrated a novel and facile one-pot procedure for the syntheses of linear, high-molecular-weight aromatic

polymers with side *N*-H, *N*-alkyl- and *N*-alkylaryl piperidines via superacid-catalyzed reactions of piperidones with non-activated aromatic hydrocarbons. Although the superacid-catalyzed reactions of piperidones were carried out with only a few hydrocarbons, it is evident that a large variety of aromatics can react with piperidones to give polymers. Besides, piperidones also can be used as coupling agents for different aromatic blocks.

Homopolymerization of *N*-(2-phenethyl)piperidone gave rise to a virtually 100%-hyperbranched polymer with a high T_g . This polymer allows easy and extensive functionalization at the periphery which opens up a number of possibilities, their mechanical and physical properties, and to gain insight into structure–property correlations. It is to be noted that we used commercially available monomer in contrast to tediously synthesized monomers in so far reported hyperbranched syntheses via superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation.^{10–15}

Low-cost and well-defined hyperbranched polymers synthesized with multifunctional terminal groups can offer their interior or peripheral functional groups to covalently fix bioobjects or, depending on their core–shell architecture, to sequester guest molecules.

Novel, highly branched polymeric materials with hybrid architectures (e.g., linear-hyperbranched) might be obtained by combinations of syntheses of linear and hyperbranched piperidone based polymers. Cheaper, commercially available monomers and the promising properties of polymers that might be obtained from them would stimulate interest in that field.

The authors acknowledge the financial support from CONACYT through Grants CONACYT 60942 and 59935, and support from DGAPA (PAPIIT) IN 111908. Thanks are due to E. Fregoso-Israel, M. A. Canseco and Nieves Zavala for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The editorial assistance and help of Dr E. S. Wilks is appreciated.

Notes and references

- 1 *The Alkaloïds*, ed. A. Brossi, Academic Press, New York, 1987, vol. 31, ch. 6, pp. 193–315.
- 2 M. Rubiralta, E. Giralt and A. Diez, *Piperidine*, Elsevier, New York, 1991.
- 3 H. Schaefer, G. Hackmack, K. Eistetter, U. Krueger, H. G. Menge and J. Klossa, *Arzneim.-Forsch.*, 1984, **34**, 233.
- 4 D. A. Klumpp, M. Garza, A. Jones and S. Mendoza, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 6702.
- 5 D. A. Klumpp, *Recent Res. Dev. Org. Chem.*, 2001, **5**, 194.
- 6 A. L. Lira, M. G. Zolotukhin, L. Fomina and S. Fomine, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 13606.
- 7 C. Gao and D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 183.
- 8 C. R. Yates and W. Hayes, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 1257.
- 9 B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 2679.
- 10 M. Smet, E. H. Schacht and W. Dehaen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4547.
- 11 M. Smet, Y. Fu, X. Zhang, E. H. Schacht and W. Dehaen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 1458.
- 12 Y. Fu, C. V. Oosterwijk, A. Vandendriessche, A. Kowalczyk-Bleja, X. Zhang, A. Dworak, W. Dehaen and M. Smet, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2388.
- 13 Y. Fu, A. Vandendriessche, W. Dehaen and M. Smet, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5183.
- 14 W. Sinananwanich, T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, 2009, **42**, 994.
- 15 A. Kowalczyk, A. Vandendriessche, B. Trzebińska, B. Mendrek, U. Szeluga, G. Cholewinski, M. Smet, A. Dworak and W. Dehaen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, **47**, 1120.