



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**NUEVOS POLÍMEROS Y CO-POLÍMEROS FLUORADOS OBTENIDOS
MEDIANTE POLICONDENSACIÓN NO ESTEQUIOMÉTRICA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. LILIAN IRAÍS OLVERA GARZA

TUTOR: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dra. SOFIA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

Dra. PATRICIA GUADARRAMA ACOSTA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2015



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.

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio E-009 del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Departamento de Polímeros.

Publicaciones Internacionales:

- “Novel High Molecular Weight Aromatic Fluorinated Polymers from One-Pot, Metal-Free Step Polymerizations”. L. I. Olvera M. Guzmán-Gutiérrez M. Zolotukhin S. Fomine R. Ardenas, F. A. Ruiz-Treviño, D. Villers, T. A. Ezquerra, and E. Prokhorov. *Macromolecules* **2013**, 46, 7245
- “Reactions of ketones with aromatics in acid media. The effect of trifluoromethyl groups and the acidity media. A theoretical study”. U. Castillo M. Zolotukhin L. Fomina, D. Romero Nieto, L. I. Olvera & S. Fomine. *J Mol Model* **2012**, 19,793
- “Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis”. López, O. Hernandez-Cruz, L. I. Olvera, M.G. Zolotukhin, S. Fomine. *J Mol Model*. **2014**; 20, 2474
- “Linear Single-Strand Heteroaromatic Polymers from Superacid Catalyzed Step-growth Polymerization of Ketones with Bisphenols”. L. I. Olvera M. Zolotukhin O. Hernandez-Cruz S. Fomine R. Ardenas, R. Gaviño and F. A. Ruiz-Treviño. *ACS Macro Lett*. **2015**, 4, 492

El presente trabajo se presentó en los siguientes congresos internacionales:

“Synthesis and characterization of new fluorinated polymers and copolymers with multiring aromatic hydrocarbons”. Lilian I. Olvera, María T. Guzmán-Gutiérrez, Mikhail G. Zolotukhin, Damaris Cabrero. **SILQCOM-POLYMAT 2013 del 13 al 17 de Octubre, Huatulco México.**

“Novel fluorinated polymers with xanthene units in the main chain” Lilian I. Olvera, Mikhail Zolotukhin, Jorge Balmaseda, Damaris Cabrero. **XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2014 del 17 – 21 Agosto, Cancún México. Obteniendo el Segundo lugar modalidad póster.**

“Nuevos polímeros y co-polímeros fluorados obtenidos mediante policondensación no estequiométrica” Lilian I. Olvera, Mikhail Zolotukhin. **QumiUNAM 2015 del 22 al 24 de abril, UNAM México D. F. Obteniendo el primer lugar modalidad póster.**

“Novel High Molecular Weight Aromatic Fluorinated Polymers from One-Pot, Metal-Free Step Polymerization” Lilian I. Olvera, Mikhail Zolotukhin. **EUROPEAN POLYMER CONGRESS 2015 del 21 al 26 de junio, Dresden, Alemania.**

Agradecimientos

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por todo su tiempo, apoyo, guía, amistad y experiencia brindada durante la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de doctorado (becario 223451).

A mi Comité tutor: Dra. Guillermina Burillo y Dra. Patricia Guadarrama por su guía y comentarios a lo largo de este proyecto.

Al jurado: Dr. Roberto Olayo González, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Emilio Bucio Carrillo y la Dra. Patricia Guadarrama Acosta, por el tiempo y las observaciones realizadas en la revisión del presente trabajo.

Al M. en C. Jorge Cárdenas y Dr. Ruben Gaviño del Instituto de Química por la realización de los espectros de RMN, su amistad y ayuda.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por los análisis de RMN, a la QFB Damaris Cabrero por los análisis térmicos DSC y TGA y al M. en C. Salvador López Morales por la determinación de pesos moleculares mediante GPC-MALS

Al grupo de investigación del Dr. Alberto Ruiz Treviño de la Universidad Iberoamericana por su colaboración en los estudios de permeabilidad y selectividad de gases.

A la UNAM, al IIM y al posgrado en Ciencias Químicas por abrirme sus puertas para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

A toda mi familia y amigos por su apoyo incondicional

Resumen

Se sintetizó una serie novedosa de polímeros y copolímeros de alto peso molecular, en un solo paso, sin catalizadores metálicos, mediante la policondensación en medio superácido de trifluorometilalquil cetonas (1,1,1-trifluoroacetona, 1,1,1-trifluoro-2-butanona y hexafluoroacetona), trifluorometilaril cetonas (2,2,2-trifluoroacetofenona, 2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona, octafluoroacetofenona, 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona, 9-trifluoroacetilantraceno) con compuestos aromáticos desactivados (bifenilo, *p*-terfenilo y *p*-cuaterfenilo), compuestos aromáticos reactivos (fluoreno, N-etilcarbazol y binaftol) y compuestos aromáticos con grupos funcionales (4,4'-dihidroxibifenilo, bisfenol AF y xantenos 9-H-sustituidos). Las policondensaciones con bisfenoles proporcionan polímeros heteroaromáticos con unidades de 9H-xanteno en la cadena principal. La reacción de sustitución electrofílica aromática de cetonas con fragmentos fenólicos ocurre exclusivamente en la posición *orto* del grupo hidroxilo del fenol seguida de una reacción de clicodeshidratación muy eficiente para dar como resultado el polímero 9H-xanteno-2,7-diyl sustituido correspondiente. La síntesis de polímeros se llevó a cabo mediante policondensación estequiométrica y no estequiométrica, a temperatura ambiente en ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) y en una mezcla de TFSA con diclorometano y nitrobenceno. Se logró la obtención de polímeros hiperramificados, lineales y con diferentes arquitecturas (semiescalera y escalera). La mayoría de los polímeros y copolímeros obtenidos son solubles en disolventes orgánicos típicos y es posible la formación de películas flexibles, transparentes y resistentes.

Los estudios de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F revelan alta regioselectividad con únicamente, sustitución *para* del fragmento fenilo en la cadena principal. Todos los polímeros y copolímeros sintetizados presentan alta estabilidad térmica ya que sus temperaturas de descomposición y Tg se encuentran por arriba de 400 y 215°C respectivamente.

Se logró, por primera vez, la incorporación de *p*-cuaterfenilo en una cadena polimérica mediante policondensación en medio superácido, observando que estos polímeros presentan superficie porosa haciéndolos buenos candidatos para aplicaciones como materiales adsorbentes y en almacenamiento de gases.

Los polímeros y copolímeros obtenidos poseen propiedades muy prometedoras para su aplicación en el ámbito de membranas. La combinación permeabilidad selectividad ($P(i)$ vs α_i) obtenida, de al menos 15 polímeros, es mucho más atractiva que las membranas comerciales de poliimidas o policarbonatos. La membrana del polímero tipo escalera supera, por mucho, las propiedades de las membranas comerciales ya que para el par de gases O_2/N_2 la selectividad se encuentra por arriba del segundo Upper bound.

Abstract

A novel series of high molecular weight polymers and copolymers were synthesized by one-pot, metal free superacid-catalyzed polycondensation of trifluoromethylalkyl ketones (1,1,1-trifluoroacetone, 1,1,1-trifluoro-2-butanone and hexafluoroacetone), trifluoromethylaryl ketones (2,2,2-trifluoroacetophenone, 2,2,2,4-tetrafluoroacetophenone, octafluoroacetophenone, 6-trifluoroacetyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene 4'-phenoxy-2,2,2-trifluoroacetophenone and 9-trifluoroacetylanthracene) with the linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons (biphenyl, *p*-terphenyl and *p*-quaterphenyl), activated aromatic hydrocarbons (fluorene, N-ethylcarbazole and binaphthol) and bisphenols (4,4'-biphenol, bisphenol AF and substituted 9H-xanthene-3,6-diol). The polycondensations with bisphenols produce single-strand heteroaromatic polymers and copolymers containing 9H-xanthene moieties in the backbone. The electrophilic aromatic substitution reactions of ketones with phenol fragments occur exclusively in *ortho*-positions to the hydroxy phenol group and followed by highly efficient cyclodehydration reaction of hydroxyl-containing intermediates to give corresponding substituted 9H-xanthene-2,7-diyl polymers. The polymer syntheses were performed as stoichiometric and non-stoichiometric polycondensations, at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H, TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride and nitrobenzene. Hyperbranched, linear, semiladder and ladder type polymers have been successfully obtained. Most of the polymers were soluble in common organic solvents and flexible transparent films could be cast from the solutions.

¹H, ¹³C y ¹⁹F NMR spectrometry revealed high regioselectivity with *para*-substitution in the phenylene fragments of the main chain. The polymers and copolymers synthesized also possess high thermostability, their T_g and decompositions temperatures exceed 215 and 400°C, respectively.

The incorporation of *p*-quaterphenyl was first achieved in a polymer chain by polycondensation in superacid medium, noting that these polymers have porous surface making them, good candidates for applications as adsorbents and gas storage.

The polymers obtained posses promising membrane properties. The combination of permeability and selectivity measured for 15 polymers are better than that of present commercial membranes of poliimides or polycarbonate. The membrane parameters of ladder polymer fall above the second upper bound line.

Índice

1 Introducción.....	11
2 Generalidades.....	13
2.1 Polímeros.....	13
2.2 Fluoropolímeros.....	14
2.2.1 Síntesis de poliimidas.....	16
2.2.2 Síntesis de poliéteres y poliétercetonas.....	17
2.3 Reacción de Polihidroxialquilación superelectrofílica.....	18
2.4 Efecto no estequiométrico.....	20
2.5 Estrategia experimental.....	21
2.5.1 Esquema de reacción.....	21
2.5.2 Justificación para la elección de monómeros- compuestos.. carbonílicos	22
2.5.3 Justificación para la elección de monómeros- compuestos.. aromáticos	23
2.5.4 Diseño de polímeros con posible aplicación en tecnología... de membranas	24
2.6 Objetivos.....	25
2.6.1 Objetivo General.....	25
2.6.2 Objetivos particulares.....	22
3 Desarrollo Experimental.....	26
3.1 Purificación de monómeros.....	26
3.2 Síntesis de Polímeros no lineales.....	28
3.2.1 Síntesis de cetonas fluoradas (monómeros).....	28
3.2.2 Policondensación 6-trifluoroacetyl-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.....	29
3.2.3 Policondensación de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona....	29
3.2.4 Síntesis de polímeros fluorados con sustituyentes laterales. de gran volumen	30
3.2.4.1 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con..... <i>p</i> -terfenilo	30
3.2.4.2 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con..... fluoreno	30
3.2.4.3 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con..... N-etilcarbazol	30
3.3 Síntesis de polímeros lineales.....	31
3.3.1 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en..... 2,2,2-trifluoroacetofenona y diferentes compuestos aromáticos	31

3.3.1.1 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con..... bifenilo	31
3.3.1.2 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con..... <i>p</i> -terfenilo	31
3.3.1.3 Síntesis de copolímeros basados en..... 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo, <i>p</i> -terfenilo	31
3.3.2 Síntesis de polímeros con diferentes cetonas fluoradas y... <i>p</i> -cuaterfenilo	32
3.3.2.1 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con..... <i>p</i> -cuaterfenilo	32
3.3.2.2 Policondensación de 1,1,1-trifluoro-2-butanona con..... <i>p</i> -cuaterfenilo	32
3.3.2.3 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con..... <i>p</i> -cuaterfenilo	32
3.3.3 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2- trifluoroacetofenona y bifenilo, <i>p</i> -cuaterfenilo	33
3.3.4 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-..... trifluoroacetofenona y <i>p</i> -terfenilo, <i>p</i> -cuaterfenilo	33
3.3.5 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en..... 4-acetilpiridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados	33
3.3.5.1 Policondensación de 4-acetilpiridina y <i>p</i> -terfenilo.....	33
3.3.5.2 Síntesis de copolímeros basados en 4-acetilpiridina..... y bifenilo, <i>p</i> -terfenilo	34
3.3.5.3 Síntesis de copolímeros basados en 4-acetilpiridina..... y bifenilo, <i>p</i> -cuaterfenilo, y <i>p</i> -terfenilo, <i>p</i> -caterfenilo	34
3.3.6 Síntesis de copolímeros basados en diferentes cetonas..... fluoradas y <i>p</i> -terfenilo	34
3.3.7 Síntesis de fluoropolímeros basados en diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos reactivos	35
3.3.7.1 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con fluoreno	35
3.3.7.2 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con..... N-etilcarbazol	35
3.3.7.3 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con binaftol...	35
3.3.8 Síntesis de polímeros con diferentes arquitecturas basados en cetonas fluoradas y bifenoles (polímeros semiescalera)	35
3.3.8.1 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y..... 4 4'-dihidroxibifenilo	35
3.3.8.2 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y..... bisfenol AF	36
3.3.8.3 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con..... 4,4'- dihidroxibenzofenona	36
3.3.9 Síntesis de bifenoles cíclicos fluorados.....	36

3.3.10 Síntesis de polímeros basados en diferentes cetonas y.... bifenoles cíclicos (polímeros tipo escalera)	37
3.4 Técnicas de caracterización.....	37
3.4.1 Pruebas de solubilidad.....	37
3.4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H,.. ¹³ C, ¹⁹ F (RMN)	37
3.4.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier..... (FT-IR)	38
3.4.5 Viscosidad inherente.....	38
3.4.6 Determinación de Pesos Moleculares.....	38
3.4.7 Análisis termogravimétrico.....	39
3.4.8 Calorimetría diferencial de barrido.....	39
3.4.9 Formación de membranas.....	39
3.4.10 Determinación de densidad.....	39
3.4.11 Medidas de Fracción de Volumen Libre (FFV).....	40
3.4.12 Medición de las propiedades de transporte.....	40
4 Resultados y Discusión.....	41
4.1 Síntesis y caracterización de polímeros no lineales.....	41
4.1.1 Síntesis de monómeros.....	41
4.1.2 Policondensación 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	42
4.1.3 Policondensación de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona	47
4.1.4 Síntesis de polímeros fluorados con sustituyentes laterales de gran volumen	48
4.2 Síntesis y caracterización de polímeros lineales.....	51
4.2.1 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en 2,2,2-..... trifluoroacetofenona y diferentes compuestos aromáticos	51
4.2.2 Síntesis de polímeros basados en diferentes cetonas..... fluoradas y <i>p</i> -cuaterfenilo	58
4.2.3 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-..... trifluoroacetofenona y bifenilo, <i>p</i> -cuaterfenilo	61
4.2.4 Síntesis de copolímeros con 2,2,2-trifluoroacetofenona y.... <i>p</i> -terfenilo, <i>p</i> -cuaterfenilo	63
4.2.5 Síntesis de polímeros y copolímeros con 4-acetilpiridina y... diferentes compuestos aromáticos desactivados	65
4.2.5.1 Copolímeros con 4-acetilpiridina y bifenilo/terfenilo.....	68
4.2.5.2 Copolímeros con 4-acetilpiridina y bifenilo/ <i>p</i> -cuaterfenilo	69
4.2.5.3 Copolímeros con 4-acetilpiridina y <i>p</i> -terfenilo/..... <i>p</i> -cuaterfenilo	70
4.2.6 Modificación de polímeros.....	71

4.2.7 Síntesis de copolímeros con diferentes cetonas fluoradas y <i>p</i> -terfenilo	73
4.2.8 Síntesis de fluoropolímeros con diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos reactivos.	76
4.2.9 Aspectos mecanísticos de la reacción de..... polihidroalquilación que involucran trifluorometilarilcetonas	80
4.3 Síntesis de polímeros con diferentes arquitecturas.....	83
4.3.1 Síntesis de polímeros con diferentes cetonas (fluorocetonas e..... isatina) y bifenoles (polímeros semiescalera)	83
4.3.1.1 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y..... 4 4'-dihidroxibifenilo	84
4.3.1.2 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y bisfenol AF	97
4.3.2 Síntesis de polímeros tipo escalera mediante reacción directa de cetonas con resorcinol.....	102
4.3.3 Síntesis de bifenoles fluorados cíclicos.....	104
4.3.4 Síntesis de polímeros tipo escalera.....	110
4.4 Propiedades de los polímeros.....	119
4.4.1 Solubilidad.....	119
4.4.2 Propiedades térmicas.....	123
4.4.3 Determinación de pesos moleculares.....	128
4.5 Aplicaciones.....	130
4.5.1 Materiales adsorbentes.....	130
4.5.1.1 Parámetros Conformacionales.....	130
4.5.2 Aplicación en tecnología de membranas.....	135
5 Conclusiones.....	141
Referencias.....	143
Anexo 1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	146
Anexo 2 Análisis de Infrarrojo por transformada de Fourier.....	156
Anexo 3 Propiedades térmicas.....	163
Publicaciones.....	176

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad los polímeros o macromoléculas se manifiestan en casi todos los aspectos de nuestra vida diaria. La continua demanda de materiales poliméricos con una combinación única de propiedades térmicas y químicas ha generado un crecimiento en la investigación para proporcionar materiales poliméricos con propiedades excepcionales. Cada propiedad desarrollada para cada material, abre las puertas para nuevas aplicaciones, tecnologías e innovaciones que pueden incrementar la eficiencia y calidad de vida del usuario final.¹ En las últimas décadas se han desarrollado materiales que cumplen con los requerimientos que la sociedad moderna demanda. Estos materiales han ido evolucionando de acuerdo a las nuevas aplicaciones que se les confieren debido a las propiedades (térmicas, químicas y eléctricas) observadas o al incremento de dichas propiedades. Por lo anterior, la investigación en este rubro se mantiene a la vanguardia.

Los fluoropolímeros son una clase de polímeros definidos por la presencia de carbono y flúor, que exhiben propiedades químicas y mecánicas únicas. La incorporación de átomos de flúor o grupos con átomos de flúor en las cadenas del polímero, permite la obtención de polímeros con mayor transparencia, más solubles y con mayor estabilidad térmica en comparación con sus análogos hidrocarbonados. Por mencionar algunas características, los fluoropolímeros presentan un coeficiente de fricción menor que la mayoría de los materiales sólidos y su resistencia química y estabilidad termo mecánica son mejores que otros materiales poliméricos. Además de lo anterior, presentan baja adhesión, bajo índice de refracción, son repelentes al agua y aceite y son buenos aislantes eléctricos.^{2,3}

Durante las últimas décadas se ha estudiado la ruta de síntesis de diferentes clases de polímeros que contengan en su estructura átomos de flúor.⁴ Sin embargo, para la síntesis de estos polímeros fluorados es necesario sintetizar también los monómeros, lo cual resulta muy complejo debido al tipo de reacciones que se necesitan realizar. Estas reacciones involucran el uso de multietapas, con intermediarios y catalizadores difíciles de eliminar, originando mayores costos y bajos rendimientos.

Por tanto se busca sintetizar polímeros fluorados aromáticos lineales, empleando nuevas reacciones de síntesis que permitan obtener materiales con potencial uso en aplicaciones industriales. El desarrollo de nuevas reacciones de formación de polímeros sigue siendo un reto prometedor en la química de polímeros, en la cual se tienen dos direcciones: la primera es obtener nuevas reacciones de los grupos funcionales y la segunda comprende el aumento del potencial sintético de reacciones ya conocidas empleando nuevos catalizadores y/o monómeros.

La reacción de condensación de anillos aromáticos con cetonas catalizada por ácidos (hidroxialquilación), es ampliamente usada en síntesis orgánica y tiene aplicaciones importantes a nivel industrial. Ésta es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel-Crafts que procede a través de intermediarios electrofílicos y es catalizada por ácidos de Lewis.

En esta área de la química ha existido un notable avance debido a la extensiva investigación desarrollada por el Dr. G. A. Olah, y su formulación del concepto de superelectrofilicidad, con lo cual explica la gran reactividad de intermediarios en reacciones de sustitución electrofílica vía formación de superelectrofilos.

Investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales, recientemente han desarrollado reacciones de formación de polímeros con monómeros que contienen al menos un grupo carbonilo con hidrocarburos aromáticos a través de una polihidroxialquilación catalizada por superácidos.^{5,6}

Si a la química del grupo carbonilo se introduce ahora el concepto de superelectrofilicidad o catálisis superácida, para la condensación de compuestos carbonílicos con anillos aromáticos (tanto activados como desactivados), se tiene entonces una nueva y muy prometedora área de investigación en química de polímeros.

Recientemente, se mostró por primera vez que la polihidroxialquilación de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona puede llevarse a cabo mediante policondensación no estequiométrica (NSTR).⁷ *Este efecto permite obtener **polímeros de alto peso molecular en poco tiempo usando monómeros de baja reactividad**. Esto es de crucial importancia para cetonas fluoradas y perfluoradas, que poseen relativamente baja reactividad en reacciones de sustitución electrofílica.*

*En el presente proyecto se desarrolló la metodología científica para lograr la **síntesis de fluoropolímeros mediante polihidroxialquilación catalizada por superácidos, permitiendo la formación de polímeros con alto contenido de grupos aromáticos sin la presencia de grupos flexibles (éteres) en la cadena principal**. Lo anterior provee de características únicas a este tipo de polímeros como son: *altas temperaturas de descomposición, altos valores de T_g y solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, permitiendo así su procesabilidad*. Los valores de peso molecular obtenidos mediante la utilización del efecto no estequiométrico, permitirá obtener membranas flexibles y resistentes, que de acuerdo a las propiedades observadas, serán excelentes candidatos para ser empleados en nuevas tecnologías.*

Capítulo 2

Generalidades

2.1 Polímeros

Un polímero es un material cuyas moléculas están constituidas por la repetición de pequeñas unidades simples llamadas monómeros. En algunos casos la repetición de la cadena es lineal, en otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas, formando retículos tridimensionales.

La longitud de la cadena del polímero viene especificada por el número de unidades que se repiten, y a esto se le llama grado de polimerización (n). El peso molecular (M) del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Según la técnica usada, el peso molecular M adquiere un subíndice distinto. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, cauchos o fibras tienen pesos moleculares entre los 10000 y 1000000 daltons.

Las características básicas de los polímeros son la distribución de pesos moleculares, la temperatura de transición vítrea T_g y el punto de fusión T_m .

Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las fuerzas que se encuentran en la naturaleza se clasifican habitualmente en fuerzas primarias (interacciones mayores a 50 kcal/mol); y fuerzas secundarias (interacciones inferiores a 10 kcal/mol), entre las fuerzas primarias se encuentran las uniones iónicas covalentes y metálicas.

El alto peso molecular de los polímeros permite que las fuerzas secundarias crezcan lo suficiente para impartir a la sustancia excelente resistencia a la tensión y buenas propiedades mecánicas.⁸

Debido a la flexibilidad en la síntesis de polímeros, prácticamente se pueden sintetizar una variedad infinita de materiales con diferentes estructuras y propiedades.

2.2 Fluoropolímeros⁴

Los polímeros que contienen flúor constituyen una familia de materiales con gran estabilidad térmica y química, elevadas propiedades dieléctricas y coeficientes de fricción excepcionales, propiedades que les confieren gran interés para aplicaciones industriales y muy especialmente para la utilización como materiales en contra de la corrosión. Su intervalo de aplicación es amplio, incluyendo su uso en membranas para celdas de combustible, membranas para la separación de gases, en revestimientos y contenedores para la manipulación de productos corrosivos, materiales funcionales (para microlitografía, fibras ópticas o polímeros conductores), biomateriales y polímeros termoestables para la industria aeroespacial.⁹

La estabilidad térmica y química de los fluoropolímeros indica que es necesario emplear condiciones extremadamente fuertes (altas temperaturas, presiones o irradiación gamma) para modificar su estructura a nivel molecular. Esto se puede lograr mediante la utilización de energía ionizante (irradiación gamma) y también químicamente. Los factores que determinan las propiedades antes mencionadas en los fluoropolímeros, son los enlaces de carácter fuerte entre los átomos de carbono y flúor (energía de disociación de enlace C-F de hasta 130 kcal/mol)¹⁰.

La industria de los fluoropolímeros debe su inicio a un accidente en los laboratorios Dupont Jackson en 1938. Roy Plunckett estaba tratando de preparar nuevos gases refrigerantes de tetrafluoretileno (TFE). Sin embargo, una mañana cuando la válvula del tanque de TFE (casi llena) fue abierta, no salió gas, por tanto cortó el cilindro y encontró la primera muestra de politetrafluoroetileno (PTFE). Inicialmente no se conocían las aplicaciones de este nuevo material, sin embargo, el proyecto Manhattan en la segunda guerra mundial requirió un material altamente resistente a corrosivos. El PTFE cubriría esta necesidad permitiendo el desarrollo de nuevos métodos de producción y procesamiento para el nuevo fluoroplástico. En 1946, el PTFE fue introducido al mercado con el nombre de teflón. Desde entonces otros fluoropolímeros han sido sintetizados y comercializados.

Para la síntesis de estas macromoléculas, comúnmente se utilizan dos rutas. Primero, los fluoropolímeros pueden ser obtenidos mediante la polimerización de monómeros que contienen flúor. Segundo, pueden ser obtenidos mediante la modificación del polímero introduciendo átomos de flúor o unidades que lo contengan.

Los monómeros comerciales para la producción y obtención de fluoropolímeros se muestran en la Tabla 2.1

Estos pueden combinarse para la obtención de homopolímeros y copolímeros.

Los productos obtenidos pueden ser desde resinas rígidas hasta elastómeros con propiedades térmicas y químicas únicas que no se encuentran en ningún otro material polimérico.

Tabla 2.1. Monómeros utilizados en fluoropolímeros comerciales.

Monómeros utilizados en Fluoropolímeros comerciales	
Compuesto	Formula
Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Tetrafluoretileno	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Clorotrifluoroetileno	$\text{CF}_2=\text{CClF}$
Fluorovinilideno	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
Fluorovinilo	$\text{CFH}=\text{CH}_2$
Propeno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
Hexafluoropropeno	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$
Perfluorometilvinil éter	$\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$
Perfluoropropilvinil éter	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

En las últimas dos décadas se han sintetizado muchos fluoropolímeros especiales como fluorosiliconas, poliuretanos fluorados, termoplásticos elastoméricos fluorados y una segunda generación de polímeros y copolímeros basados en politetrafluoroetileno.

La producción mundial anual está estimada en 203,300 toneladas, con una demanda en 2006 de 180,000 toneladas. En general el crecimiento de la demanda mundial en los últimos 5 años creció alrededor de un 5%.

El procesamiento de este tipo de materiales sigue presentando dificultades debido a que muchos de ellos son insolubles, otros no pueden fundirse o sus puntos de fusión son muy altos.

Adicionalmente, el costo de éstos es muy alto y, aunque sus propiedades a altas temperaturas se conservan, esto no es así a bajas temperaturas porque su T_g o cristalinidad son altas comparados frente a los silicones por ejemplo.¹¹

Existen dos maneras diferentes, utilizadas comúnmente, para lograr la fluoración de polímeros. La primera es la reacción directa sólido-gas del polímero con flúor gaseoso. Sin embargo, la alta reactividad del F_2 puede limitar esta técnica cuando el polímero a tratar contiene enlaces lábiles, siendo muy probable que ocurra una degradación. La fluoración directa muchas veces requiere condiciones especiales como una dilución con N_2 o He y llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas.

No obstante lo anterior, se han logrado obtener fluoropolímeros utilizando la fluoración directa con F_2 . Muchos de los polímeros comerciales son fluorados por esta técnica: polietileno, poliestireno, polipropileno, polietilentereftalato, etc.

Una forma alternativa es utilizando agentes fluorados debido a que la descomposición térmica de estos compuestos, producen el radical flúor y/o moléculas de F_2 , lo cual hace posible la liberación controlada de F_2 . Algunos ejemplos de agentes fluorados utilizados son: NF_3 , SiF_4 , BF_3 , SF_6 .¹²

Otra forma para la obtención de fluoropolímeros es por medio de policondensación. A partir de este tipo de reacciones se pueden obtener fluoropolímeros alifáticos, alifático-aromáticos y fluoropolímeros aromáticos.¹³

A continuación se presenta una visión general de algunas estructuras básicas de fluoropolímeros aromáticos que ya han sido desarrollados y se encuentran comercialmente disponibles.

2.2.1 Síntesis de poliimidas

Las poliimidas son, probablemente, los polímeros térmicamente estables más desarrollados. La introducción de flúor, o unidades que lo contengan, incrementan sus propiedades térmicas. Usualmente esta síntesis se lleva a cabo con dianhídridos aromáticos y diaminas aromáticas; uno de estos compuestos contiene a los grupos fluorados, en específico al grupo 6F (hexafluoroisopropilideno). El procedimiento más simple para la síntesis de poliimidas fluoradas consiste en la condensación de 6FDA (hexafluoroisopropilideno anhídrido diftálico) con diferentes diaminas. Figura 2.1

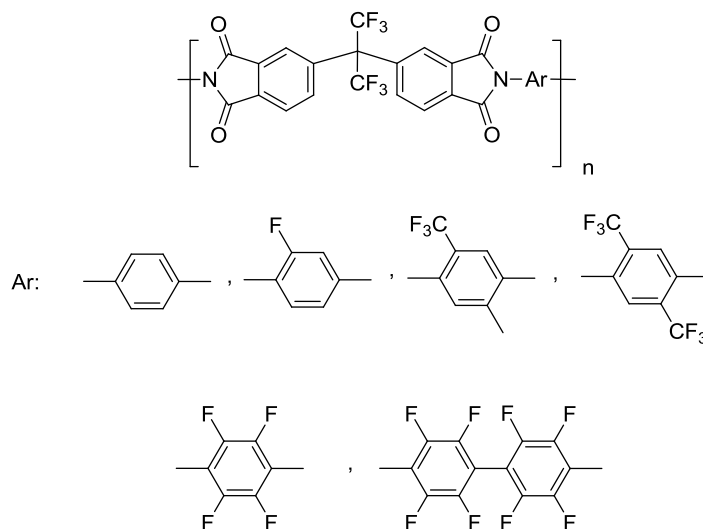


Figura 2.1. Poliimidas aromáticas con sustituyentes de flúor en anillos bencénicos.

Estos polímeros presentan altas temperaturas de transición vítrea (350°C) y una descomposición térmica cercana a los 600°C.

2.2.2 Síntesis de poliéteres y poliéter cetonas

Los poliéteres fluorados son sintetizados por sustitución nucleofílica aromática de compuestos aromáticos altamente fluorados (dihalogenoarenos) con bisfenoles. Un ejemplo es la reacción de bisfenol AF con decafluorobifenilo en dimetilacetamida en presencia de carbonato de potasio. Figura 2.2

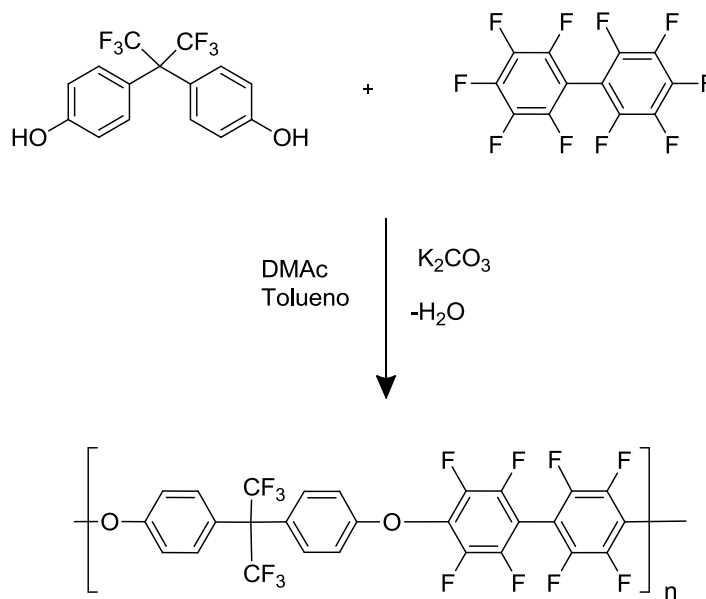


Figura 2.2. Síntesis de poliéter fluorado.

Este polímero posee excelente solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos comunes, alta estabilidad térmica, una constante dieléctrica de 2.17, baja absorción de agua y buenas propiedades mecánicas (módulo de tensión de 221600 psi). Otro tipo de poliéter fluorado que contiene *o*-nitrobenzilo en la cadena principal se caracteriza por presentar una buena solubilidad y tener una muy baja descomposición cuando se le somete a radiación UV, siendo útil como material fotorresistente.¹⁴

Como se puede observar, la incorporación de flúor en la cadena principal de diferentes tipos de polímeros, los provee de grandes ventajas en cuanto a procesabilidad y propiedades. Como se mostró en los ejemplos anteriores, la inclusión de flúor se da principalmente mediante la incorporación del grupo trifluorometil y mediante compuestos fluoroarilados.

*Sin embargo, para la síntesis de este tipo de polímeros fluorados, es necesario sintetizar también los monómeros, lo cual resulta muy complejo debido a la necesidad de una **síntesis con multietapas, intermediarios y catalizadores difíciles de eliminar**, originando altos costos y menores rendimientos.*

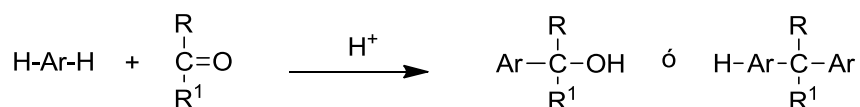
Los altos costos de estos materiales poliméricos limitan su uso a baja escala y en aplicaciones especiales, como en microelectrónica, industria aeroespacial y dispositivos médicos.

Es por ello que se busca sintetizar polímeros fluorados aromáticos utilizando nuevas reacciones de síntesis, que permitan obtener materiales con potencial uso en aplicaciones industriales.

El desarrollo de nuevas reacciones de formación de polímeros sigue siendo un reto prometedor en la química de polímeros, en la cual se tienen dos direcciones: la primera consiste en obtener nuevas reacciones de los grupos funcionales y la segunda comprende el aumento del potencial sintético de reacciones ya conocidas, empleando nuevos catalizadores y/o monómeros.

2.3 Reacción de polihidroalquilación superelectrofílica

La reacción de condensación de anillos aromáticos con cetonas catalizada por ácidos (hidroxialquilación), es ampliamente usada en síntesis orgánica y tiene aplicaciones importantes a nivel industrial. Ésta es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel-Crafts, que procede a través de intermediarios electrofílicos y es catalizada por ácidos de Lewis. Esquema 2.1

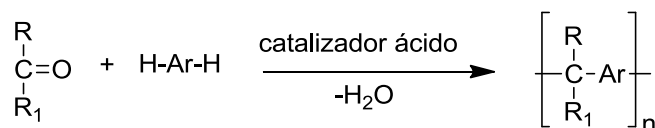


Esquema 2.1. Reacción de hidroxialquilación.

En esta área de la química ha existido un notable avance debido a la extensa investigación desarrollada por el Dr. G. A. Olah, y su formulación del concepto de superelectrofiliidad, con lo que explicó la gran reactividad de intermediarios en reacciones de sustitución electrofílica vía formación de superelectrófilos.¹⁵

Se ha demostrado que una forma efectiva de generar superelectrófilos es usando un medio de reacción altamente ácido o superácido, como el ácido metanosulfónico, los superácidos han sido definidos como ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico concentrado. La aplicación de superácidos como catalizadores, tanto en las reacciones de Friedel-Crafts como en hidroxialquilaciones ha sido muy exitosa.¹⁶

Investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales, recientemente han desarrollado reacciones de formación de polímeros, con monómeros que contienen al menos un grupo carbonilo e hidrocarburos aromáticos, a través de una polihidroalquilación catalizada por superácidos.^{17,18} Esquema 2.2



Esquema 2.2 Reacción de polihidroalquilación

Recientemente se reportó la formación de polímeros lineales de alto peso molecular por condensación de trifluoroacetofenona con bifenilo en presencia de ácido trifluorometanosulfónico, la cual es muy importante debido a que con ello, se demostró la aplicabilidad de la reacción de hidroalquilación en síntesis de polímeros, donde una especie poco reactiva (bifenilo), es susceptible de sufrir una condensación directa con la trifluoroacetofenona.¹⁹

Estas investigaciones rápidamente demostraron el gran potencial sintético en este nuevo campo de estudio. Hasta el momento, alrededor de 100 nuevos polímeros lineales de alto peso molecular han sido obtenidos y caracterizados.

Si a la química del grupo carbonilo se introduce ahora el concepto de superelectrofilicidad o catálisis superácida, para la condensación de compuestos carbonílicos con anillos aromáticos, tanto activados como desactivados, se tiene entonces una nueva y muy prometedora área de investigación en química de polímeros.

La síntesis polímeros mediante polihidroalquilación catalizada por superácidos permite la formación de polímeros con alto contenido de grupos aromáticos sin la presencia de grupos flexibles (éteres) en la cadena principal.

Lo anterior provee de características únicas a este tipo de polímeros como son: altas temperaturas de descomposición, altos valores de T_g y solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, permitiendo así su procesabilidad.

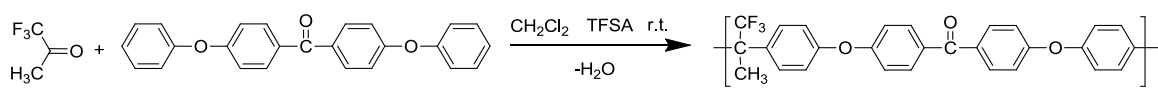
Recientemente, se mostró por primera vez que la polihidroalquilación de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona puede llevarse a cabo mediante policondensación no estequiométrica (NSTR).²⁰

2.4 Efecto no estequiométrico.

La teoría clásica de policondensación está basada en dos conceptos. El primero es asumir que la reactividad de grupos funcionales en un reactivo bifuncional es igual, también se asume que en cualquier etapa de la polimerización, todos los grupos funcionales son igualmente reactivos, independientemente del tamaño de la molécula a la que se encuentran unidos. El segundo concepto es que, en condiciones no estequiométricas, el grado de polimerización decrece sustancialmente.

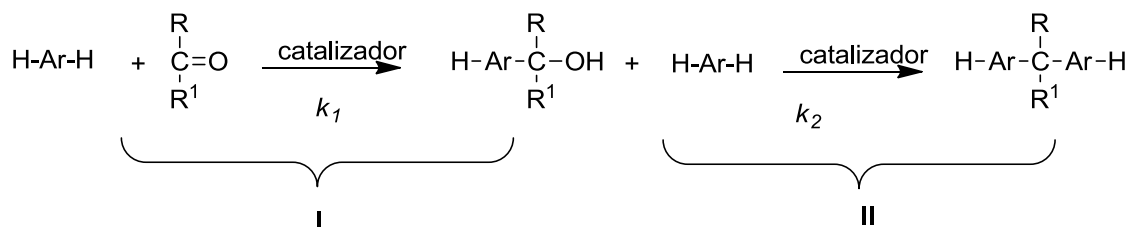
Generalmente, la primera velocidad de reacción de un monómero bifuncional es más rápida que la segunda. La situación opuesta ha recibido muy poca atención.

En el caso de la polihidroalquilación se observó, por primera vez, que puede llevarse a cabo mediante policondensación no estequiométrica. Un ejemplo reciente es la polihidroalquilación de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona.¹⁹ Esquema 2.3



Esquema 2.3. Policondensación de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona.

Pero el hallazgo más importante fue que, **el grado de polimerización aumentó mediante la no estequiometría, si la primera condensación del monómero bifuncional, aumenta la velocidad de la segunda condensación del grupo funcional restante**. Este es el caso en la reacción de polihidroalquilación donde $k_2 > k_1$. Esquema 2.4.



Esquema 2.4. Reacción de polihidroalquilación. Dos pasos en la reacción de formación de polímeros.

Las principales razones que contribuyen a la aceleración en la polimerización son: **aumento de la velocidad de la primera reacción, que es el paso determinante en la reacción de policondensación, y una alta eficiencia de la catálisis superácida.**

Para observar un efecto no estequiométrico se requiere que la reacción de policondensación se lleve a cabo en dos pasos, siendo el segundo paso de reacción más rápido. Así mismo que la reacción de un monómero (a_2) con el otro monómero (b_2) o con los grupos funcionales b , sea más lenta que la reacción de crecimiento que involucra a los grupos terminales a . En otras palabras los grupos terminales a están activados, en comparación con el monómero a_2 . La rápida reacción de los grupos terminales a con el monómero b_2 tiene, por consecuencia, que las cadenas reactivas que contienen dos grupos terminales b prevalezcan en el medio de reacción.²¹

La utilización de este efecto es una fuerte herramienta para obtener polímeros de alto peso molecular en poco tiempo usando monómeros de baja reactividad. Esto es de crucial importancia para cetonas fluoradas y perfluoradas, que poseen una relativa baja reactividad en reacciones de sustitución electrofílica.

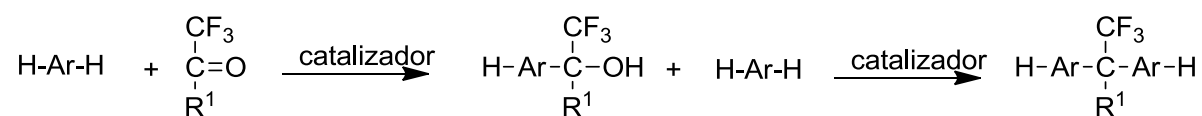
Los valores de peso molecular obtenidos empleando el efecto no estequiométrico, permitirán obtener membranas flexibles y resistentes, que de acuerdo a las propiedades observadas, serán excelentes candidatos para ser empleados en nuevas tecnologías, por ejemplo, en la separación de gases, materiales con buenas propiedades dieléctricas y materiales con propiedades de absorción.

En el presente proyecto se desarrolló la metodología científica para lograr la síntesis regioselectiva de polímeros a partir de cetonas fluoradas y compuestos aromáticos mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

2.5 Estrategia experimental.

2.5.1 Esquema de reacción

En base a los antecedentes y generalidades planteados, la reacción que permitirá la obtención de fluoropolímeros es la siguiente:



Esquema 2.5. Reacción de polihidroalquilación.

Utilizando la reacción propuesta es posible sintetizar, en teoría, cualquier polímero haciendo reaccionar algún compuesto carbonílico con un compuesto aromático.

2.5.2 Justificación para la elección de los monómeros- compuestos carbonílicos

- Disponibilidad comercial.
- Que presenten reactividad frente a la reacción de polihidroalquilación para la formación de polímeros.
- Cetonas fluoradas, principalmente trifluorometil cetonas, que permitirán obtener polímeros fluorados mediante la incorporación del grupo CF_3 proveniente del compuesto carbonílico, que incrementa la solubilidad, la temperatura de transición vítrea T_g y la estabilidad térmica y química.
- En base a las propiedades esperadas de los polímeros a obtener. Los polímeros obtenidos presentarán diferentes propiedades al variar la estructura de las cetonas utilizadas, algunas proporcionarán grupos voluminosos que se ha observado incrementan los coeficientes de permeabilidad.²² Otras presentarán heteroátomos que podrían ser susceptibles a una modificación química, etc.
- Determinar el potencial sintético de estos monómeros frente a la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

Tomando en cuenta las bases anteriores, se utilizaron las siguientes cetonas:

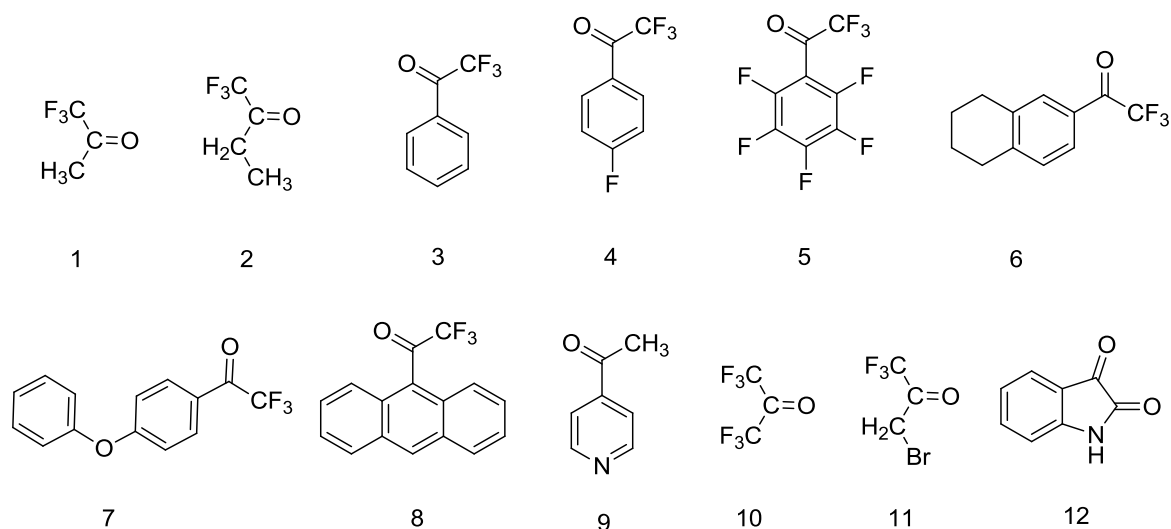


Figura 2.3. Compuestos carbonílicos fluorados.

2.5.3 Justificación para la elección de los monómeros- compuestos aromáticos

- Disponibilidad comercial.
- Que presenten reactividad en reacciones de sustitución electrofílica aromática.
- Síntesis de polímeros con alto contenido de grupos aromáticos sin la presencia de grupos flexibles (éteres) en la cadena principal.
- Síntesis de polímeros con alta estabilidad térmica y alta T_g (bifenilo, *p*-terfenilo y *p*-cuaterfenilo).
- En base a las propiedades esperadas. Los polímeros obtenidos presentarán diferentes propiedades al variar los compuestos aromáticos utilizados, algunos proporcionarán grupos voluminosos (fluoreno, N-etilcarbazol) que se ha observado incrementan los coeficientes de permeabilidad.
- Por primera vez se utilizarán compuestos aromáticos con grupos funcionales (fenoles) que permitirían la obtención de fluoropolímeros con diferentes arquitecturas y propiedades.
- Compuestos aromáticos con diferente reactividad, permitirán evaluar el potencial sintético de este nuevo método de síntesis.

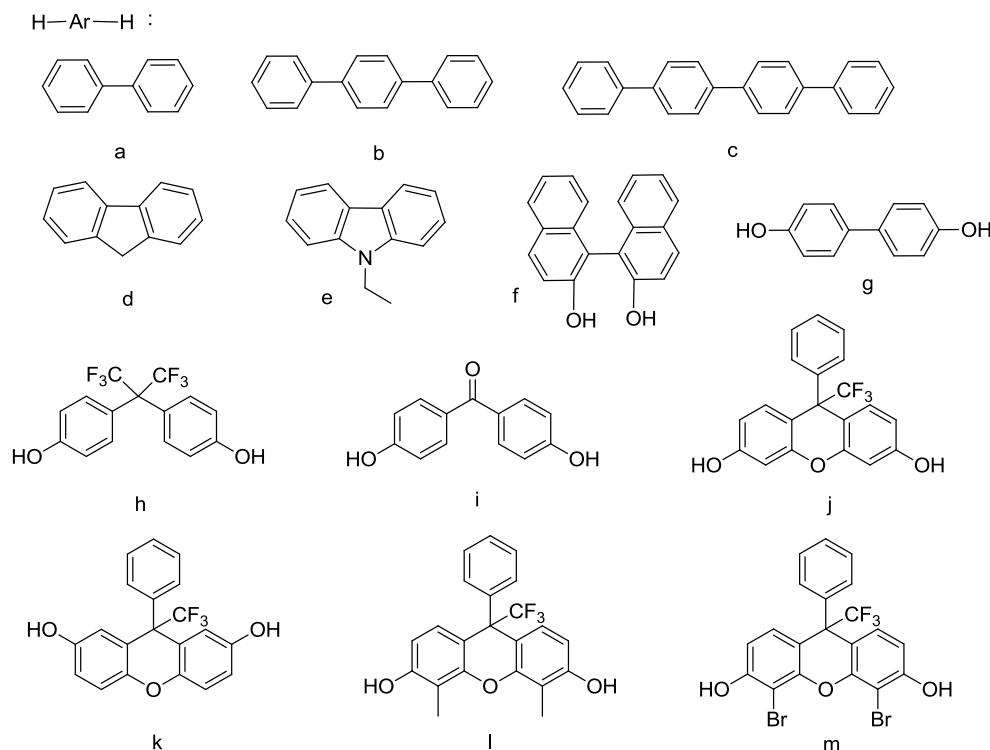


Figura 2.4. Compuestos aromáticos.

Otra posibilidad para la obtención de polímeros fluorados podría ser la utilización de compuestos aromáticos fluorados pero estos compuestos son de difícil obtención y una vez incorporado el átomo de flúor, bajan su reactividad.

2.5.4 Diseño de polímeros con posible aplicación en tecnología de membranas

En los últimos años el uso de membranas sintéticas ha tenido un crecimiento importante dentro de la industria química, alimenticia, farmacéutica y en el tratamiento de aguas residuales. Se usan membranas hechas a partir de una gran variedad de polímeros en procesos tales como: filtración, ultrafiltración, ósmosis inversa y separación de gases y líquidos.²³

El uso específico de membranas poliméricas en la separación de gases ha surgido como una alternativa tecnológica para reemplazar algunos métodos de separación tradicionales como destilación criogénica, condensación, y adsorción en aminas. La ventaja de esta tecnología es que no requiere un cambio de fase gas-líquido involucrando un consumo de energía razón por la cual se le ha denominado "tecnología limpia".²⁴

Estudios previos revelan que generalmente polímeros con alta permeabilidad tienen baja selectividad y viceversa, y en general, esta combinación permeabilidad-selectividad, depende, en muchos casos, de la estructura química de la unidad repetitiva del polímero.

La relación entre la estructura polimérica y las propiedades de transporte no se encuentra totalmente vislumbrada, así que a pesar del gran número de estudios publicados, la evaluación de las propiedades de transporte de gases en nuevos polímeros sigue siendo muy atractiva, no solamente para fines académico/científicos, sino también para satisfacer mercados futuros de esta tecnología.

En resumen podemos expresar que la estrategia experimental se basa en el estudio de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos utilizando diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos, tanto activados como desactivados, para la obtención de nuevos fluoropolímeros, determinar el potencial de reacción de los monómeros utilizados y evaluar la posible aplicación de los nuevos fluoropolímeros en tecnología de membranas.

Los polímeros que se pretenden obtener serán buenos candidatos para aplicaciones avanzadas, por ejemplo, en la tecnología de membranas debido a:

- *Su alta solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes.*
- *Alta estabilidad química.*
- *Alta estabilidad térmica y alta T_g .*
- *Facilidad de modificación estructural para incrementar el desempeño en aplicaciones como membranas.*

2.6 Objetivos.

2.6.1 Objetivo general

Estudio de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos en condiciones estequiométricas y no estequiométricas de cetonas fluoradas con anillos aromáticos (de diferente reactividad), para la obtención de nuevos polímeros y copolímeros fluorados. Así como la investigación de algunas propiedades que permitan una potencial aplicación de los mismos en diferentes tecnologías, por ejemplo en tecnología de membranas.

2.5.2 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones de reacción óptimas para la obtención de polímeros, como son: concentración, temperatura, catalizador, tiempo de reacción, etc.
- Dilucidar condiciones experimentales óptimas que lleven hacia la formación de polímeros de muy alto peso molecular partiendo de concentraciones no-equimolares en polihidroalquilación por catálisis ácida, entre monómeros muy poco reactivos.
- Sintetizar monómeros fluorados utilizados para reacciones de policondensación con compuestos aromáticos.
- Sintetizar polímeros fluorados con sustituyentes laterales de gran volumen.
- Sintetizar copolímeros basados en monómeros de cetonas fluoradas y cetonas que contiene nitrógeno.
- Sintetizar polímeros basados en monómeros de cetonas fluoradas *p*-cuaterfenilo.
- Investigar la estructura y propiedades de los polímeros obtenidos como son distribución de peso molecular, propiedades térmicas así como las propiedades de permeabilidad y selectividad como requerimiento para su potencial uso como medio de separación, purificación o secuestro de gases.

La realización de este proyecto simplificará significativamente el proceso de obtención de fluoropolímeros, ya que se logrará mediante la *reacción en un sólo paso, sin catalizadores metálicos a temperatura ambiente, de cetonas fluoradas con compuestos aromáticos.*

*Experimentos preliminares con diferentes cetonas fluoradas proporcionaron diferentes estructuras de fluoropolímeros, por lo cual se decidió separar el desarrollo experimental en las síntesis que arrojan **polímeros lineales** y **polímeros no lineales**.*

Capítulo 3

Desarrollo experimental

A continuación se detallan los procedimientos experimentales utilizados en el desarrollo de este proyecto doctoral, los cuales comprenden metodologías para la purificación de monómeros, disolventes y catalizadores, síntesis de nuevos monómeros y polímeros fluorados, su purificación y finalmente las técnicas de caracterización empleadas, así como algunas propiedades de los polímeros obtenidos.

Las técnicas de caracterización empleadas incluyen: pruebas de solubilidad, espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , resonancia magnética nuclear en estado sólido CP/MAS de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), viscosidad inherente, cromatografía de permeación en gel (GPC), fracción de volumen libre, densidad y microscopía electrónica de barrido.

Algunas pruebas realizadas pensando en una posible aplicación fueron: pruebas de permeabilidad, selectividad y propiedades de absorción.

3.1 Purificación de monómeros

La mayoría de los monómeros utilizados, disolventes y catalizadores se encuentran disponibles comercialmente. Las diferentes fluorocetonas, compuestos aromáticos y catalizadores se adquirieron del proveedor Aldrich.

En las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se mencionan los monómeros (cetonas fluoradas), los diferentes compuestos aromáticos, disolventes y catalizadores utilizados.

Tabla 3.1. Fluorocetonas.

Nombre	Método de purificación	Pureza %	Propiedades físicas		
			PM (g/mol)	Densidad (g/mL)	T _{eb} (°C)
1,1,1-trifluoroacetona	Destilación	97	112.05	1.19	22
1,1,1-trifluoro-2-butanona	Destilación	95	126.08	0.929	50
2,2,2-trifluoroacetofenona	Destilación	99	174.12	1.24	165
2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona	Recristalización	99	192.11	1.37	66
Octafluoroacetofenona	Destilación	97	264.07	1.609	130
6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	Destilación	Sintetizado	228.21	--	--
4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona	Destilación	Sintetizado	266.22	1.28	--
9-trifluoroacetilantraceno	Recristalización	98	274.24	1.33	386
4-acetilpiridina	Destilación	98	121.14	1.095	212
hexafluoroacetona	Destilación	97	166.02	1.65	-26
isatina	Recristalización	97	147.13	--	--

Tabla 3.2. Compuestos aromáticos.

Nombre	Método de purificación	Pureza %	Propiedades físicas		
			PM (g/mol)	Densidad (g/mL)	T _{eb} (°C)
Bifenilo	Destilación a vacío	97	154.12	1.04	255
p-terfenilo	Recristalización	99	230.3	1.23	389
p-cuaterfenilo	---	98	306.41	1.1	661
Fluoreno	Recristalización	98	166.22	1.202	295
N-etilcarbazol	Recristalización	97	195.26	1.1	348
Binaftol	Recristalización	99	286.32	1.3	462
4,4'-dihidroxibifenilo	Sublimación	99	186.21	1.22	--
Bisfenol AF	Recristalización	98	336.23	1.4	400
4,4'-dihidroxibenzofenona	Recristalización	98	214.22	1.32	444
Resorcinol	Recristalización	99	110.11	1.28	277
Hidroquinona	Recristalización	99	110.11	1.3	287

Tabla 3.3. Catalizadores y disolventes.

Nombre	Método de purificación	Pureza %	Propiedades físicas		
			PM (g/mol)	Densidad (g/mL)	T _{eb} (°C)
Ácido trifluorometanosulfónico	Destilación	99	150.18	1.7	167
Ácido metanosulfónico	Destilación	99	96.11	1.48	167
Ácido trifluoroacético	Destilación	99	114.02	1.49	72
1-metil-2-pirrolidona	Destilación	99	99.13	1.02	202
N-dimetilformamida	Destilación	99	73.1	0.944	153
Etanol	--	85	46.07	0.789	78
Metanol	--	85	32.04	0.791	64
Cloroformo	Destilación	99	119.38	1.49	61
Diclorometano	Destilación	98	84.93	1.33	39
Acetona	Destilación	99	58.08	0.791	56
Tetracloroetano	Destilación	99	167.85	1.6	147

3.2 Síntesis de polímeros no lineales

A continuación se detallan los procedimientos experimentales para la síntesis de polímeros. Las condiciones y propiedades específicas de cada síntesis (rendimiento y viscosidad inherente) se pueden consultar en el **Capítulo 4 Resultados y Discusión**.

3.2.1 Síntesis de cetonas fluoradas (monómeros)

Los monómeros fueron preparados por medio de una reacción de Friedel-Crafts de diferentes compuestos aromáticos para lograr la trifluoroacetilación con anhídrido trifluoroacético en presencia de N,N-dimetilamino piridina y AlCl₃ como catalizador.

La síntesis se llevó a cabo en un matraz bola de 200 mL con agitación magnética; se coloca en el matraz una solución de 4-dimetilaminopiridina (0.0762 mol, 9.309 g) y difenil éter (0.0762 mol, 12.969 g) en 80 mL de diclorometano a 0°C, se adiciona gota a gota el anhídrido trifluoroacético (0.84 mol, 8 mL) y posteriormente se agrega el AlCl₃ (0.19 mol, 25.27 g), se mantiene en agitación por 16 h a temperatura ambiente. Al término de la reacción se vierte en hielo observándose dos fases, se lava varias veces con agua y se separa, el producto se purifica por destilación.

Se realiza el mismo procedimiento para la obtención del monómero con 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

La caracterización de los monómeros se lleva a cabo por medio de RMN de ¹H y ¹³C

3.2.2 Policondensación 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno

Las reacciones de policondensación se llevaron a cabo en un matraz Erlenmeyer de 5 ó 10 mL previsto con agitador magnético, las concentraciones expresadas son relativas al compuesto aromático.

Se colocan en el matraz 0.5203 g (3.2 mmol) de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 0.5252 g (3.2 mmol) de *p*-terfenilo y 3.5 ml de CH₂Cl₂. Se coloca el matraz en baño de hielo. Posteriormente se adiciona 1.0 mL de ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) como catalizador. Se permite el incremento de la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente. La reacción se termina precipitando el medio de reacción en metanol. El producto obtenido se lava a reflujo en metanol caliente, se filtra y seca a flujo de aire.

Estudio del efecto no estequiométrico

Estas policondensaciones se llevaron a cabo de una manera análoga al procedimiento anterior variando la relación estequiométrica entre los monómeros, utilizando un exceso del compuesto carbonilo (30 y 50%), 2.0 mL de TFSA, un tiempo de reacción de tres días y una concentración de 0.5M.

Se observó que las reacciones llevadas a cabo con exceso de cetona se obtenían con un rendimiento mayor al 100 % indicándonos que el exceso de cetona se incorporaba en el producto obtenido, por tanto se planteó una reacción de autopolimerización.

Autopolicondensación de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno

Se colocan en el matraz 0.6576 g (2.88 mmol) de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 2.0 mL de CH₂Cl₂ y 2.5 mL de TFSA. Se mantiene en agitación magnética por 3 días; al cabo del tiempo se para la reacción precipitando la mezcla en metanol. El producto obtenido se lava en buchner con metanol para su posterior caracterización.

3.2.3 Policondensación de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona

Se colocan en el matraz 0.7770 g (2.9 mmol) de cetona con 2.0 mL de CH₂Cl₂ y 2.5 mL de TFSA, se mantiene en agitación magnética por 24 h. La reacción se para en metanol obteniéndose 0.7503 g de polímero.

Se decidió variar la cantidad de ácido para disminuir la eficiencia de polimerización y poder obtener un polímero lineal. Se lleva a cabo el procedimiento anterior disminuyendo la cantidad de ácido, colocando 1.5 mL de TFSA. La concentración se mantiene a 0.65M.

3.2.4 Síntesis de polímeros fluorados con sustituyentes laterales de gran volumen.

3.2.4.1 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con p-terfenilo

Se colocan en el matraz 0.7428 g (82.7 mmol) de 9-trifluoroacetilantraceno, 0.6202 g (2.7 mmol) de p-terfenilo, 4.5 mL de CH₂Cl₂ y 1.5 ml de TFSA. La reacción transcurre rápidamente, pasados 2 minutos la mezcla de reacción se precipita en metanol obteniéndose un producto sólido amarillo. El producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente, se seca y caracteriza.

Al observar que la reacción es muy rápida se decide probar con menor cantidad de ácido y disminuir un poco la concentración para favorecer la solubilidad de los monómeros y del polímero.

3.2.4.2 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con fluoreno

Esta reacción se lleva a cabo de manera no estequiométrica, ya que estudios previos han demostrado que las policondensaciones que involucran fluoreno, arrojan polímeros de alto peso molecular sólo si se coloca un exceso del compuesto carbonílico.

Se colocan en el matraz 0.5346 g (1.95 mmol) de la trifluoroacetona junto con 0.2493 g (1.5 mmol) de fluoreno, 2.0mL de CH₂Cl₂, se coloca en baño de hielo, posteriormente se agregan 1.0 ml de TFSA, al cabo de 15 min se quita el baño de hielo y la mezcla de reacción continúa con agitación magnética por 48 h. La reacción se para precipitándola en metanol, el producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.2.4.3 Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno con N-etilcarbazol

La reacción se lleva a cabo de manera no estequiométrica. Se colocan 0.5348 g (1.95 mmol) de cetona, 0.2918 g (1.5 mmol) de N-etilcarbazol, 1.5 mL de CH₂Cl₂, 1.0 mL de ácido metanosulfónico y 0.5 mL de TFSA en un matraz con agitador magnético a baja temperatura (0°C) por 15 min, posteriormente se eleva la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente, continúa en agitación por 48 h, al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se vierte en etanol, obteniéndose un producto color verde, se lava a reflujo con metanol caliente, se seca y empaqueta para su posterior caracterización.

3.3 Síntesis de polímeros lineales

3.3.1 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y diferentes compuestos aromáticos

3.3.1.1 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con bifenilo

Se colocan en un matraz con agitación magnética a temperatura ambiente, 0.5193 g (2.98 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.4598 g (2.98 mmol) de bifenilo, 2.0 mL de CH₂Cl₂ y 2.1 mL de TFSA como catalizador. La mezcla de reacción se mantiene en agitación por 24 h, al cabo de este tiempo se precipita la solución en metanol. El polímero obtenido se lava a reflujo con metanol caliente y se seca.

Adicionalmente, la reacción se llevó a cabo en condiciones no estequiométricas siguiendo un procediendo análogo al anterior, colocando exceso del compuesto carbonílico (5, 10, 20 y 30% de exceso).

3.3.1.2 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con *p*-terfenilo

Se colocan en un matraz 1.0293 g (5.91 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona junto con 1.3613 g (5.91 mmol) de *p*-terfenilo y 10.5 mL de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente en agitación magnética. Se adicionan 3.5 mL de TFSA y la mezcla de reacción continúa en agitación por 24 h. Posteriormente se vierte en metanol, el polímero obtenido se lava a reflujo con metanol caliente, se seca y reprecipita en metanol de una solución al 12% en NMP.

3.3.1.3 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo, *p*-terfenilo

Se realizaron tres procedimientos diferentes.

- 1) Se colocan 0.6431 g (3.7 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.2352 g (1.52 mmol) de bifenilo, 0.3570 g (1.52 mmol) de *p*-terfenilo, 2.7 mL de diclorometano y 2.3 mL de TFSA como catalizador, la reacción se mantiene en agitación magnética por 5 h, posteriormente se vierte la mezcla de reacción en metanol, el polímero obtenido se lava con metanol caliente a reflujo.
- 2) Se realiza una adición inversa. Se colocan en un matraz 0.2351 g (1.53 mmol) de bifenilo, 0.3573 g (1.55 mmol) de *p*-terfenilo, 1.7 mL de diclorometano y 2.3 mL de TFSA. A esta mezcla de reacción se adicionó gota a gota una solución de 0.5 mL (3.7 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona en 1.0 mL de diclorometano durante 20 min. Al terminar el tiempo de adición, la mezcla de reacción continúa en agitación por 5 h, posteriormente se precipita en metanol, el producto obtenido se lava con metanol caliente a reflujo.

- 3) Se coloca en un matraz 0.2660 g (1.53 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.2354 g (1.53 mmol) de bifenilo, 1.35 mL de CH₂Cl₂ y 1.15 mL de TFSA. Se mantiene en agitación magnética por 20 h, al cabo de este tiempo se vierte la solución a una mezcla de reacción que contiene 0.1830 g (1.05 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.2418 g (1.05 mmol) de *p*-terfenilo, 1.87 mL de diclorometano y 0.63 mL de TFSA, que previamente se mantuvo en agitación magnética por 1 h. Una vez mezcladas ambas reacciones, se mantienen en agitación por 5 h, se vierte en metanol, se lava a reflujo con metanol caliente y se caracteriza.

3.3.2 Síntesis de polímeros con diferentes cetonas fluoradas y *p*-cuaterfenilo

3.3.2.1 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con *p*-cuaterfenilo

A un matraz con agitación magnética se agregan, 0.0969 g (0.864 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.2649 g (0.864 mmol) de *p*-cuaterfenilo y 2.0 mL de diclorometano y 1.0 mL de TFSA. Se mantiene en agitación por 48 h, al cabo de este tiempo se vierte la mezcla de reacción en metanol. El producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.3.2.2 Policondensación de 1,1,1-trifluoro-2-butanona con *p*-cuaterfenilo

Se colocan en el matraz Erlenmeyer 0.09456 g (0.75 mmol) de 1,1,1-trifluoro-2-butanona, 0.2308 g (0.75 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 2.0 mL de CH₂Cl₂ y 1.0 mL de TFSA. Se mantiene la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente por 48 h. Se precipita en metanol, el producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.3.2.3 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con *p*-cuaterfenilo

Se colocan en un matraz 0.1238 g (0.71 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.2179 g (0.711 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 2.0 mL de diclorometano y 1.0 mL de TFSA como catalizador. La reacción se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente por 48 h. Al cabo del tiempo la mezcla de reacción se precipita en metanol. El producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.3.3 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo, *p*-cuaterfenilo

En esta síntesis se variaron las proporciones de bifenilo, *p*-cuaterfenilo.

Se sintetizaron cuatro polímeros con diferentes proporciones de bifenilo y *p*-cuaterfenilo a dos concentraciones. A continuación se presenta un ejemplo de síntesis para el polímero con proporciones 75% bifenilo y 25% *p*-cuaterfenilo, a una concentración 0.25 M. Los otros polímeros se sintetizaron de una manera análoga, variando la proporción bifenilo, *p*-cuaterfenilo (0.50 mol de *p*-cuaterfenilo, 0.50 mol de bifenilo) y una concentración 0.4M.

En un matraz se colocan 0.1709 g (0.98 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.1135 g (0.74 mmol) de bifenilo, 0.0752 g (0.24 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 3 mL de CH₂Cl₂ y 1 mL de TFSA, la mezcla de reacción se mantiene en agitación por 24 h, posteriormente se precipita en metanol. El producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente. Proporción bifenilo – *p*-cuaterfenilo (75/25 % mol/mol).

3.3.4 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y *p*-terfenilo, *p*-cuaterfenilo

Al igual que los copolímeros con bifenilo, se sintetizaron diferentes copolímeros con proporciones 75-25 y 50-50 % mol/mol de *p*-terfenilo, *p*-cuaterfenilo y dos diferentes concentraciones 0.25 M y 0.4 M. A continuación se presenta un ejemplo de la metodología de síntesis para estos copolímeros. En un matraz se colocan 0.1768 g (1.0 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.1752 g (0.76 mmol) de *p*-terfenilo, 0.0778 g (0.25 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 3.0 mL de diclorometano y 1.0 mL de TFSA. La mezcla de reacción se mantiene en agitación por 24 h, al cabo de este tiempo se vierte en metanol. El producto obtenido se lava con metanol caliente y se seca a flujo de aire.

3.3.5 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en 4-acetilpiridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

3.3.5.1 Policondensación de 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo

La síntesis se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL con agitación magnética. Se colocaron 0.2633 g (2.17 mmol) de 4-acetilpiridina, 0.5004 g (2.17 mmol) de *p*-terfenilo, 0.2 mL de TFA, 2.0 mL de diclorometano y 2.0 mL de TFSA, manteniendo la agitación a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente se vierte en metanol obteniendo fibras color amarillas. Se lava a reflujo con metanol caliente.

Se llevaron a cabo reacciones modificando la cantidad de cetona para determinar si existe un efecto no estequiométrico en estas policondensaciones. Las reacciones se llevaron a

cabo con el procedimiento descrito en el párrafo anterior variando la cantidad de cetona colocando un exceso de ésta (30%). Los parámetros de reacción se mantuvieron constantes, 0.5M, temperatura ambiente y el tiempo de reacción de 24h.

3.3.5.2 Síntesis de copolímeros basados en 4-acetilpiridina y bifenilo, *p*-terfenilo

Se colocan en un matraz 0.2372 g (1.54 mmol) de bifenilo, 0.3542 g (1.54 mmol) de *p*-terfenilo, 1.3 mL de diclorometano y 2.8 mL de TFSA, con agitación magnética. A esta mezcla de reacción se le adicionó gota a gota, en un lapso de 20 min, una solución que contiene 0.4470 g (3.69 mmol) de 4-acetilpiridina y 1 mL de diclorometano (adición inversa). La reacción se detiene al cabo de 8 h vertiéndola en metanol. Las fibras obtenidas se lavan a reflujo con metanol caliente.

3.3.5.3 Síntesis de copolímeros basados en 4-acetilpiridina y bifenilo, *p*-cuaterfenilo, y *p*-terfenilo, *p*-cauterfenilo

A un matraz que contiene 0.1541 g (1.0 mmol) de bifenilo, 0.3064 g (1.0 mmol) de *p*-cuaterfenilo, 1.0 mL de diclorometano y 2.0 mL de TFSA, se adiciona gota a gota una solución con 0.3149 g (2.6 mmol) de 4-acetilpiridina y 1.0 mL de CH₂Cl₂, manteniéndose en agitación por 2 h, posteriormente se vierte la mezcla en metanol. El producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente. El copolímero de *p*-terfenilo, *p*-cuaterfenilo se sintetiza de manera análoga (0.4 M, exceso de cetona 30% y una proporción de compuestos aromáticos 50/50).

3.3.6 Síntesis de copolímeros basados en diferentes cetonas fluoradas y *p*-terfenilo

Se llevaron a cabo dos copolímeros diferentes:

- 1) Copolímero con 2,2,2-trifluoroacetofenoa, 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo: se colocan en el matraz los monómeros 4-acetilpiridina 0.2362 g (1.95 mmol), 2,2,2-trifluoroacetofenoa 0.2264 g (1.3 mol) y el *p*-terfenilo 0.5988 g (2.6 mmol), se adiciona el disolvente 1.5 mL de CH₂Cl₂ y se coloca en agitación, inmediatamente se agrega el ácido TFSA 2.5 mL (trifluorometanosulfónico) se tapa el matraz y se mantiene en agitación por 24 h. Al cabo del tiempo, la reacción se para en metanol, las fibras obtenidas se lavan a reflujo con metanol caliente.
- 2) Copolímero con 2,2,2-trifluoroacetofenoa, 2,2,2-trifluoroacetofenoa sulfonada y *p*-terfenilo: Se colocan en el matraz 0.2656 g (1.5 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenoa, 0.1807 g (0.65 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenoa sulfonada y 0.5019 g (2.2 mmol) de *p*-terfenilo, se adicionan 1.5 mL de CH₂Cl₂ y 2.5 mL de TFSA, la reacción se mantiene en agitación por 24 h, posteriormente se vierte en metanol y el producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.3.7 Síntesis de fluoropolímeros basados en diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos reactivos.

Se llevaron a cabo diferentes pruebas variando las condiciones de síntesis antes de lograr un material con un peso molecular que permite la formación de películas poliméricas. A continuación se describen las reacciones que arrojan los materiales con mejores propiedades.

3.3.7.1 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con fluoreno

Se colocan en un matraz con agitación magnética 0.3052 g (2.7 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.2992 g (1.8 mmol) de fluoreno y 2.8 mL de diclorometano, que se coloca en un baño de hielo, se adicionan 0.2 mL de TFSA, al cabo de 15 minutos se retira el baño de hielo y la reacción continúa en agitación a temperatura ambiente 5 h. La reacción se para en metanol, las fibras obtenidas se lavan a reflujo con metanol caliente.

3.3.7.2 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con N-etilcarbazol

A un matraz con 0.2884 g (2.6 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.3514 g (1.8 mmol) de N-etilcarbazol y 1.0 mL de diclorometano se le adicionan 1.5 mL de MSA y 0.5 mL de TFSA, la reacción se mantiene en agitación magnética por 4 h, se vierte en metanol y el producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente.

3.3.7.3 Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con binaftol

Se coloca en un baño de hielo un matraz que contiene 0.2917 g (2.6 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.5154 g (1.8 mmol) de binaftol y 2.8 mL de diclorometano. Se adicionan 0.2 ml de TFSA y se mantiene en agitación magnética. Al cabo de 20 min se retira del baño de hielo y continúa en agitación a temperatura ambiente por 4 h. La mezcla de reacción se vierte en agua, el material obtenido se lava con agua.

3.3.8 Síntesis de polímeros con diferentes arquitecturas basados en cetonas fluoradas y bifenoles (polímeros semiescalera)

3.3.8.1 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y 4,4'-dihidroxibifenilo

Se llevaron a cabo síntesis con diferentes cetonas fluoradas (1,1,1-trifluoroacetona, 2,2,2-trifluoroacetofenona, 2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona) y 4,4'-dihidroxibifenilo. Todas las reacciones se realizaron a una concentración de 0.6 M. A continuación se presenta un ejemplo de la metodología de síntesis.

Se coloca en un matraz 0.3770 g (3.36 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.6265 g (3.36 mmol) de 4,4'-dihidroxibifenilo, 4.5 mL de nitrobenzono y 0.5 mL de TFSA. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 5 h, posteriormente se vierte en una solución de KOH 3 M. El producto obtenido se lava con agua varias veces y se reprecipita de acetona.

Las síntesis con 2,2,2-trifluoroacetofenona y 2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona se realizaron de una manera análoga, manteniendo la concentración 0.6 M, utilizando diclorometano como disolvente y 0.5 mL de TFSA, para el caso de 2,2,2-trifluoroacetofenona y 1.0 mL de TFSA para 2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona.

3.3.8.2 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y bisfenol AF

Las reacciones con diferentes cetonas fluoradas y bisfenol AF se llevaron a cabo a una concentración 0.6 M, a temperatura ambiente utilizando diclorometano como disolvente y variando la cantidad de catalizador añadido, de manera estequiométrica y no estequiométrica, adicionando 30% de exceso del compuesto carbonílico. A continuación se presenta un ejemplo de síntesis.

Se colocan 0.5471 g (3.14 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.8073 g (2.4 mmol) de bisfenol AF, 2.0 mL de diclorometano y 2.0 mL de TFSA en un matraz con agitación magnética por 24 h a temperatura ambiente, posteriormente se vierte la solución en una mezcla metanol-agua 50/50 %vol. El producto obtenido se lava con metanol.

3.3.8.3 Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona con 4,4'-dihidroxibenzofenona

Se colocan en un matraz 0.4527 g (2.6 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 0.4297 g (2.0 mmol) de 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2.0 mL de diclorometano y 2.0 mL de TFSA. La mezcla de reacción se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente por 10 días. Posteriormente se vierte en agua y el producto obtenido se lava varias veces con agua.

3.3.9 Síntesis de bifenoles cíclicos fluorados

Los bifenoles fluorados se prepararon mediante una reacción de condensación de trifluorometil cetonas con diferentes bifenoles (catecol, resorcinol, hidroquinona, metilresorcinol y bromo-resorcinol), en presencia de TFSA como catalizador, en un solo paso a temperatura ambiente. La relación cetona bifenol fue 1:2. A continuación se presenta un ejemplo de síntesis.

Una mezcla de 3.495 g (20 mmol) de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 40 mL de dicloroetano y 4.5 g (41 mmol) se colocan en un matraz con agitación magnética. Posteriormente se

adiciona lentamente 1.0 mL de TFSA a temperatura ambiente. La mezcla de reacción permanece en agitación por 12 h, se separa la fase orgánica y se lava varias veces con agua. Se agrega carbón activado agitando por 20 min y se pasa a través de un filtro sinterizado con una capa de celita. Los cristales obtenidos se caracterizan por RMN y se obtiene su punto de fusión.

3.3.10 Síntesis de polímeros basados en diferentes cetonas y bifenoles cíclicos (polímeros tipo escalera)

Una vez obtenidos los bifenoles fluorados se hicieron reaccionar con diferentes compuestos carbonílicos (1,1,1-trifluoroacetona e isatina). Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones no estequiométricas, exceso de cetona del 30%, a una concentración de 0.5M a temperatura ambiente. A continuación se presenta un ejemplo de síntesis.

Se colocan en un matraz 0.2930 g (2.6 mmol) de 1,1,1-trifluoroacetona, 0.7166 g (2.0 mmol) de 9-fenil-9-trifluorometil-9H-xanteno-3,6-diol (bifenol obtenido a partir de 2,2,2-tifluoroacetofenona y resorcinol), 2.0 mL de diclorometano y 2.0 mL de TFSA. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 3 h, posteriormente se vierte en agua, el producto obtenido se lava con agua.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Pruebas de solubilidad

Se realizó un análisis cualitativo de solubilidad tomando aproximadamente 10 mg del polímero y disolviéndolo en aproximadamente 1 mL de los siguientes disolventes: CHCl_3 (cloroformo), TCE (tetracloroetano), THF (tetrahidrofurano), DMF (dimetilformamida), DMAAc (dimetil acetamida), NMP (1-metil-2-pirrolidona), DMSO (dimetilsulfóxido), dioxano y ciclohexanona.

3.4.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F (RMN)

La estructura de los polímeros obtenidos se corroboró por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y DEPT. Adicionalmente se llevaron a cabo experimentos en dos dimensiones, COSY, HMBC y HSQC. Los experimentos se realizaron en un Bruker Avance de 400 MHz. Las muestras se prepararon con 70 mg de polímero y se disolvieron en 1mL de disolvente deuterado (cloroformo, acetona o tetracloroetano).

3.4.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los grupos funcionales de los polímeros se confirmaron por medio de espectroscopía infrarroja. Todos los espectros se determinaron en un intervalo de 600 a 3500 cm^{-1} a temperatura ambiente, en un espectrómetro FT-IR Nicolet IS10 Thermo Scientific. Las muestras se procesaron mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection).

3.4.5 Viscosidad inherente

La viscosidad inherente se determinó utilizando un viscosímetro Ubbelohde.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo utilizando disoluciones de 0.02 g de polímero en 10 mL de NMP. El viscosímetro con la disolución se sumerge en un baño de agua a temperatura constante (25°C). Midiendo el tiempo que tarda en descender el líquido de la línea superior a la línea inferior del viscosímetro. Se hacen mediciones del disolvente puro y las disoluciones del polímero. La viscosidad inherente se obtuvo a partir de la siguiente expresión.

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

Donde:

η_{inh} = viscosidad inherente (dL/g)

C= concentración de la disolución (g/dL)

t = tiempo que tarda en pasar la disolución de la línea superior a la línea inferior

t_0 = tiempo que tarda en pasar el disolvente puro de la línea superior a la línea inferior

3.4.6 Determinación de Pesos Moleculares

La distribución de pesos moleculares se realizó mediante el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) usando la técnica SEC-MALLS (cromatografía de exclusión de tamaño acoplada a un sistema multiangular de luz láser). Para este análisis se determinó el índice de refracción con respecto a la concentración (dn/dC) de cada estructura polimérica, preparando 7 disoluciones de concentraciones diferentes en un intervalo de concentración que fue desde 0.3-5 mg/mL. Una vez determinado el dn/dC se inyecta una disolución de 2 mg/mL de polímero en THF o NMP en el cromatógrafo. Las mediciones se llevaron a cabo a 25°C utilizando un sistema de cromatografía marca Waters Alliance 2695 acoplado a un fotómetro multiangular de dispersión de luz de rayo laser modelo DAWN EOS.

3.4.7 Análisis termogravimétrico

La descomposición térmica de las muestras analizadas se determinó mediante la realización de estudios de termogravimetría, utilizando el equipo TGA Q500 (TA Instruments New Castle, DE), en atmósfera de nitrógeno y aire en un rango de temperatura de 25 a 800°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. El peso de las muestras es aproximadamente de 5 mg.

3.4.8 Calorimetría diferencial de barrido

Los estudios de calorimetría diferencial de barrido para determinar las transiciones termodinámicas se llevaron a cabo en atmosfera de nitrógeno, utilizando un calorímetro DSC 2910 (TA Instruments, USA). Los ensayos se realizaron en capsulas de aluminio, calentando a una velocidad de 10 °C/min, desde 25°C hasta 400°C realizando dos calentamientos continuos (2 ciclos). Los pesos de las muestras fueron aproximadamente de 5 mg.

3.4.9 Formación de membranas

Se obtuvieron membranas poliméricas mediante la técnica de disolución- evaporación (casting). Se disuelven 0.15 g del polímero en 3 mL de cloroformo destilado. La disolución se distribuye en un dispositivo conformado por un anillo de vidrio para delimitar el área y espesor. Se deja evaporar el disolvente lentamente.

3.4.10 Determinación de densidad

La densidad se determina introduciendo pequeñas partes de membranas poliméricas dentro de una columna de densidad variable, la cual es un tubo de vidrio graduado que contiene una disolución degaseada de Cloruro de Zinc, cuya concentración varía a lo largo de la columna de manera lineal. Una vez preparada la columna, esferas de densidad conocida se introducen como patrones para obtener una relación de la densidad con la posición de cada esfera. El esquema de la columna se muestra a continuación.

Dispositivo:

- 1) Columna de vidrio graduada
- 2) Baño de agua a 30°C
- 3) Termostato
- 4) Disolución de ZnCl₂ (baja densidad g/mL)
- 5) Disolución de ZnCl₂ (alta densidad g/mL)
- 6) Soporte de los matracos
- 7) Conexión para vaciar soluciones

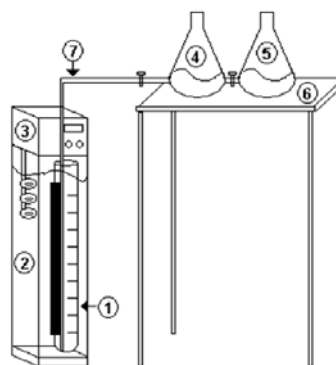


Figura 3.1. Diagrama de columna de densidad variable.

3.4.11 Medidas de Fracción de Volumen Libre (FFV)

El volumen libre es el espacio libre existente en el polímero debido al espacio entre sus cadenas. El volumen libre de un polímero influye en sus propiedades de impacto, viscoelasticidad y penetración de disolventes.

Se usan los valores de densidad de cada polímero para obtener el volumen específico, V , que es el inverso de la densidad a 30°C. La fracción de volumen libre de un polímero a una temperatura T se define como:^{25, 26}

$$FFV_T = \frac{V(T) - V(0)}{V(T)}$$

Donde:

$V(T)$ es el volumen específico del compuesto a temperatura T

$V(0)$ es el volumen ocupado en ausencia de movimientos térmicos, a $T=0$ K

El volumen ocupado puede ser calculado a partir del volumen de Van der Waals, V_w , el cual puede ser obtenido por el método de contribución de grupos o método de Bondi.

3.4.12 Medición de las propiedades de transporte

Las mediciones se llevaron a cabo en una celda de permeación estándar, diseñada y armada bajo el método de permeación barométrica, ubicada en el laboratorio de materiales poliméricos de la Universidad Iberoamericana (ciudad de México).

Los experimentos se determinaron para un cierto gas puro a 35°C y con una presión de alimentación del gas de 2 atm. El aumento de presión en la región permeada por la membrana durante el experimento fue seguido por un transductor de presión absoluta, Bratrón MKS tipo 672B. Los gases usados (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) fueron de ultra alta pureza.

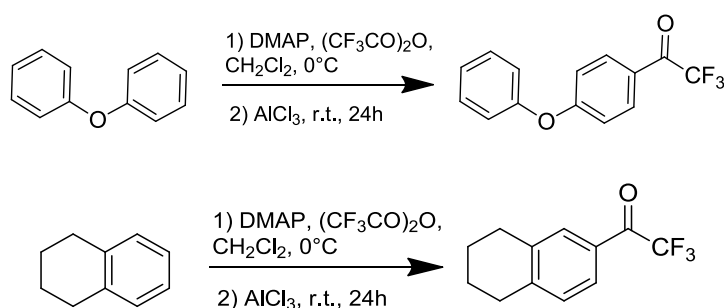
Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Síntesis y caracterización de polímeros no lineales

4.1.1 Síntesis de monómeros

Los monómeros fueron preparados por medio de una reacción de Friedel-Crafts de difenil éter y 1,2,3,4-tetrahydronaftaleno con anhídrido trifluoroacético en presencia de N,N-dimetilamino piridina y AlCl_3 como catalizador. Esquema 4.1.



Esquema 4.1. Trifluoroacilación de compuestos aromáticos. Síntesis de cetonas fluoradas.

Los monómeros obtenidos son líquidos de apariencia aceitosa, se obtuvieron con un rendimiento del 70%. Se purificaron por destilación y se caracterizaron por medio de RMN de ^1H . Figura 4.1.

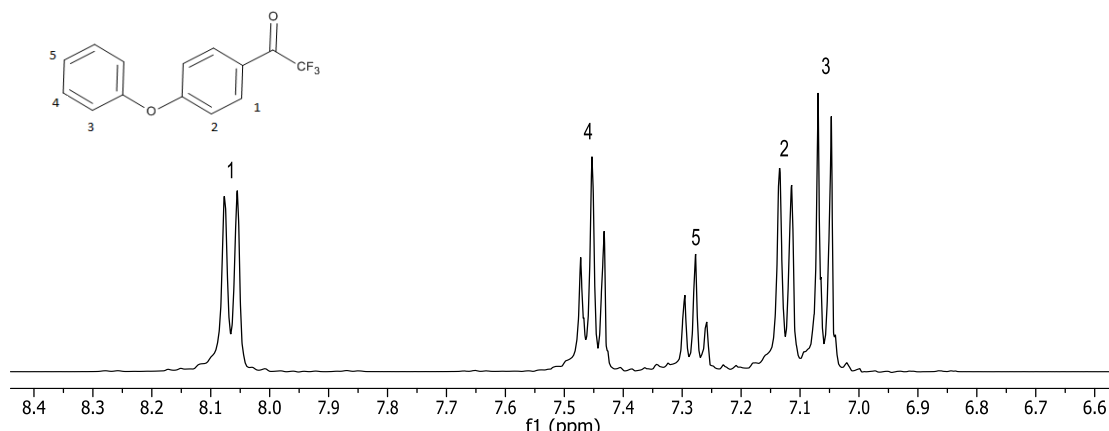
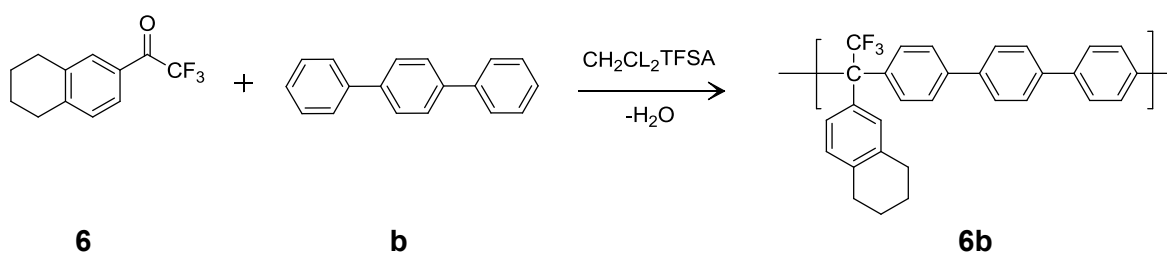


Figura 4.1. Espectro de RMN de ^1H de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona.

En el espectro no se observan señales que no correspondan con la estructura propuesta, corroborando la trifluoroacetilación del compuesto aromático; así mismo se puede corroborar la pureza del compuesto.

4.1.2 Policondensación 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno

Una vez obtenidas, purificadas y caracterizadas las fluorocetonas, se llevaron a cabo reacciones de policondensación. En primera instancia se deseaban obtener polímeros lineales de alto peso molecular que tuvieran el grupo tetrahidronaftaleno o difeniléter (dependiendo la cetona utilizada) como grupo lateral. Por ello se llevaron a cabo reacciones con *p*-terfenilo. Esquema 4.2.



Esquema 4.2. Polihidroalquilación de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno y *p*-terfenilo.

Se llevaron a cabo diferentes reacciones variando las condiciones de concentración y acidez. A continuación se presentan las condiciones de reacción.

Tabla 4.1. Condiciones de reacción para la obtención del polímero **6b**.

Experimento	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
1	0.32	0.5	2.8	estequiométrica, t.r.24h	0.042	90
2	0.5	1	5.0	estequiométrica, t.r. 4 días	0.061	93
3	0.5	2	10	estequiométrica, t.r.4 días	0.18	87
4	0.5	2	6.7	exceso 50%, t.r. 3 días	0.1	112
5	0.5	3.5	11.7	exceso 50%, t.r.3 días	0.07	113

Los resultados de la Tabla 4.1 muestran que el valor de viscosidad, que es relativo al peso molecular, aumenta al incrementar la concentración, esto debido a que al realizar una policondensación a concentraciones elevadas, mayores a 0.3 M, se disminuye la formación de macrociclos.

Al llevar a cabo esta reacción en condiciones estequiométricas se obtiene un material con viscosidad inherente de 0.18 dL/g. Su caracterización se llevó a cabo por medio de RMN de protón y de ^{13}C . En el espectro de ^1H podemos observar la incorporación de *p*-terfenilo con un singulete en 7.7 ppm, señal característica de los protones aromáticos centrales, las dos señales correspondientes a los protones alifáticos provenientes de la cetona en 1.8 y 2.7 ppm y un conjunto de señales anchas y no definidas para los protones aromáticos tanto de la cetona como del *p*-terfenilo. Figura 4.2.

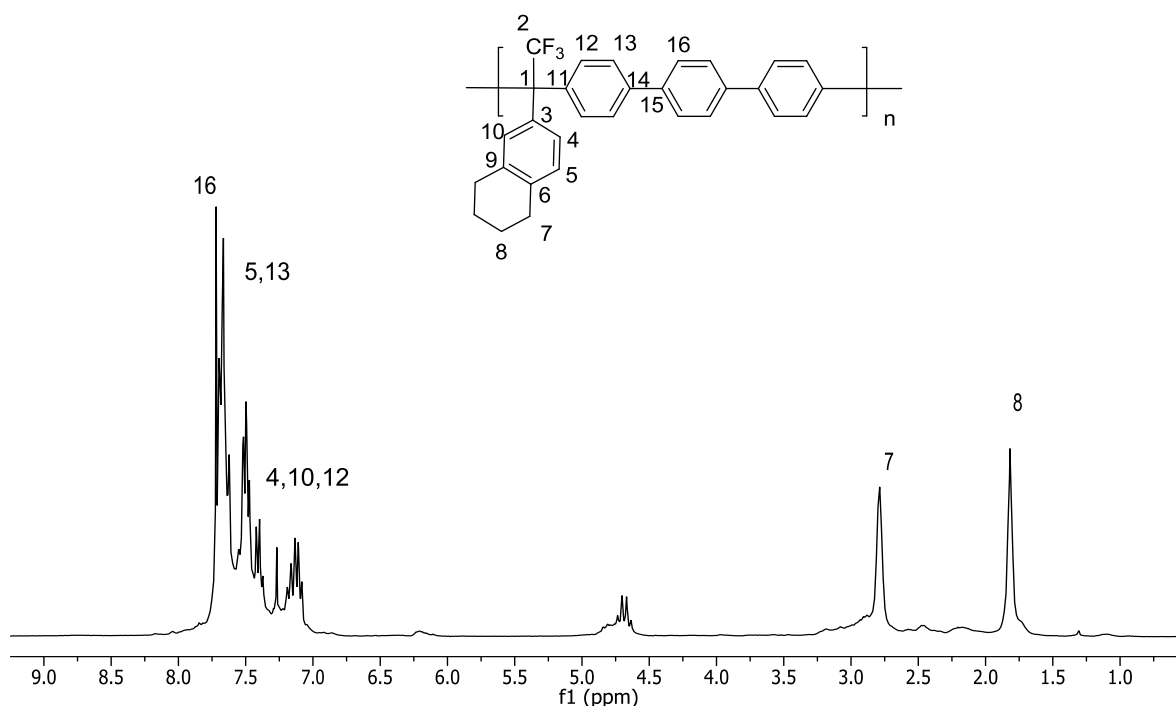


Figura 4.2. Espectro de RMN ^1H del polímero **6b** en CDCl_3 .

En el espectro de ^{13}C (Figura 4.3) están presentes las señales características de carbonos alifáticos provenientes del compuesto carbonílico a campo alto (23 y 29 ppm), el singulete característico para los carbonos C-H centrales del *p*-terfenilo en 127 ppm, la señal característica del carbono cuaternario que sostiene el CF_3 en 55 ppm y un conjunto de señales para los carbonos no protonados arriba de 130 ppm.

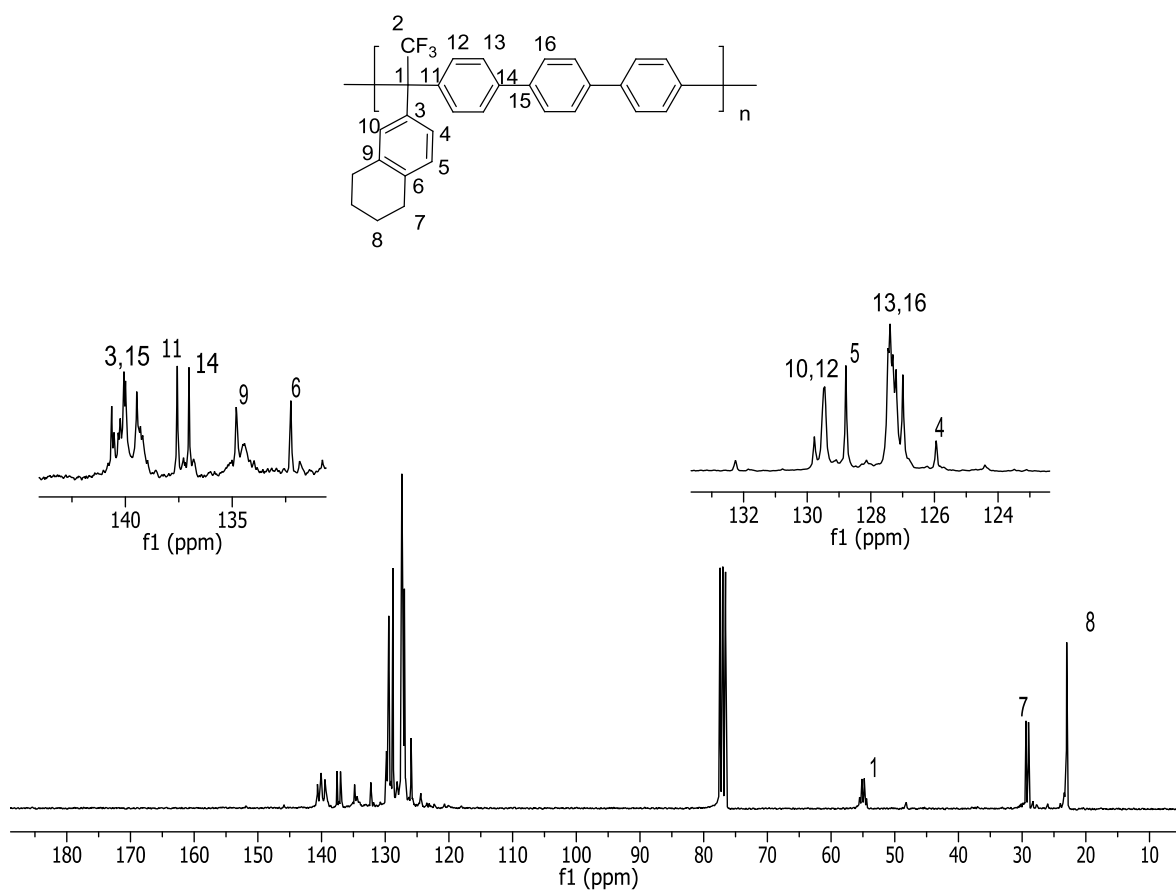
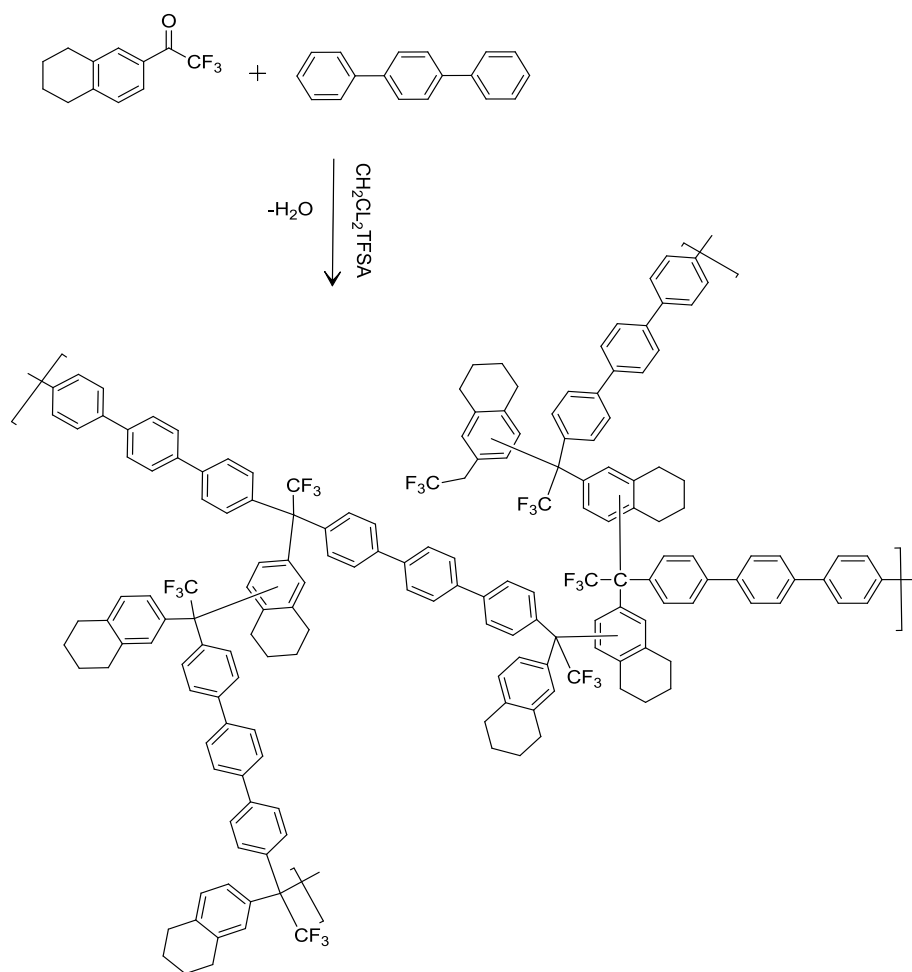


Figura 4.3. Espectro de RNM de ^{13}C del polímero **6b** en CDCl_3 .

La relativamente baja viscosidad del material obtenido nos reflejaba un bajo peso molecular por lo que se decide intentar aumentarlo mediante la incorporación del concepto de policondensación no estequiométrica. Al colocar un exceso de cetona se observó que el rendimiento era mayor al 100% indicándonos que muy probablemente estaba reaccionando el exceso de cetona, formando polímeros hiperramificados.

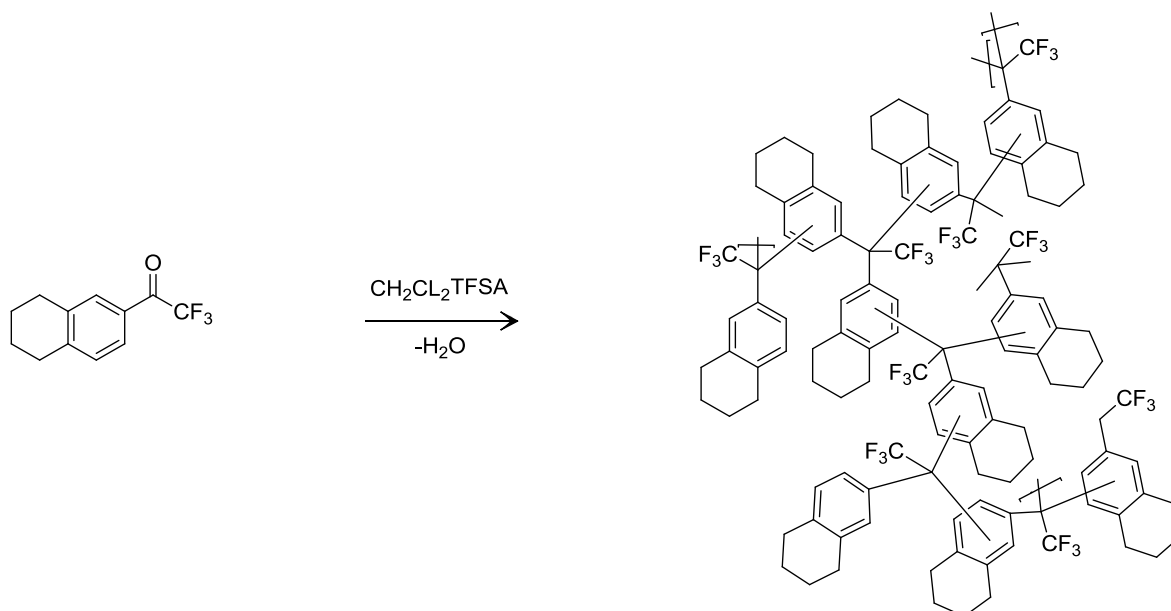
Esta hipótesis tomaba fuerza al analizar los espectros de resonancia del material anterior observando señales anchas, doble, poco definidas (C3-C7, C15) y una señal de carbono cuaternario que no corresponde al material propuesto, sugiriendo que existe una sustitución del anillo aromático del tetrahidronaftaleno, por ende la viscosidad observada no reflejaba un bajo peso molecular sino un polímero hiperramificado con diferentes grados de ramificación. Esquema 4.3.

Esquema 4.3. Síntesis propuesta del polímero **6b**.

Con los resultados anteriores se abre la pauta para lograr una autopolimerización de este tipo de monómeros. La reacción de autopolimerización se llevó a cabo a una concentración de 0.5 M con 2.0 mL de TFSA, manteniéndose en agitación por 3 días, al cabo del tiempo se precipita la mezcla de reacción en metanol. Esquema 4.4.

Los polvos color verde se lavan con metanol caliente a reflujo y presentan una viscosidad inherente de $0.05 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ y un rendimiento de 85%.

El producto obtenido se caracterizó por medio de RMN de ^1H y de ^{13}C , observándose las señales características de protones alifáticos provenientes del tetrahydronaftaleno a campo alto en 1.8 ppm para los protones externos (8) y 2.8 ppm para los protones unidos al anillo aromático (7), y a campo bajo una señal ancha entre 6.0 y 8.0 ppm correspondientes a los protones aromáticos. Figura 4.4.



Esquema 4.4. Autopolimerización de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

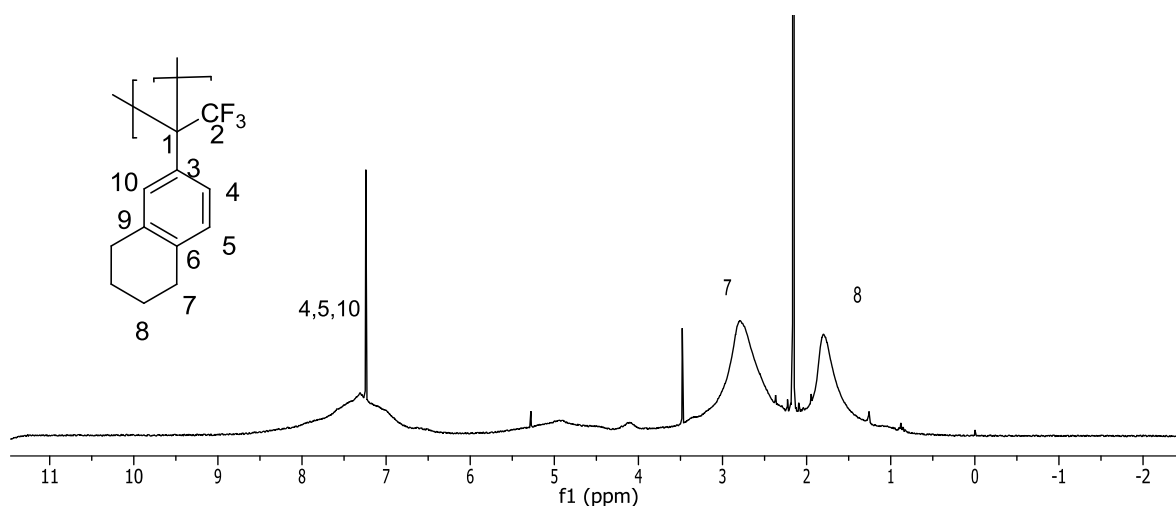


Figura 4.4. Espectro de RMN de ^1H de la autopolicondensación de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno en CDCl_3 .

En el espectro de ^{13}C (Figura 4.5), observamos las señales características de carbonos alifáticos en 23 y 29 ppm, una señal alrededor de 50 ppm atribuible al carbono cuaternario que soporta al grupo CF_3 y un conjunto de señales entre 140 y 120 ppm correspondientes a los carbonos aromáticos; a campo alto los carbonos protonados y a campo bajo los carbonos no protonados.

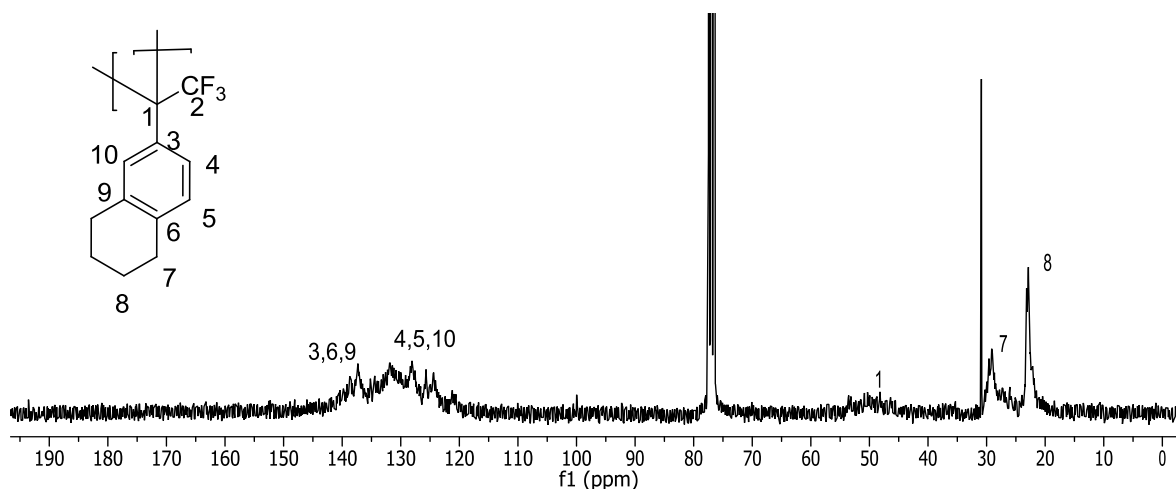


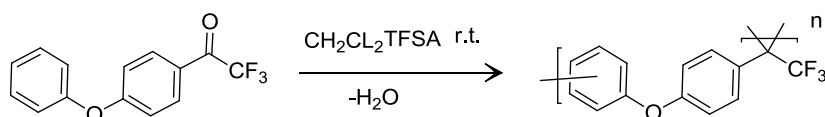
Figura 4.5. Espectro de RNM ^{13}C de la autopolicondensación de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno en CDCl_3 .

Como se puede observar, las señales son anchas y poco definidas indicando que existe una gran cantidad de ambientes químicos para cada átomo, haciendo complicada la asignación real de todas las señales observadas en el espectro. Así mismo, no se puede concluir en qué posición del anillo aromático se está llevando a cabo la sustitución electrofílica aromática.

Adicionalmente no se observa ninguna señal atribuible a un carbono de cetona, indicándonos que se llevó a cabo la autopolicondensación.

4.1.3 Policondensación de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona

Al observar que se llevaba a cabo exitosamente la autopolicondensación, se decidió probar la otra fluorocetona sintetizada.



Esquema 4.5. Autopolimerización de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona.

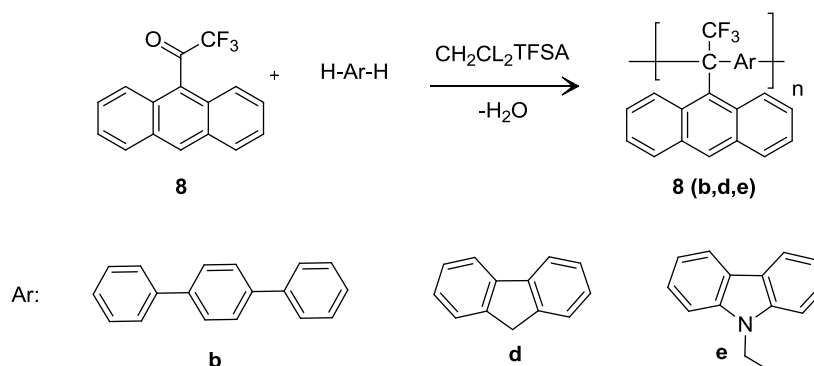
La autopolimerización anterior da como resultado un polímero entrecruzado con un rendimiento del 98%, indicándonos que este monómero posee una mayor reactividad si lo

comparamos con la fluorocetona anterior. Para lograr obtener un polímero hiperramificado se proponen bajar la reactividad de la reacción disminuyendo la cantidad de ácido y la concentración del compuesto aromático. Esta propuesta se realizará en trabajos posteriores.

4.1.4 Síntesis de polímeros fluorados con sustituyentes laterales de gran volumen.

Como se planteó en la estrategia experimental, la decisión de utilizar 9-trifluoroacetilantraceno se debía a que, premisas experimentales²¹ arrojaban que polímeros con grupos voluminosos presentaban mayores valores de permeabilidad a gases. Adicionalmente los polímeros que contienen antraceno han adquirido gran atención debido a sus características prometedoras como etiquetas fluorescentes y aplicaciones optoelectrónicas (oleds, transistores y fotovoltaica)^{27,28}. Además, polímeros no conjugados con unidades de antraceno han mostrado paramagnetismo al doparlos con iodo aumentando su conductividad eléctrica.²⁹

Por estas razones se desea conocer la aplicabilidad de este método de síntesis para la obtención de polímeros con diferentes propiedades y estructuras. En estas síntesis se utilizaron diferentes compuestos aromáticos. Esquema 4.6.



Esquema 4.6. Policondensación de 9-trifluoroacetilantraceno y diferentes compuestos aromáticos.

Las reacciones se llevaron a cabo variando las condiciones de acidez y concentración, ya que, al realizar las primeras pruebas, observamos una alta reactividad de esta fluorocetona. Las condiciones de reacción para la obtención de los polímeros **8b**, **8d**, **8e** se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Polímeros obtenidos a partir de 9-trifluoroacetilantraceno y diferentes compuestos aromáticos.

Experimento / Acrónimo	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %	
1	8b	0.46	1.5	6.2	estequiométrica, t.r. 2min	----	89
2	8b	0.27	0.2	2.7	estequiométrica, t.r. 5min	----	89
3	8b	0.3	0.2	2.4	estequiométrica, 0°C t.r. 4 días	0.07	90
4	8d	0.5	1.0	5.8	exceso 30%, t.r. 48h	----	114
5	8e	0.5	0.5	3.5	exceso 30%, t.r. 48h	----	104

En las primeras reacciones con *p*-terfenilo en tan sólo dos minutos se obtenía un material sólido insoluble, indicándonos la alta reactividad de los monómeros frente a la reacción de polihidroalquilación catalizada con TFSA, por lo cual fue necesario bajar la reactividad, disminuyendo la concentración y bajando la acidez del medio. Las condiciones con las cuales es posible obtener un material no entrecruzado son las que muestran menor acidez, menor concentración y una temperatura de 0°C (experimento 3).

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C muestran un material irregular, en el cual, la sustitución electrofílica aromática se lleva a cabo en varias posiciones del anillo, ya que todas las señales son anchas y poco definidas. Se observan las señales características de protones aromáticos de 6.5 a 8.5 ppm y un singulete perteneciente al *p*-terfenilo en 7.5 ppm.

Adicionalmente se observan señales alrededor de 4.8 y 5.8 ppm correspondientes al grupo difenil metanol indicándonos que la reacción de polihidroalquilación con estos monómeros puede quedarse en el primer paso con una monosustitución formando el alcohol correspondiente; la segunda sustitución no se lleva a cabo en su totalidad, probablemente debido al gran impedimento estérico que provoca el antraceno dificultando la entrada del compuesto aromático *p*-terfenilo para llevar a cabo el segundo paso de reacción. Figura 4.6 (izquierda)

En el espectro de RMN de ^{13}C se observan las señales características del carbono que sostiene el CF_3 alrededor de 55 ppm, los carbonos C-H centrales del *p*-terfenilo en 127.3 ppm, los carbonos cuaternarios en un conjunto de señales arriba de 135 ppm. No se observan carbonos de cetona indicándonos que se llevó a cabo la reacción de policondensación parcialmente. Figura 4.6 (derecha).

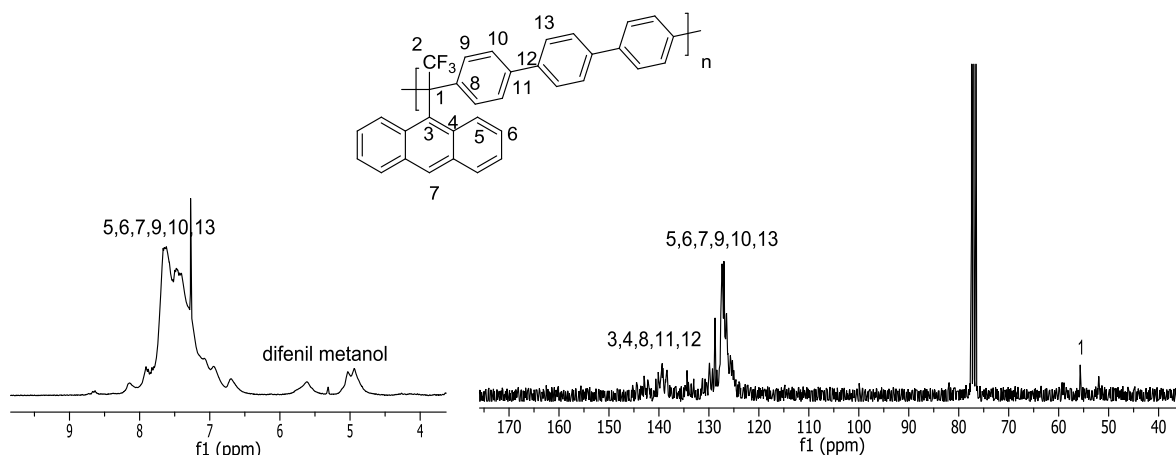
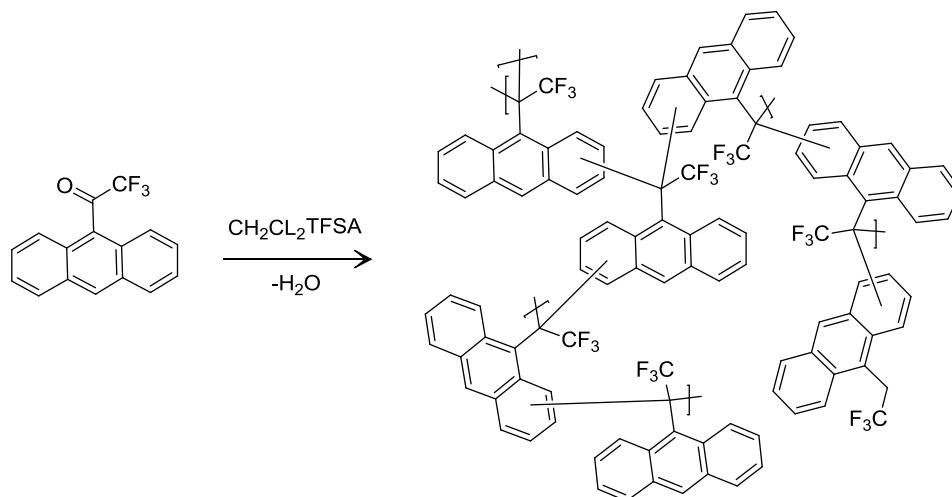


Figura 4.6. Espectros de RMN de ^1H (izquierda) y ^{13}C (derecha) para el polímero **8b** en CDCl_3 .

Al llevar a cabo las reacciones con fluoreno y N-etilcarbazol en condiciones no estequiométricas se obtienen materiales entrecruzados con rendimiento mayor al 100% por lo tanto el exceso de cetona está reaccionando, indicándonos que al igual que las cetonas anteriores, la 9-trifluoroantrilcetona puede sufrir una autopolimerización. La reacción de autopolicondensación se llevó a cabo a una concentración de 0.5 M en 1 mL de TFSA obteniéndose un material color café con un rendimiento de 63% y una viscosidad inherente de 0.06 dL/g.



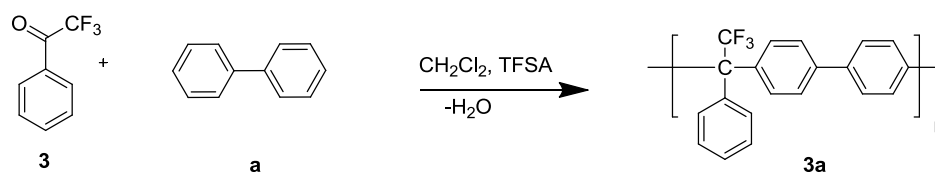
Esquema 4.7. Autopolicondensación de 9-trifluoroacetilantraceno.

En los espectros de resonancia (Anexo 1), se observan señales anchas y no definidas, por tanto podemos decir que la sustitución no es selectiva y se pueden sustituir varias posiciones en los anillos aromáticos. Esquema 4.7. Estos resultados nos hacen pensar que con los tres compuestos aromáticos pueden llevarse a cabo sustituciones electrofílicas aromáticas en el antraceno formando polímeros hiperramificados con diferentes grados de ramificación.

4.2 Síntesis y caracterización de polímeros lineales

4.2.1 Síntesis de polímeros y copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y diferentes compuestos aromáticos

Los primeros experimentos se llevaron a cabo con 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo para familiarizarse con el método de síntesis y observar si existe un efecto no estequiométrico en esta policondensación. Esquema 4.8.

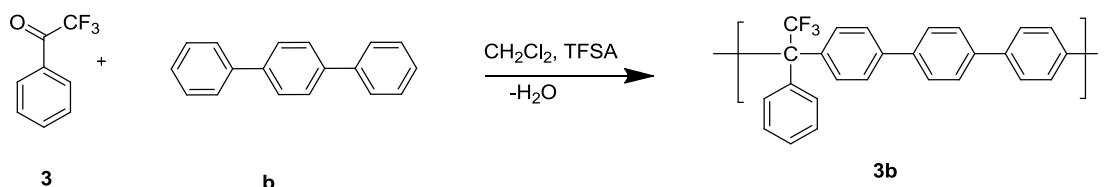


Esquema 4.8. Síntesis del polímero **3a**.

La reacción de polimerización transcurre mediante una policondensación en precipitación, observándose la formación del polímero en forma de un “gel” reactivo que se separa de la solución homogénea inicial. La reacción se lleva a cabo en cantidades estequiométricas y con exceso de cetona (5, 10, 20 y 30% de exceso) observándose, que en las reacciones con exceso, la velocidad de reacción se incrementa considerablemente logrando disminuir el tiempo de reacción 5 días. Las reacciones se obtienen con un rendimiento mayor al 98% y viscosidad inherente de (η_{inh}) 1.56 dL/g.

Cabe mencionar que estos polímeros se obtienen con altos rendimientos y buenos valores de viscosidad a pesar de que es sabido que el bifenilo es un compuesto con baja reactividad frente a este tipo de polimerizaciones, debido a la deslocalización de los electrones π a lo largo de la molécula.

De forma similar se llevaron a cabo reacciones con *p*-terfenilo observando que la reacción se lleva a cabo en menor tiempo (12 h) comparándola con la reacción de bifenilo (24 h), por lo cual no es necesario llevar a cabo una reacción en condiciones no estequiométricas. Esquema 4.9.

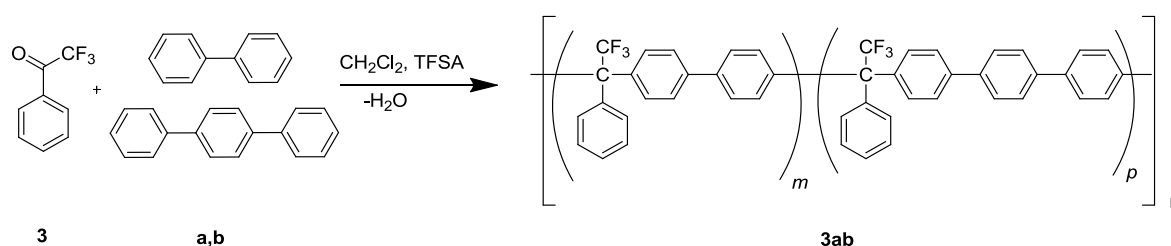


Esquema 4.9. Síntesis del polímero **3b**.

Las reacciones se llevan a cabo en condiciones estequiométricas a temperatura ambiente por 12 h obteniéndose un rendimiento mayor al 98%, la mezcla de reacción se precipita en metanol obteniendo un material blanco en polvo, este material se reprecipita de una solución de NMP al 8% obteniéndose fibras blancas que presentan una viscosidad inherente de 0.84 dL/g.

Con esta reacción se buscó realizar una síntesis a mayor escala debido a la fácil obtención y purificación del polímero. Se realizó colocando 15 veces las proporciones iniciales, obteniendo un material blanco con una viscosidad inherente de 1.0 dL/g en 10 h.

Al obtener buenos resultados con estos dos compuestos aromáticos y observando que las propiedades de separación y permeabilidad a gases se incrementan con la adición de un anillo aromático en la cadena principal²¹, se decidió la síntesis de copolímeros con bifenilo y *p*-terfenilo.



Esquema 4.10. Síntesis del copolímero **3ab**.

Para la reacción de copolimerización se llevaron a cabo dos procedimientos con la finalidad de obtener diferentes tipos de copolímeros, en bloque y al azar. Experimentos previos³⁰ comentan que la microestructura de la cadena polimérica depende del orden de adición de los monómeros y la manera de hacerlo, diciendo que la adición en un solo paso de los comonómeros (en este caso bifenilo terfenilo) y el “intermonómero” (2,2,2-trifluoroacetofenona) da como resultado un polímero al azar, mientras que la adición lenta del intermonómero a la mezcla de comonómeros da como resultado un polímero en bloques.

Es sabido que la distribución y el orden de las unidades repetitivas en un copolímero determinan sus propiedades (térmicas, químicas etc.), para copolímeros al azar las propiedades son ligeramente diferentes por su composición y se encuentran en un rango entre las propiedades de cada homopolímero.

Para un copolímero en bloque se espera una combinación de las características de cada homopolímero. Por esta razón es importante el control de la distribución de las unidades monoméricas.

La microestructura de la cadena de dos comonómeros con un intermonómero ha sido investigada por Vasnev y Kuchanov^{31, 32} comentando que bajo condiciones especiales es posible obtener copolímeros en bloque en un solo paso, estos requerimientos son:

- La policondensación debe ser una reacción irreversible.
- No deben existir o jugar un papel importante las reacciones de intercambio.
- Los comonómeros deben tener una diferencia en reactividad considerable.
- La adición del intermonómero a la mezcla de comonómeros debe ser lentamente.

Las condiciones de reacción se muestran a continuación:

Tabla 4.3. Copolimerización de 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo-*p*-cuaterfenilo.

Experimento	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
1	0.61	2.3	5.9	Exceso 20%, directa, 5h	1.028	99
2	0.61	2.3	5.9	Exceso 20%, adición lenta del intermonómero, 5h	1.029	98

El análisis de la microestructura se determinó mediante RMN de ^1H y ^{13}C . Se compararon los espectros de los dos experimentos junto con el espectro de una mezcla física de los homopolímeros.

En el espectro de ^1H para la mezcla física, se observan los dos dobletes correspondientes al C8 tanto del bifenilo y del *p*-terfenilo al igual que para el C-9, mientras que en el espectro de los copolímeros no se observan bien definidos los dos dobletes para estos protones, adicionalmente no se observan diferencias en los espectros de los dos experimentos. Figura 4.7.

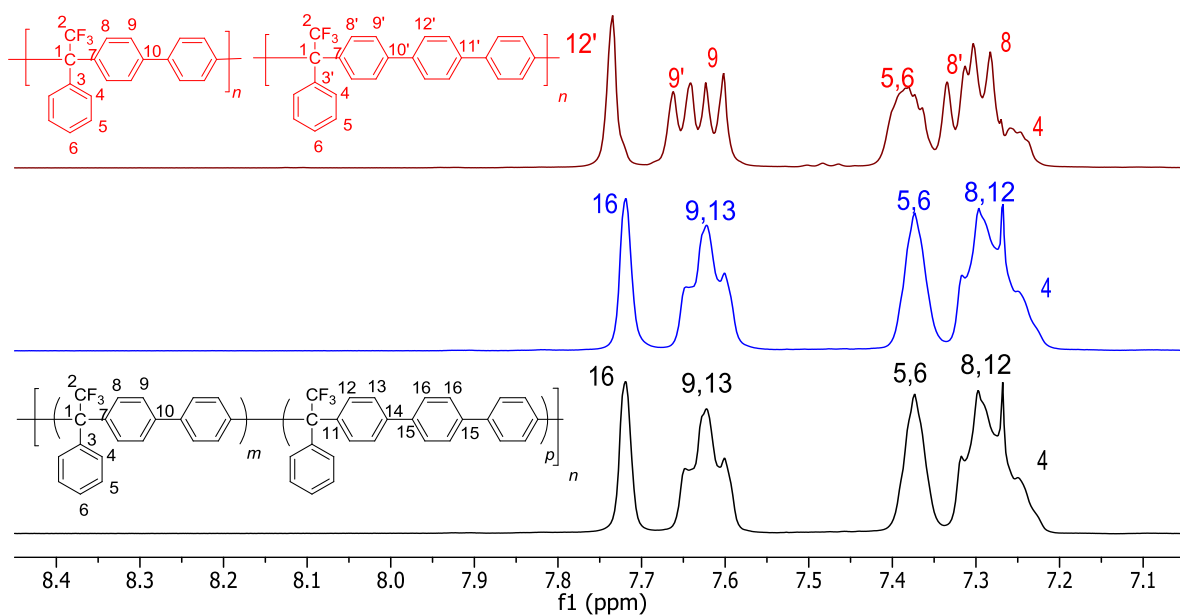


Figura 4.7. Espectro de RMN de ^1H del copolímero **3ab** en cloroformo. (Mezcla física rojo, experimento 1 azul y experimento 2 negro).

En los espectros de ^{13}C podemos observar la señal del C1 que tiene un acoplamiento a dos ligaduras de distancia con flúor en 65 ppm, no se observan diferencias en los carbonos protonados que van de 126 a 131 ppm por lo que se busca un carbono sensible a forma de distribución de los comonómeros y se determinó que la señal que podría indicarnos la distribución de las diadas “bb” “tt” y “bt” (bifenilo-bifenilo, terfenilo-terfenilo y bifenilo-terfenilo) es la señal atribuible al carbono cuaternario del intermonómero (C-3) que se localiza en 139.9 ppm. El espectro de la mezcla física sería prácticamente igual a un copolímero en bloque y la aparición de señales nos indicaría la señal atribuible a la diada “bt”.

Al analizar la zona correspondiente a los carbonos no protonados podemos observar tres conjuntos de señales, para la mezcla física observamos cuatro señales bien definidas correspondientes a cada uno de los carbonos no protonados, de bifenilo en 139.4 y 139.3 ppm (C-7 y C-10 respectivamente) y dos señales en 139.3 y 139.2 ppm para los C-7' y -10' de *p*-terfenilo, en cambio para los copolímeros se observa un conjunto de señales anchas y poco definidas, una señal en 139.7 ppm correspondiente a los carbonos no protonados centrales del *p*-terfenilo y la señal atribuible al C-3, la cual en la muestra física, presenta dos señales bien definidas en 139.9 y 139.8 ppm para el carbono unido a dos ligaduras de distancia a bifenilo y *p*-terfenilo respectivamente, mientras que en el caso de los copolímeros observamos una señal extra atribuible a la diada “bt” en medio de ambas señales. Figura 4.9.

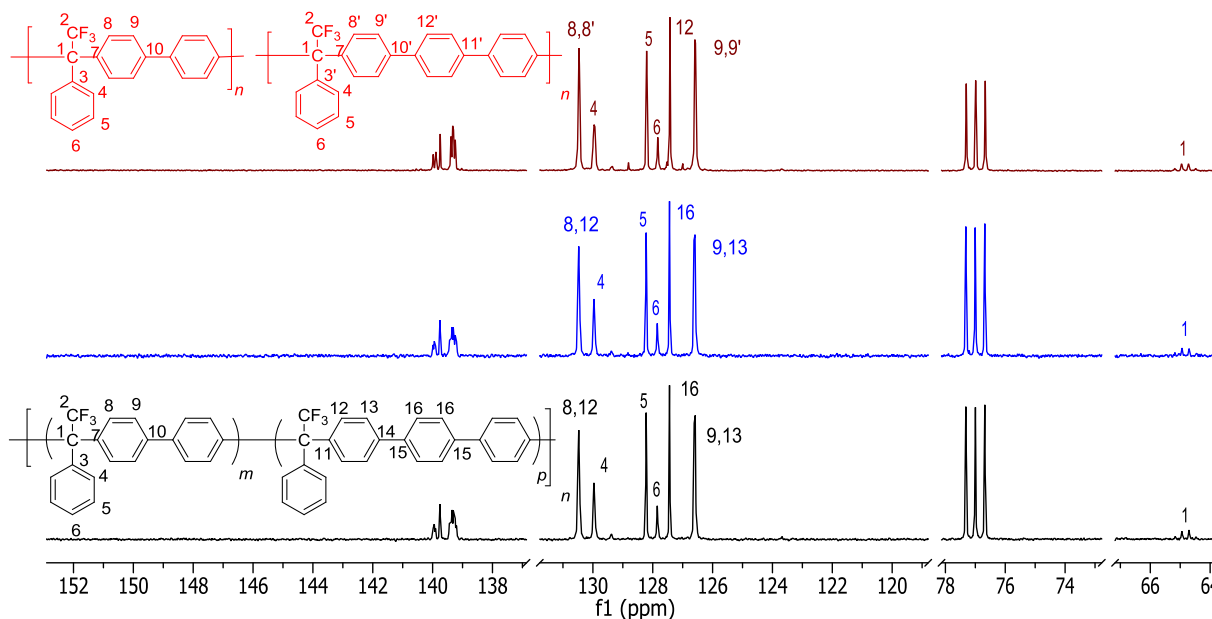


Figura 4.8. Espectro de RMN de ^{13}C del copolímero **3ab** en cloroformo. (Mezcla física rojo, experimento 1 azul y experimento 2 negro).

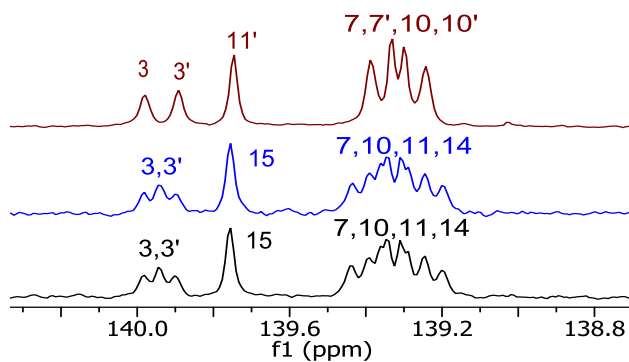


Figura 4.9. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C para el copolímero **3ab** (mezcla física rojo, experimento 1 azul y experimento 2 negro).

Al no observar cambios en los espectros de los copolímeros se concluye que para esta reacción la forma de adición de comonómeros e intermonómero no afecta en la microestructura y en ambos experimentos se obtienen copolímeros al azar, esto debido a que no existe una marcada diferencia en reactividad entre bifenilo y *p*-terfenilo.

Para lograr la obtención de copolímeros en bloque se planteó la obtención de prebloques y en un segundo paso juntarlos. Se decide iniciar primero la reacción con bifenilo y posteriormente iniciar la reacción con *p*-terfenilo, al cabo de un tiempo juntarlas y dejar que la reacción continúe. Las condiciones de reacción se presentan a continuación.

Tabla 4.4 Condiciones experimentales para la obtención del copolímero en bloque **3ab**.

Experimento	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
Prebloque con bifenilo	0.61	2.3	5.9	Estequiométrica, directa, 20h	1.028	99
Prebloque con <i>p</i> -terfenilo	0.42	2.3	5.9	Estequiométrica, directa 2h		

Una vez que los prebloques se juntan, la mezcla de reacción continúa en agitación por 7h, al cabo de este lapso se vierte en metanol y el producto obtenido se lava a reflujo con metanol caliente. La microestructura se determinó por medio de RMN de ^1H y ^{13}C . Figura 4.10.

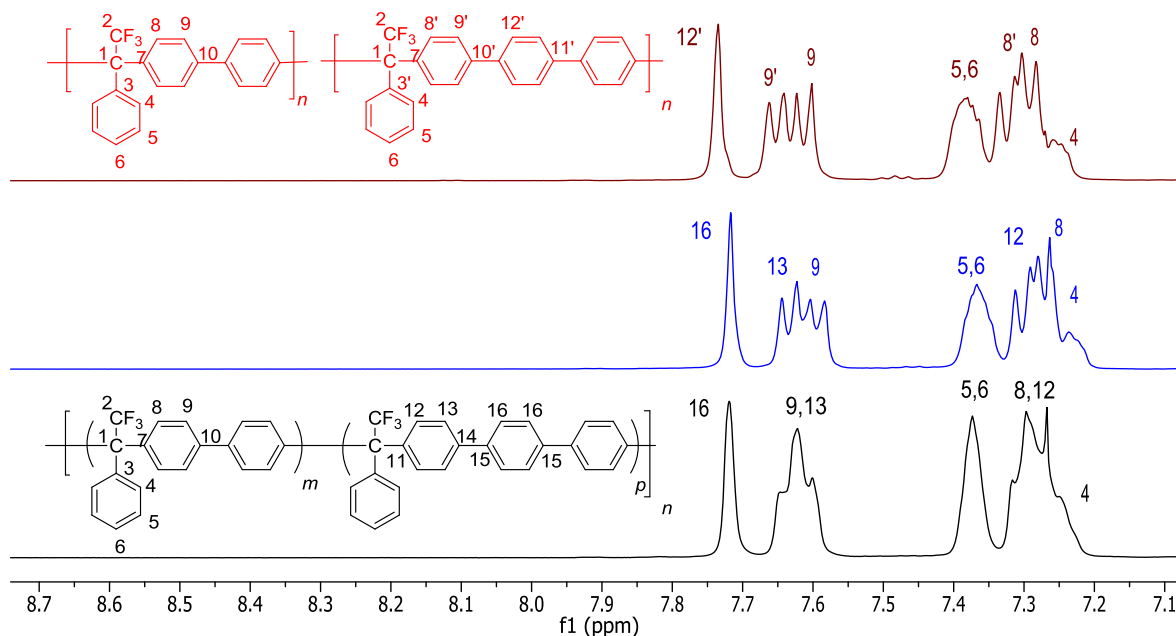


Figura 4.10. Espectro de RMN de ^1H para el copolímero **3ab**. Mezcla física rojo, copolímero en bloques azul, copolímero al azar negro.

En el espectro de protón podemos observar que el material sintetizado mediante la obtención de prebloques muestra el mismo patrón que el observado en la muestra física con los dos dobletes para los protones de bifenilo y *p*-terfenilo situados en 7.6 y 7.64 ppm respectivamente.

En la Figura 4.11 se observa que los espectros de la muestra física y del copolímero obtenido mediante prebloques son prácticamente iguales a excepción que en el copolímero se logra observar una pequeña señal atribuible a la diada de “bt” corroborando así que se llevó a cabo la copolimerización de los prebloques y no es una mezcla de homopolímeros.

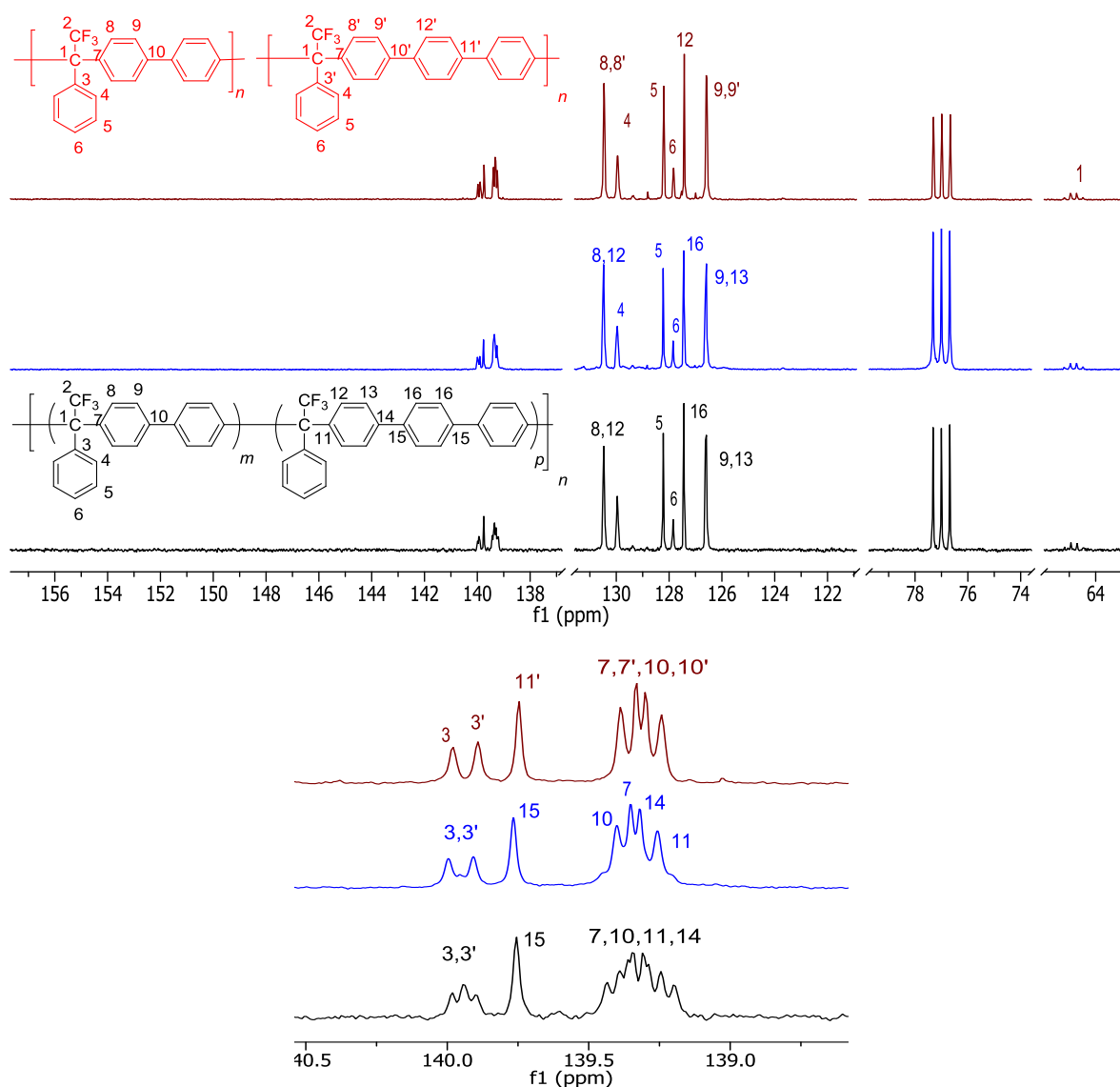
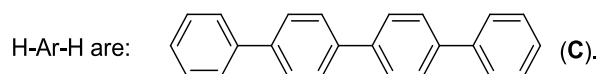
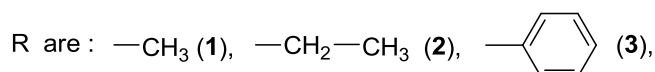
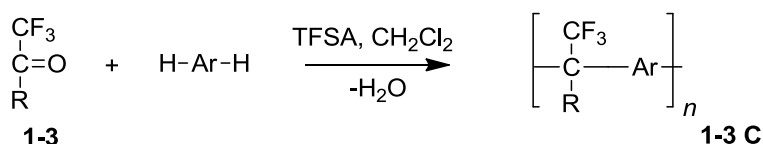


Figura 4.11. Espectro de RMN de ^{13}C para el copolímero **3ab** (Mezcla física rojo, copolímero en bloques azul, copolímero al azar negro) arriba y ampliación abajo.

Con los resultados observados podemos decir que no es posible obtener copolímeros en bloque en un solo paso debido a que no existe una marcada diferencia en la reactividad de los comonómeros y la reacción de policondensación no es irreversible.

4.2.2 Síntesis de polímeros basados en diferentes cetonas fluoradas y *p*-cuaterfenilo

Debido a la baja solubilidad del *p*-cuaterfenilo existen pocos ejemplos de la incorporación directa de este monómero en una cadena polimérica,³³ al llevar a cabo esta síntesis serían de los pocos ejemplos donde se mostraría esta incorporación a temperatura ambiente sin la utilización de catalizadores metálicos. Esquema 4.11. Además que se ha reportado que la adición de grupos fenilo en polímeros similares aumentan sus propiedades de permeabilidad y selectividad al igual que sus propiedades térmicas.³⁴



Esquema 4.11. Policondensación de trifluoro cetonas con *p*-cuaterfenilo.

La polimerización de las trifluorocetonas con *p*-cuaterfenilo proporciona un producto aparentemente polimérico e insoluble en forma de partículas finas color blanco. Se llevaron a cabo distintos análisis para confirmar dicha naturaleza.

Los análisis de TGA en atmosfera de nitrógeno y aire no muestran ninguna pérdida de masa por debajo de 500°C lo cual confirma la naturaleza polimérica de las partículas. Los espectros de IR-ATR muestran las bandas características para las vibraciones C-H y C=H así como las C-F en 2900, 3150 y 750 cm^{-1} respectivaemnte. Figuras 4.12, 4.13 y 4.14.

Para corroborar que se había logrado la incorporación del *p*-cuaterfenilo se llevaron a cabo espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido, observándose los picos característicos a campo bajo entre 120 y 145 ppm para los carbonos aromáticos y, en el caso de las cetonas alifáticas, el pico correspondiente a los CH_3 CH_2 a campo alto en 17 y 20 ppm respectivamente, también se observa la señal atribuible al carbono que soporta el CF_3 en 50, 59 y 65 ppm para los polímeros **1c**, **2c** y **3c** respectivamente, así mismo se observa en CP/MAS, por sus siglas en inglés (cross polarization magic angle spinning), de flúor un singulete en 30 ppm para los tres polímeros, corroborando así la polimerización de las fluorocetonas con *p*-cuaterfenilo.

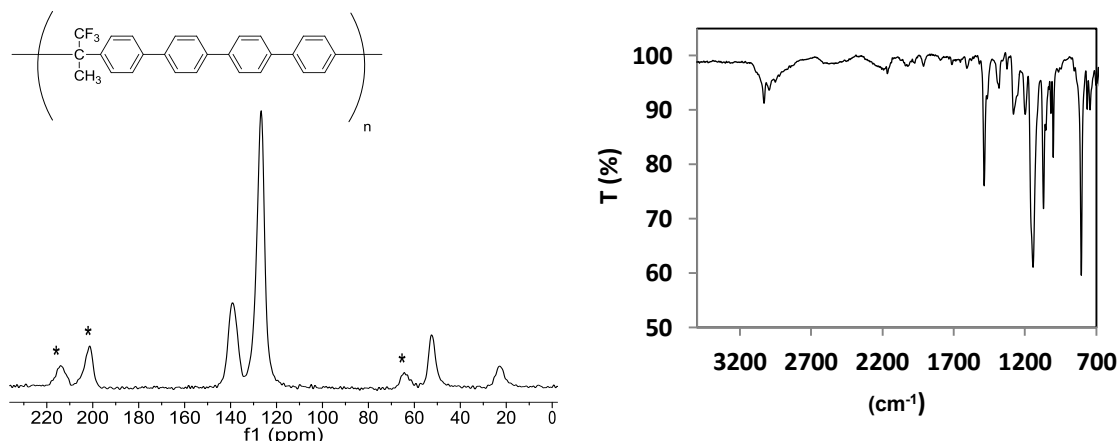


Figura 4.12. Espectro de RMN en estado sólido ^{13}C CP/MAS y espectro de IR-ATR del polímero **1C** (*) señales satélite.

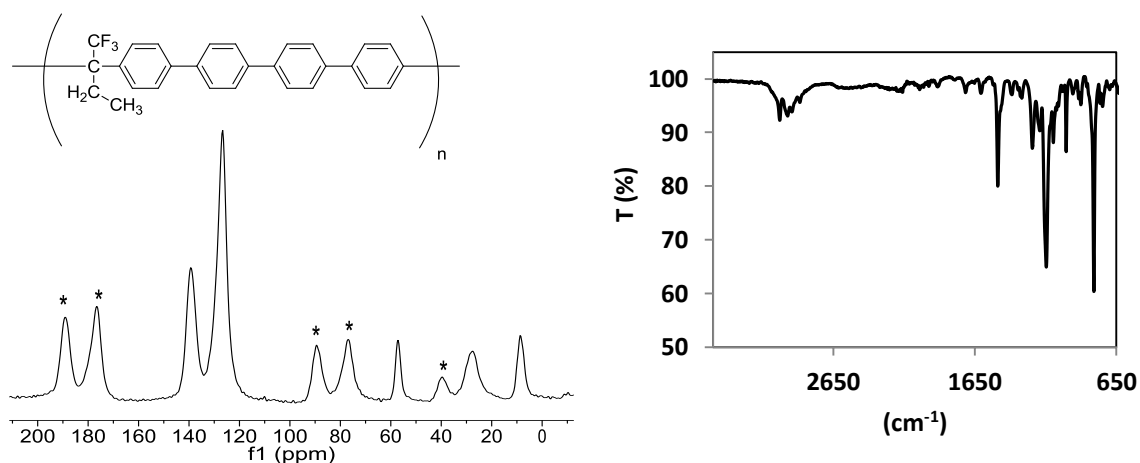


Figura 4.13. Espectro de RMN en estado sólido ^{13}C CP/MAS y espectro de IR-ATR del polímero **2C** (*) señales satélite.

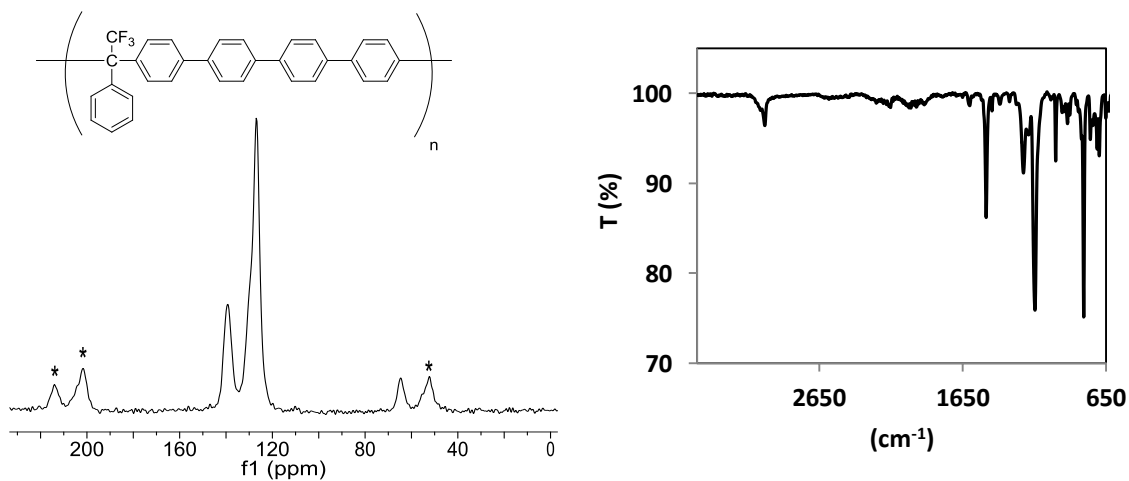


Figura 4.14. Espectro de RMN en estado sólido ^{13}C CP/MAS y espectro de IR-ATR del polímero **3C** (*) señales satélite.

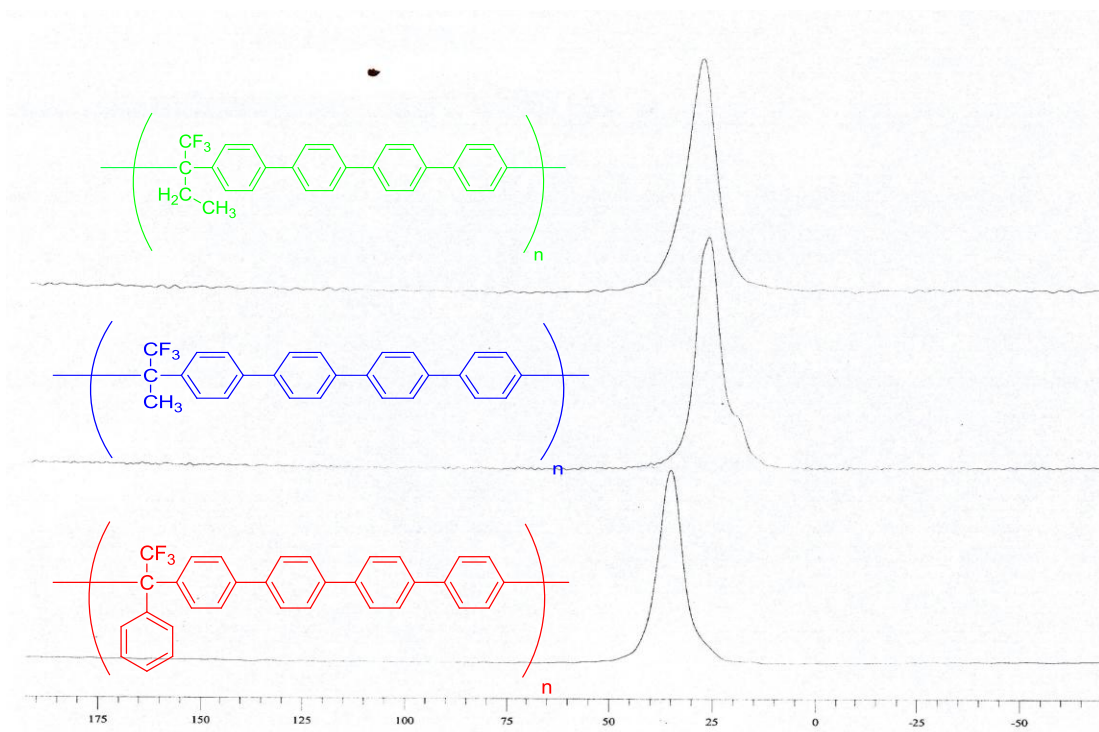


Figura 4.15. Espectro de RMN en estado sólido de ^{19}F para los polímeros **1C**, **2C** y **3C**.

La superficie de los polímeros se observó por medio de microscopía electrónica de barrido, las muestras son heterogéneas, compuestas de partículas aglomeradas, de superficie rugosa, en el polímero **3C** podemos observar partículas de forma elipsoidal y superficie con mayor proporción de poros comparada con las otras dos muestras. Los poros que se observan en las tres muestras se encuentran interconectados formando túneles, aunque en la muestra **3C** los poros son más definidos y con un diámetro mayor de entre 20 y 50nm. Figura 4.16.

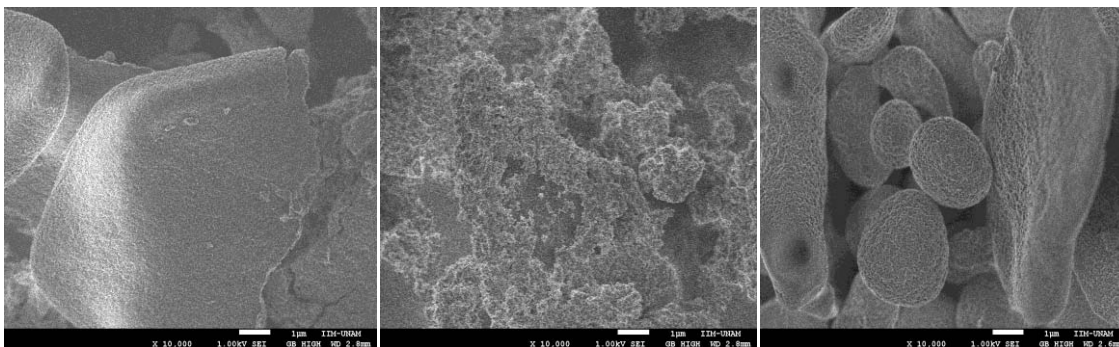


Figura 4.16. Fotografías SEM a $\times 10000$ de los polímeros **1C**, **2C** y **3C** respectivamente.

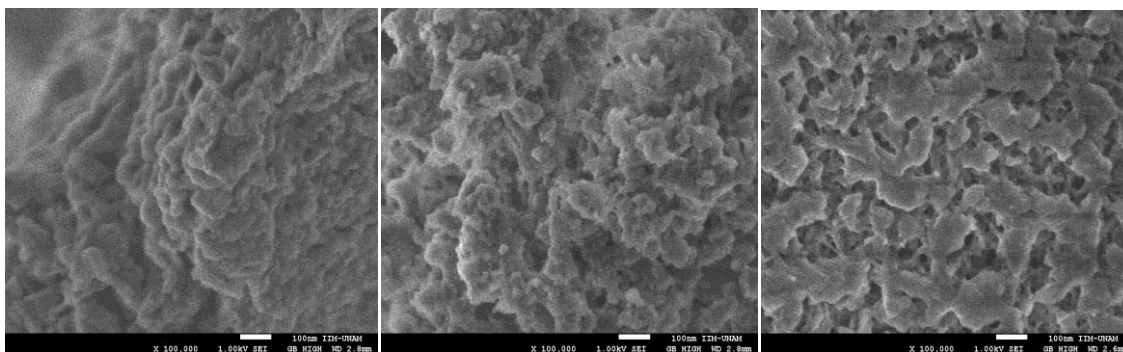


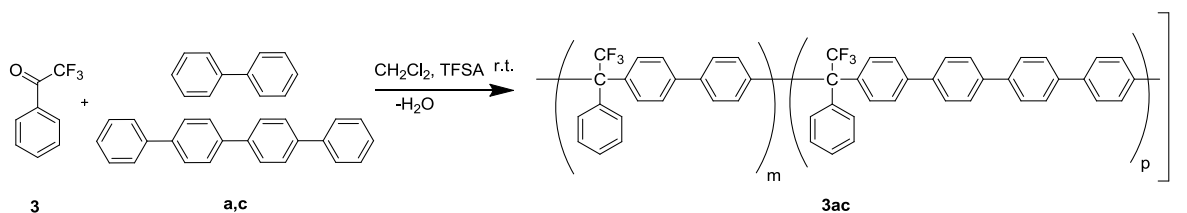
Figura 4.17. Fotografías SEM a $x=100000$ de los polímeros **1C**, **2C** y **3C** respectivamente.

Al observar que los polímeros tienen una superficie porosa podrían ser buenos candidatos para materiales adsorbentes.

Es conocido que la copolimerización es un método muy eficaz para incrementar la solubilidad de polímeros con estructuras rígidas, en este caso *p*-cuaterfenilo, por tanto buscamos la síntesis de polímeros solubles con *p*-cuaterfenilo en su estructura mediante la copolimerización con bifenilo y *p*-terfenilo.

4.2.3 Síntesis de copolímeros basados en 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo, *p*-cuaterfenilo

Se llevaron a cabo copolimerizaciones con 2,2,2-trifluoroacetofenona y una mezcla de *p*-cuaterfenilo/bifenilo con diferentes proporciones de *p*-cuaterfenilo y a dos concentraciones.



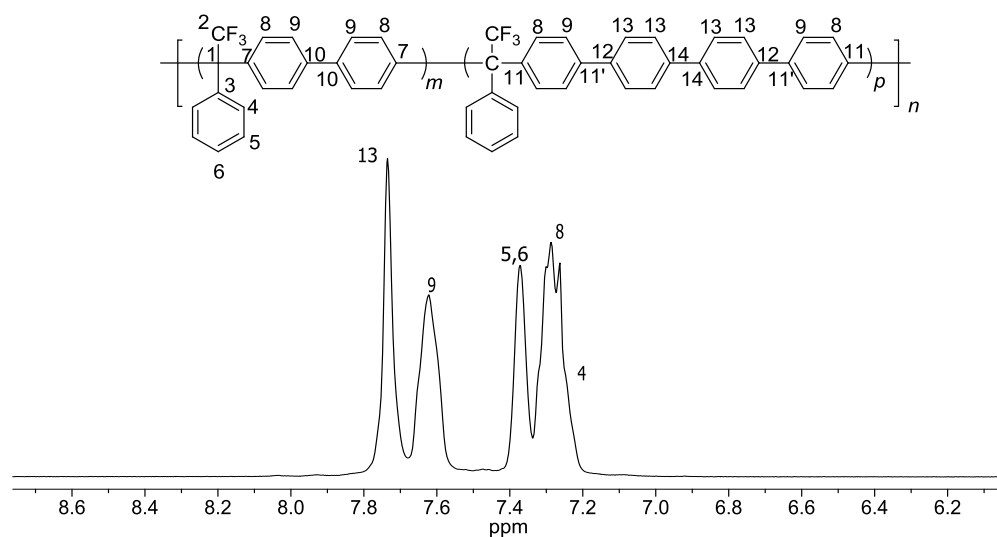
Esquema 4.12. Copolimerización de 2,2,2-trifluoroacetofenona y *p*-cuaterfenilo/bifenilo.

Tabla 4.5. Resultados de la policondensación para la obtención de copolímeros con *p*-cuaterfenilo.

Polímero	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
3(0.75a + 0.25c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r.24h	0.74	99
3(0.50a + 0.50c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r. 24h	1.43	98
3(0.25a + 0.75c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r.24h	insoluble	95
3(0.75a + 0.25c)	0.42	1	6.6	estequiométrica, t.r.24h	1.18	99
3(0.50a + 0.50c)	0.41	1	6.7	estequiométrica, t.r.24h	1.07	98

Se probaron concentraciones bajas para favorecer la solubilidad del *p*-cuaterfenilo, una vez obtenidos los copolímeros totalmente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos a concentraciones de 0.25 M se trató de incrementar el peso molecular aumentando la concentración a 0.4 M, se lograron obtener copolímeros totalmente solubles y con una viscosidad similar a los obtenidos a concentraciones de 0.25 M pero con una menor relación TFSA/cetona. La síntesis con 75% *p*-cuaterfenilo 25% bifenilo proporciona un material polimérico insoluble muy parecido a las partículas obtenidas con 100% *p*-cuaterfenilo.

Todos los polímeros se reprecipitaron y lavaron con metanol y acetona calientes para remover el *p*-cuaterfenilo que no reaccionó. La alta solubilidad de los polímeros obtenidos nos permitió llevar a cabo estudios de RMN para corroborar su estructura.

Figura 4.18. Espectro de RMN de ¹H para el copolímero **3(0.50a + 0.50c)** en CDCl₃.

En el espectro de ^1H , Figura 4.18, podemos observar claramente la incorporación de *p*-cuaterfenilo ya que se observa un singulete asignado a los protones centrales (H-13) en 7.5 ppm.

En el espectro de ^{13}C podemos observar señales de resonancia atribuidas a fragmentos de bifenilo y *p*-cuaterfenilo adyacentes a la 2,2,2-trifluoroacetofenona. El patrón de señales centradas en 139.9 ppm se atribuye a la presencia de tres diadas bifenilo-bifenilo, cuaterfenilo-cuaterfenilo y bifenilo-cuaterfenilo (“*bb*” “*cc*” y “*bc*”) característicos de un copolímero al azar, al igual podemos observar la señal atribuida a los carbonos protonados centrales del *p*-cuaterfenilo en 127.4 ppm. Figura 4.19.

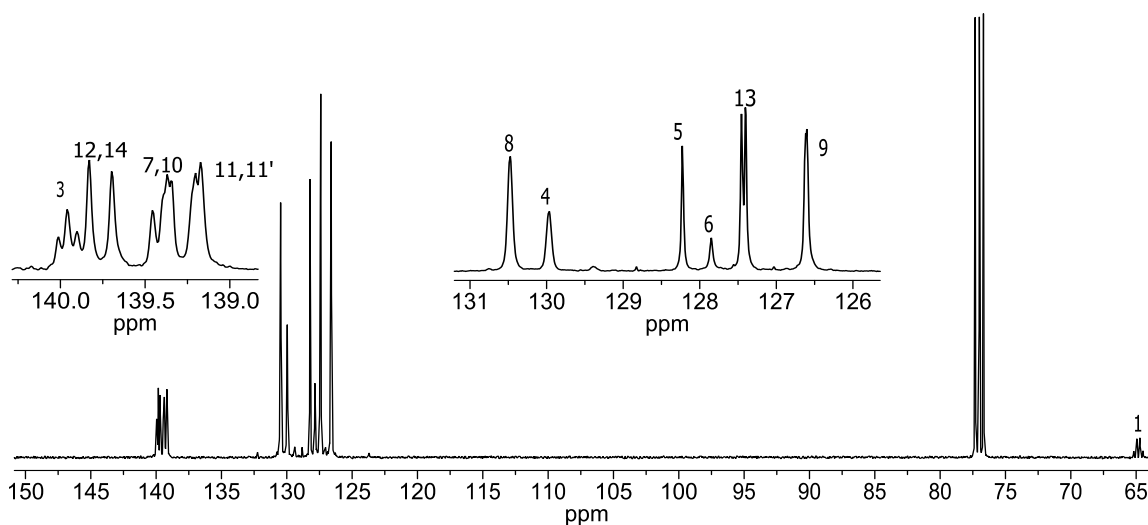
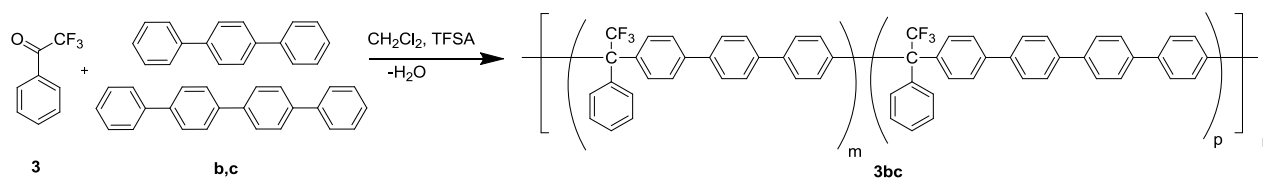


Figura 4.19. Espectro de RMN de ^{13}C del copolímero **3(0.50a + 0.50c)** en CDCl_3 .

4.2.4 Síntesis de copolímeros con 2,2,2-trifluoroacetofenona y *p*-terfenilo, *p*-cuaterfenilo

Al igual que las reacciones con bifenilo se realizaron copolímeros con *p*-terfenilo observando que proceden de manera similar. A pesar de la generalmente limitada solubilidad de los fragmentos de *p*-terfenilo y la insolubilidad de los fragmentos de *p*-cuaterfenilo se lograron obtener dos copolímeros totalmente solubles. Tabla 4.6.

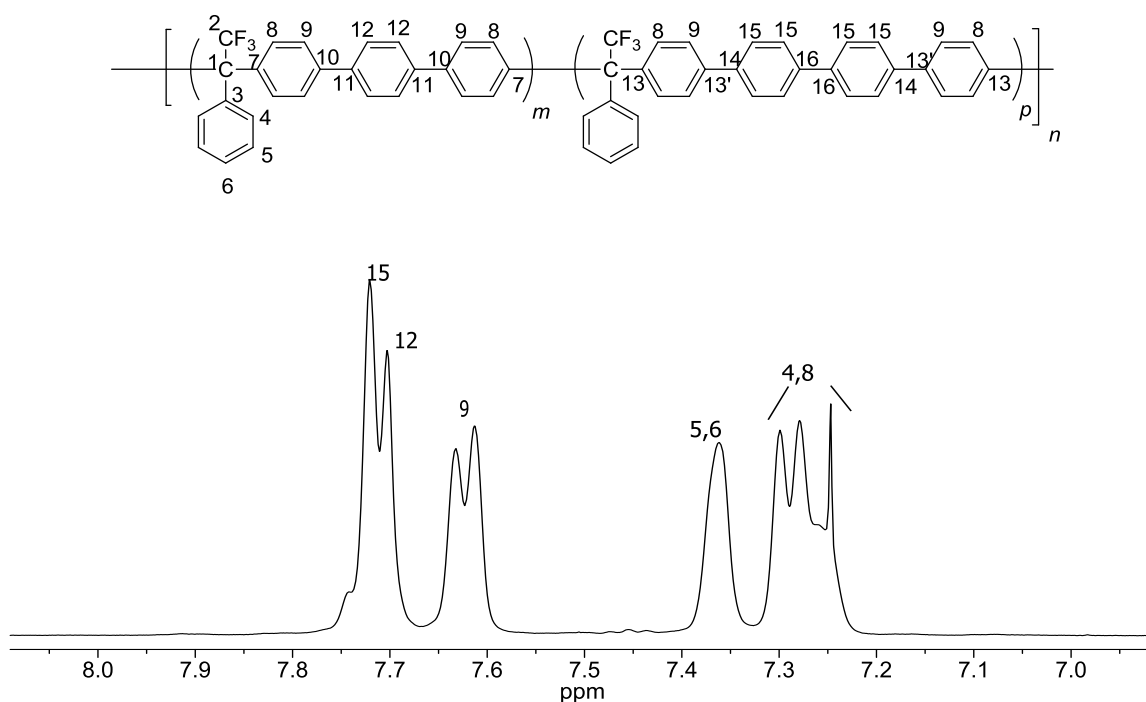


Esquema 4.13 copolymerización de 2,2,2-trifluoroacetofenona y *p*-cuaterfenilo/*p*-terfenilo

Tabla 4.6. Resultados de la policondensación para la obtención de copolímeros con *p*-cuaterfenilo

Polímero	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
3(0.75b + 0.25c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r.24h	0.78	99
3(0.50b + 0.50c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r. 24h	0.79	99
3(0.25b + 0.75c)	0.25	1	11.3	estequiométrica, t.r.24h	insoluble	95
3(0.50b + 0.50c)	0.41	1	6.7	estequiométrica, t.r.24h	0.84	98

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por medio de RMN de protón y ^{13}C , en el espectro de protón podemos corroborar la incorporación de ambos compuestos aromáticos, ya que se observan dos singuletes atribuidos a los protones centrales tanto de *p*-terfenilo como *p*-cuaterfenilo en 7.7 y 7.73 ppm respectivamente. Figura 4.20.

Figura 4.20. Espectro de RMN de ^1H del copolímero **3(0.50b + 0.50c)** en CDCl_3 .

En el espectro de ^{13}C podemos observar las señales de los carbonos protonados centrales tanto de *p*-terfenilo como de *p*-cuaterfenilo como un singulete en 127.4 y 127.5ppm respectivamente, y se observa una señal ancha atribuible al C1 de la 2,2,2-trifluoroacetofenona unido a *p*-terfenilo y *p*-cuaterfenilo en la zona de carbonos no protonados (139.8 ppm), indicándonos un copolímero al azar. Figura 4.21.

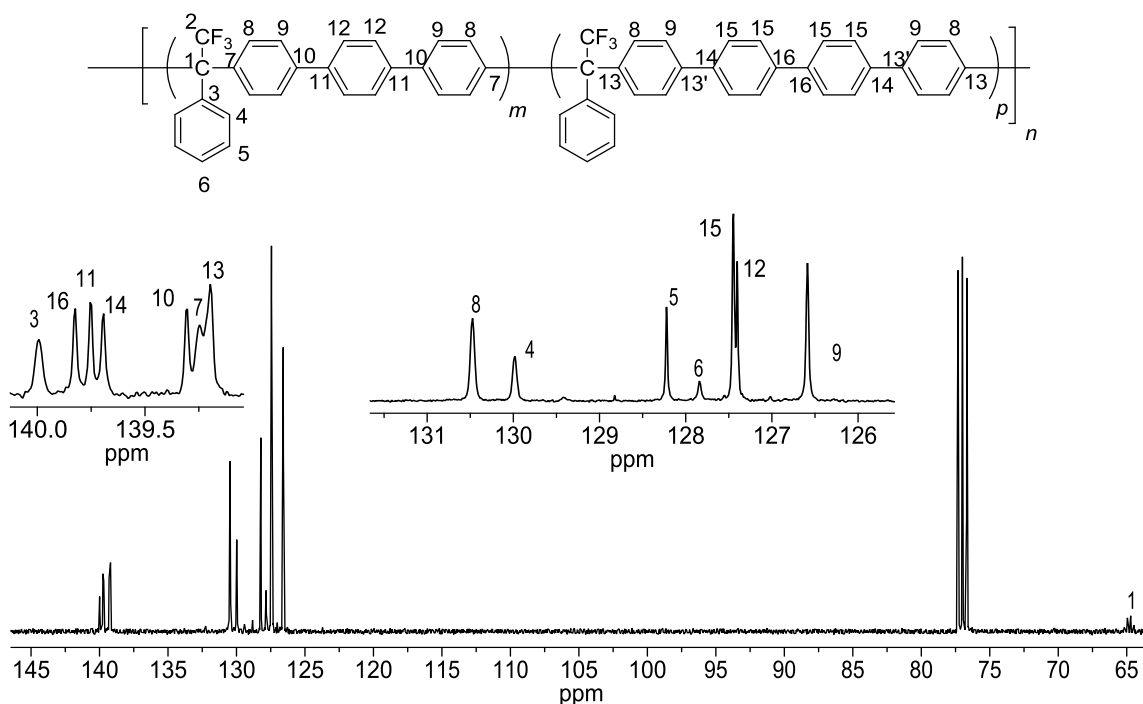


Figura 4.21. Espectro de RMN de ^{13}C del copolímero **3(0.50b + 0.50c)** en CDCl_3 .

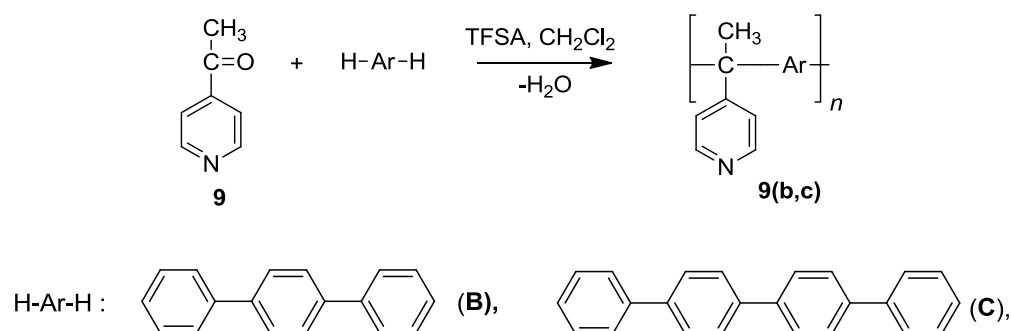
Con los estudios de resonancia se observa que existe una alta regioselectividad en este tipo de reacciones que arrojan polímeros con una sustitución *para* de los fragmentos aromáticos. Cabe señalar que haciendo un análisis de las integrales en los espectros de protón, es posible determinar con exactitud la composición de los copolímeros obtenidos corroborándose la proporción de *p*-cuaterfenilo en la cadena polimérica.

4.2.5 Síntesis de polímeros y copolímeros con 4-acetilpiridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados

Polímeros que en su estructura contienen piridina son una clase de polímeros que exhiben interesantes propiedades debido a la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo, tales como la facilidad de sufrir una modificación química³⁵ o la formación de redes mediante puentes de hidrogeno con ácidos³⁶. La relativamente baja basicidad del nitrógeno hace posible que se lleven a cabo reacciones en los polímeros con piridina; por ejemplo reacciones con ácidos, cuaternización y formación de complejos con metales.³⁷

La presencia de un heteroátomo hace que los mecanismos de polimerización muestren características únicas. Adicionalmente este tipo de polímeros son muy atractivos en aplicaciones como polielectrolitos.

Por lo tanto estamos interesados en desarrollar una polimerización que sea compatible con la funcionalidad del heteroátomo y proporcionar un proceso que permita conservar dicha funcionalidad en el producto final, planteando así, la utilización de la reacción de polihidroalquilación en medio superácido para la obtención de una serie de polímeros aromáticos que contengan unidades de piridina en su estructura, mediante el Esquema 4.14.



Esquema 4.14. Policondensación de 4-acetilpiridina con diferentes compuestos aromáticos desactivados frente a la reacción de sustitución electrofílica aromática.

Las condiciones reacción se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Resultados de la policondensación para la obtención polímeros con 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo, *p*-cuaterfenilo.

Polímero	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
9b	0.5	2	10.4	estequiométrica, directa t.r.26h	0.46	65
9b	0.51	2	8.3	Exceso 30%, t.r.22h	1.42	87
9c	0.35	1.5	11.6	Exceso 38%, t.r.4 días	insoluble	92

Podemos observar que la reacción de 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo que se lleva a cabo en condiciones no estequiométricas (30% de exceso del compuesto carbonílico) arroja un polímero con valores más elevados de viscosidad y un rendimiento mayor en menor tiempo de reacción.

La reacción con *p*-cuaterfenilo se lleva a cabo con exceso y a una concentración menor para favorecer un poco la solubilidad del *p*-cuaterfenilo, cabe señalar que los productos obtenidos son las sales del ácido TFSA correspondientes por lo que es necesario una reprecipitación para obtener el polímero deseado. El polímero con *p*-cuaterfenilo después de su reprecipitación es insoluble por lo que no se pudo determinar su viscosidad, pero los análisis termogravimétricos confirman el carácter polimérico del material obtenido, ya que su temperatura de descomposición es por arriba de 400°C.

Los polímeros con *p*-terfenilo son totalmente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes, lo cual hizo posible su caracterización por medio de RMN. Los espectros se muestran a continuación.

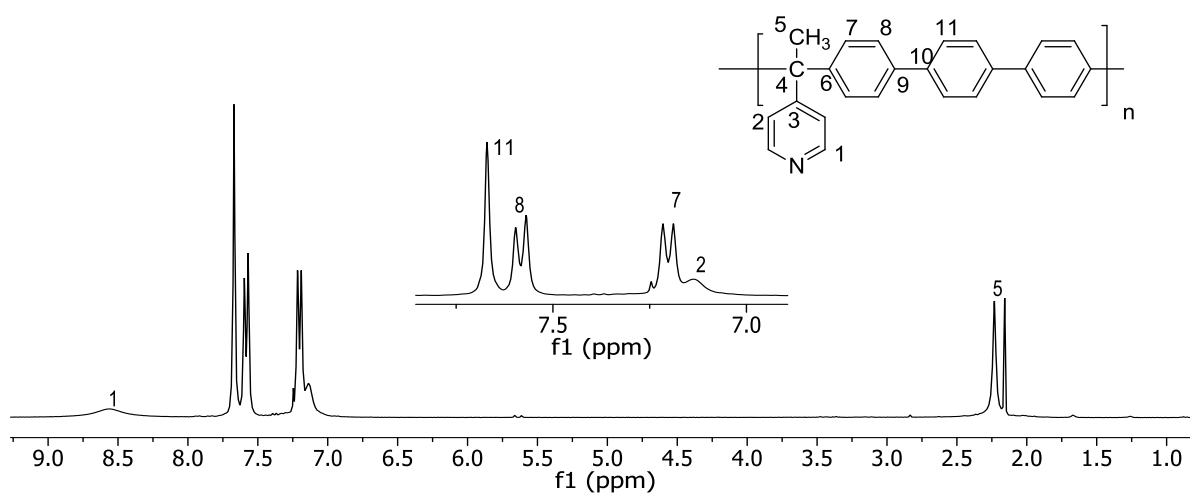


Figura 4.22. Espectro de RMN de ^1H del polímero **9b** en CDCl_3 .

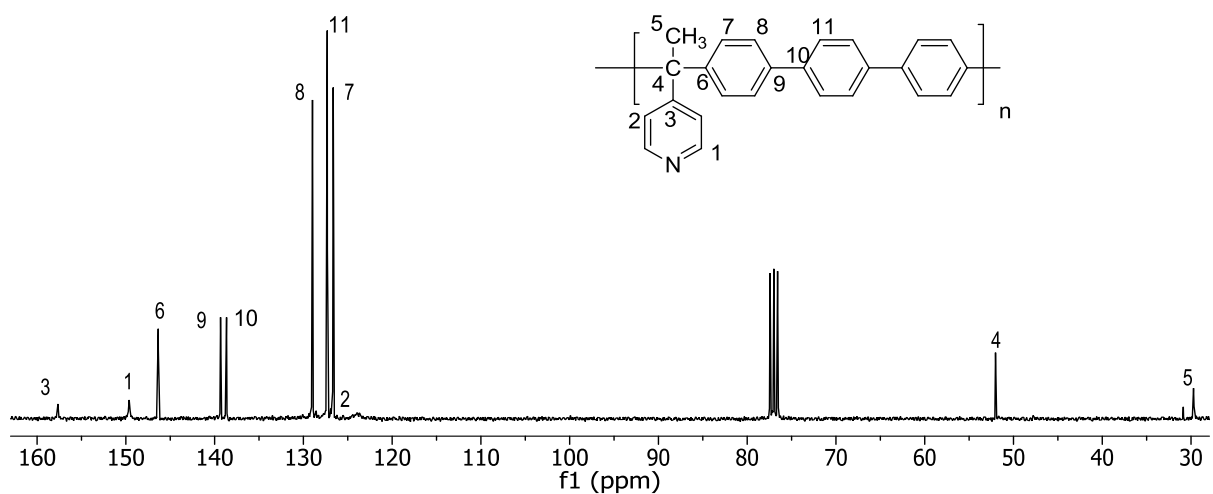
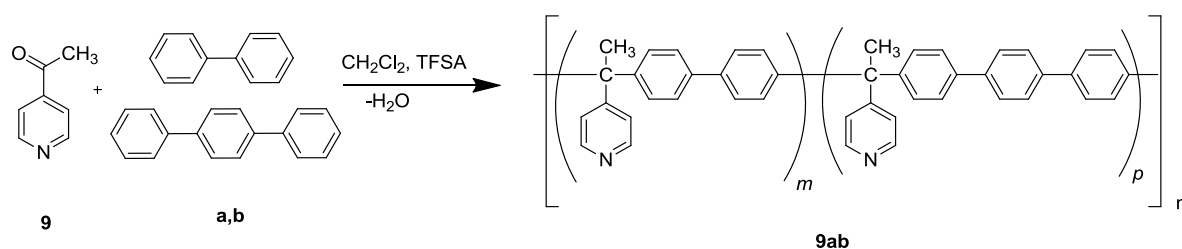


Figura 4.23. Espectros de RMN de ^{13}C del polímero **9b** en CDCl_3 .

En el espectro de protón se observan claramente las señales características de los protones CH₃ en 2.2 ppm y los protones aromáticos tanto del *p*-terfenilo como los del anillo de piridina. Figura 4.22. En el espectro de ¹³C es posible la asignación de todas las señales observadas, corroborando así la estructura del polímero planteada. Los estudios de resonancia muestran la alta regioselectividad de la reacción de policondensación con únicamente sustituciones *para* en el compuesto aromático. Figura 4.23.

Al observar que el polímero con *p*-cuaterfenilo es insoluble se llevaron a cabo copolímeros con bifenilo/terfenilo, bifenilo/cuaterfenilo y terfenilo/cuaterfenilo, para lograr obtener polímeros solubles que pudieran caracterizarse y procesar.

4.2.5.1 Copolímeros con 4-acetilpiridina y bifenilo/terfenilo



Esquema 4.15. Copolimerización de 4-acetilpiridina con 50% bifenilo, 50% *p*-terfenilo.

La reacción se llevó a cabo en condiciones no estequiométricas con un exceso del 20% de 4-acetilpiridina a una concentración de 0.6 M adicionando 2.8 mL de TFSA, el material obtenido presenta una viscosidad inherente de 0.73 dL/g y un rendimiento del 87%.

El polímero **9ab** es completamente soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes por lo cual fue posible su caracterización por medio de RMN. En el espectro de protón se observa la señal característica de los protones centrales del *p*-terfenilo con un singlete en 7.8 ppm así como la señal *orto* al nitrógeno en 8.8 ppm. Figura 4.23.

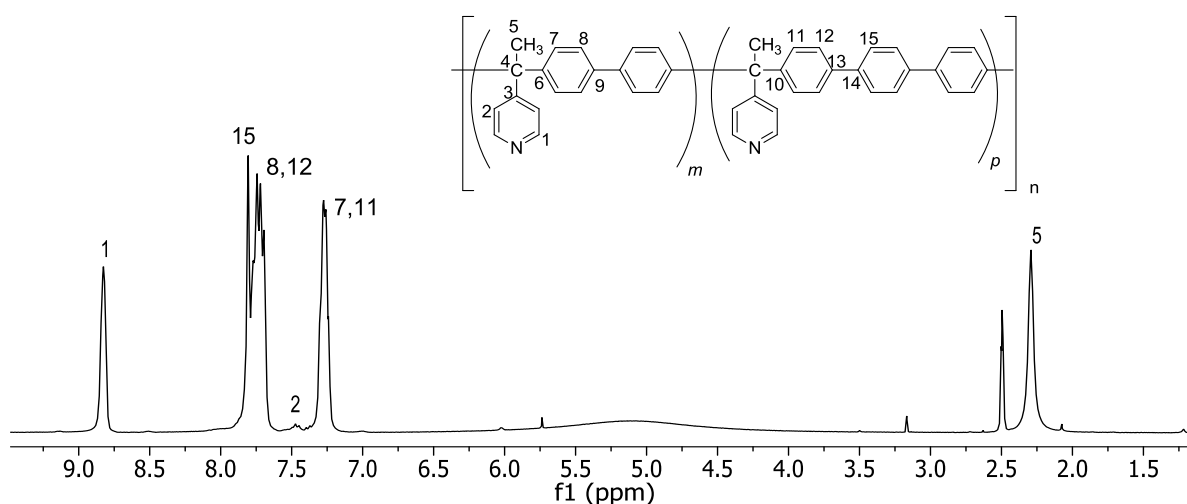
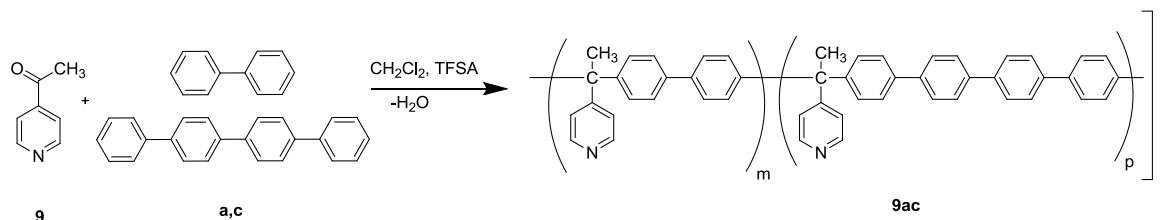


Figura 4.23. Espectro de RMN de ¹H del copolímero **9ab** en DMSO d₆.

4.2.5.2 Copolímeros con 4-acetilpiridina y bifenilo/*p*-cuaterfenilo



Esquema 4.16. Copolimerización de 4-acetilpiridina con 50% bifenilo, 50% *p*-cuaterfenilo.

La reacción se llevo a cabo con exceso de 4-acetilpiridina del 30% goteando la cetona (adición inversa) y una proporción 50-50% mol bifenilo- *p*-cuaterfenilo a una concentración de 0.4 M. El producto resultante es un material polimérico con un rendimiento del 70% totalmente soluble con lo cual fue posible su caracterización con estudios de RMN.

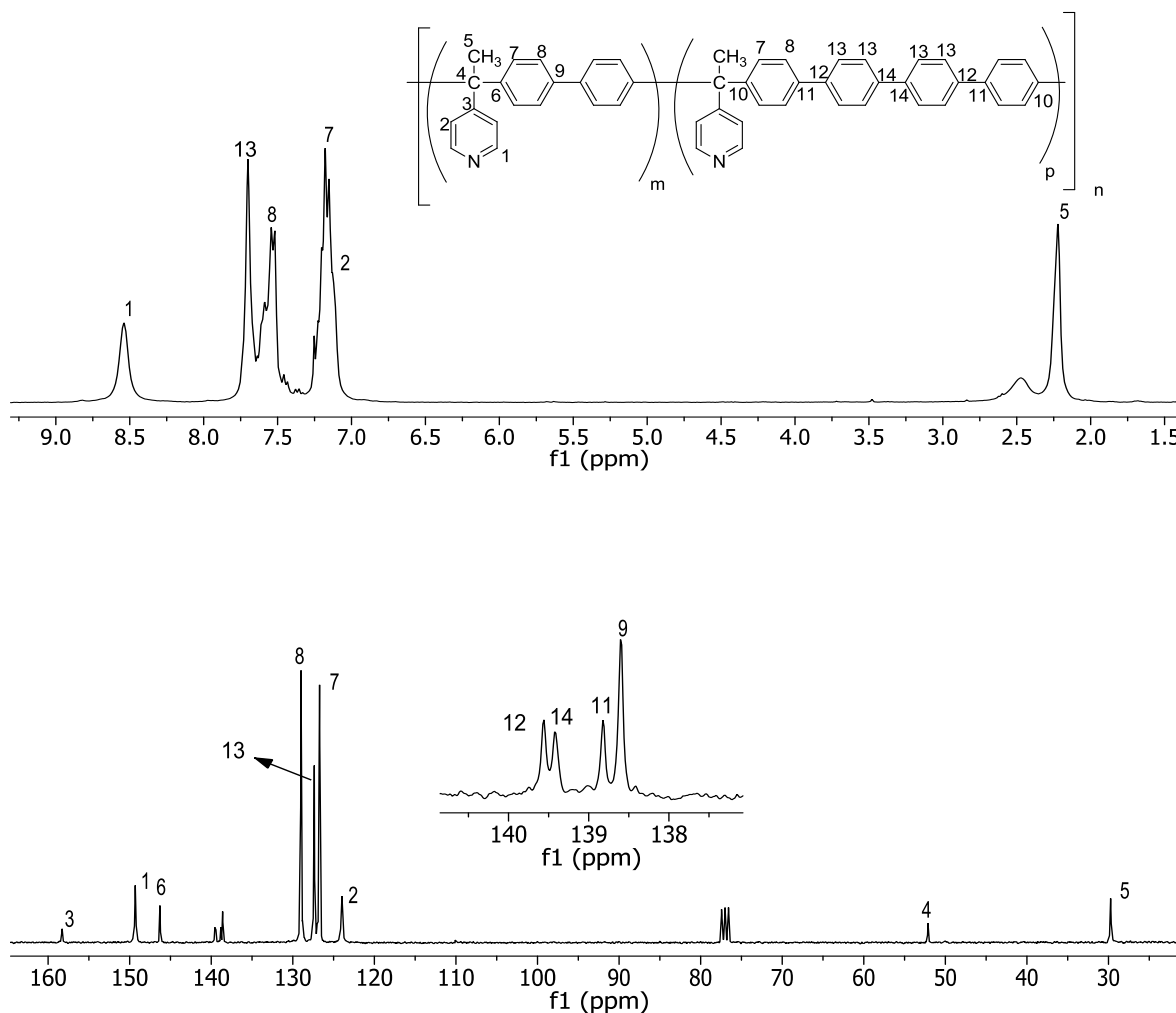
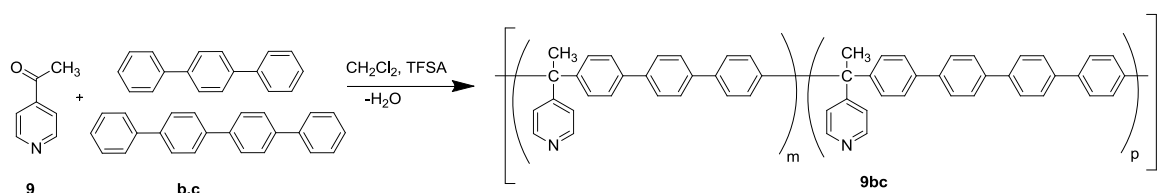


Figura 4.24. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero **9ac** en CDCl_3 .

Como se mencionó anteriormente, mediante las integrales en el espectro de protón se puede determinar la proporción de bifenilo y *p*-cuaterfenilo existentes en el polímero, en este caso, y tomando en cuenta el rendimiento, se puede observar que existe una mayor proporción de bifenilo lo cual es atribuible a la mayor solubilidad de éste en comparación con el *p*-cuaterfenilo en el medio de reacción. Figura 4.24.

4.2.5.3 Copolímeros con 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo/*p*-cuaterfenilo



Esquema 4.17. Copolimerización de 4-acetilpiridina con 50% *p*-terfenilo, 50% *p*-cuaterfenilo.

Esta reacción se lleva a cabo en condiciones no estequiométricas mediante adición inversa de cetona, sorpresivamente la polimerización ocurre de manera similar a la copolimerización con bifenilo, las fibras poliméricas obtenidas presentan una viscosidad inherente de 0.68 dL/g y un rendimiento del 77%, son totalmente solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, la caracterización se realizó por medio de RMN.

En el espectro de ^1H se observan los dos singuletes de los protones del anillo aromático central tanto de *p*-terfenilo y *p*-cuaterfenilo en 7.69 y 7.7 ppm respectivamente, observamos que la intensidad de la señal atribuida a *p*-cuaterfenilo es menor que la observada para terfenilo indicándonos que existe una mayor proporción de *p*-terfenilo en la cadena polimérica debido a que no reaccionó totalmente el *p*-cuaterfenilo. Figura 4.25.

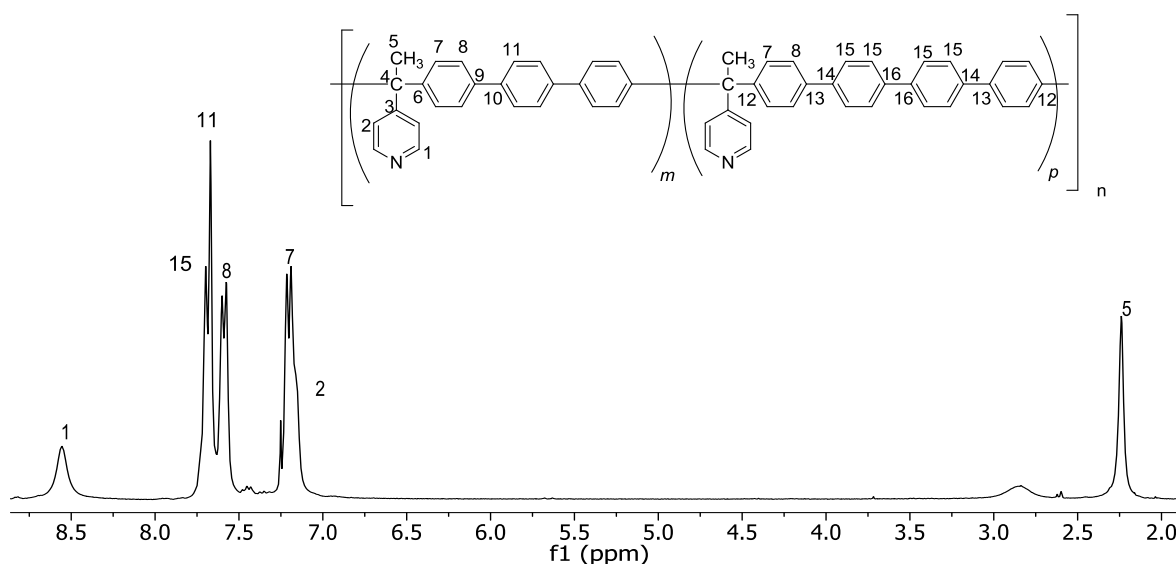


Figura 4.25. Espectro de RMN de ^1H del polímero **9bc** en CDCl_3 .

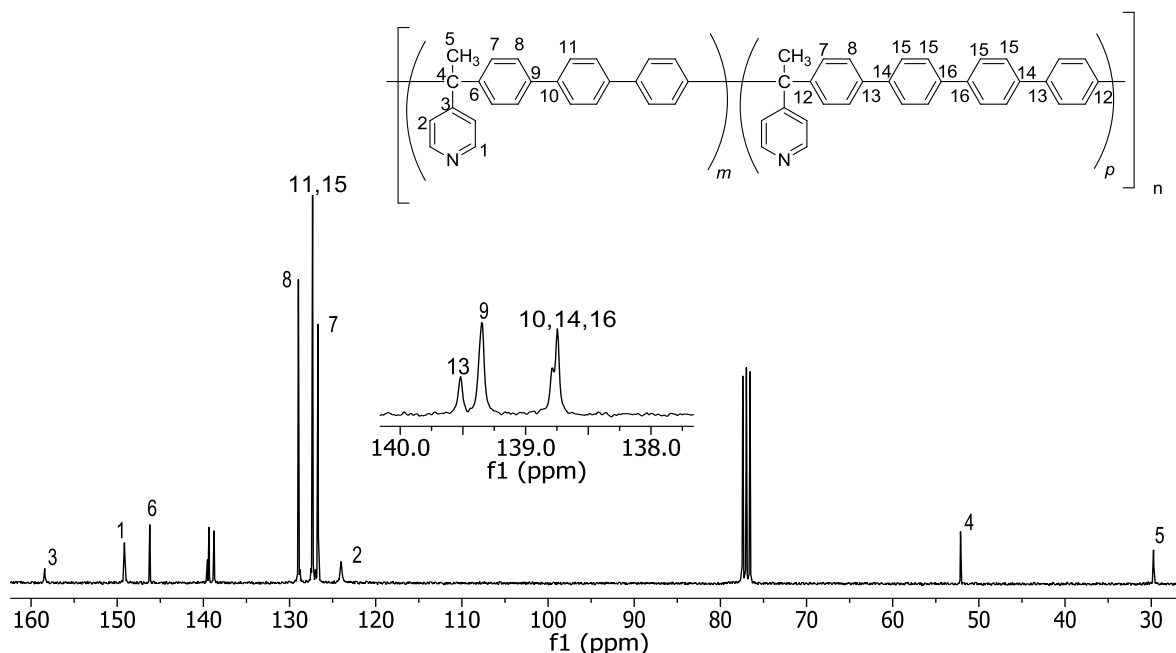
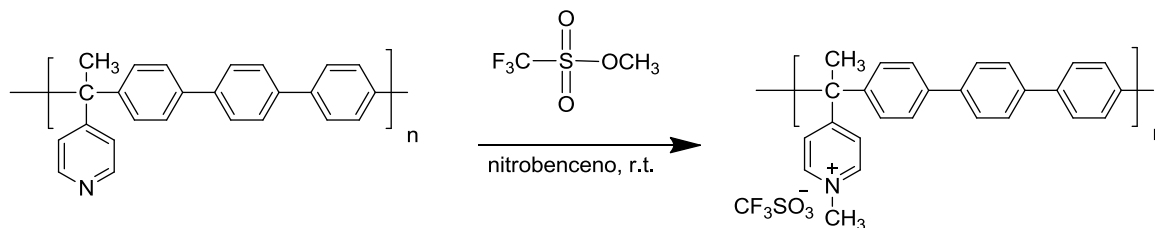


Figura 4.26. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **9bc** en CDCl_3 .

La copolimerización con *p*-terfenilo arroja un producto con mayores rendimientos y una viscosidad mayor si se compara con la copolimerización con bifenilo, indicándonos que a pesar de la menor solubilidad del *p*-terfenilo con respecto a bifenilo, el *p*-terfenilo presenta una mayor reactividad en este tipo de policondensaciones.

4.2.6 Modificación de polímeros

La modificación de polímeros se llevó a cabo con el polímero **9b** ya que es factible de modificar debido al par electrónico libre sobre el átomo de nitrógeno, varias reacciones de modificación son posibles entre las cuales están la formación de complejos metálicos que mediante la variación en el pH podrían liberarse, al igual que una reacción de cuaternización formando un polímero cargado positivamente que exhibiría propiedades muy diferentes a las del polímero virgen. La alquilación del anillo heterocíclico permite introducir cargas positivas en la cadena principal que conllevaría a un aumento en la selectividad en una aplicación de permeabilidad a gases. Esquema 4.18.



Esquema 4.18. Modificación química del polímero **9b** (metilación).

La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente colocando un exceso del 20% de metiltriflato manteniendo en agitación magnética la mezcla de reacción por seis horas, obteniéndose unas fibras de color amarillo claro con un rendimiento del 99%, totalmente soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Su caracterización se llevó a cabo por medio de RMN. Los espectros se muestran a continuación. Figura 4.27.

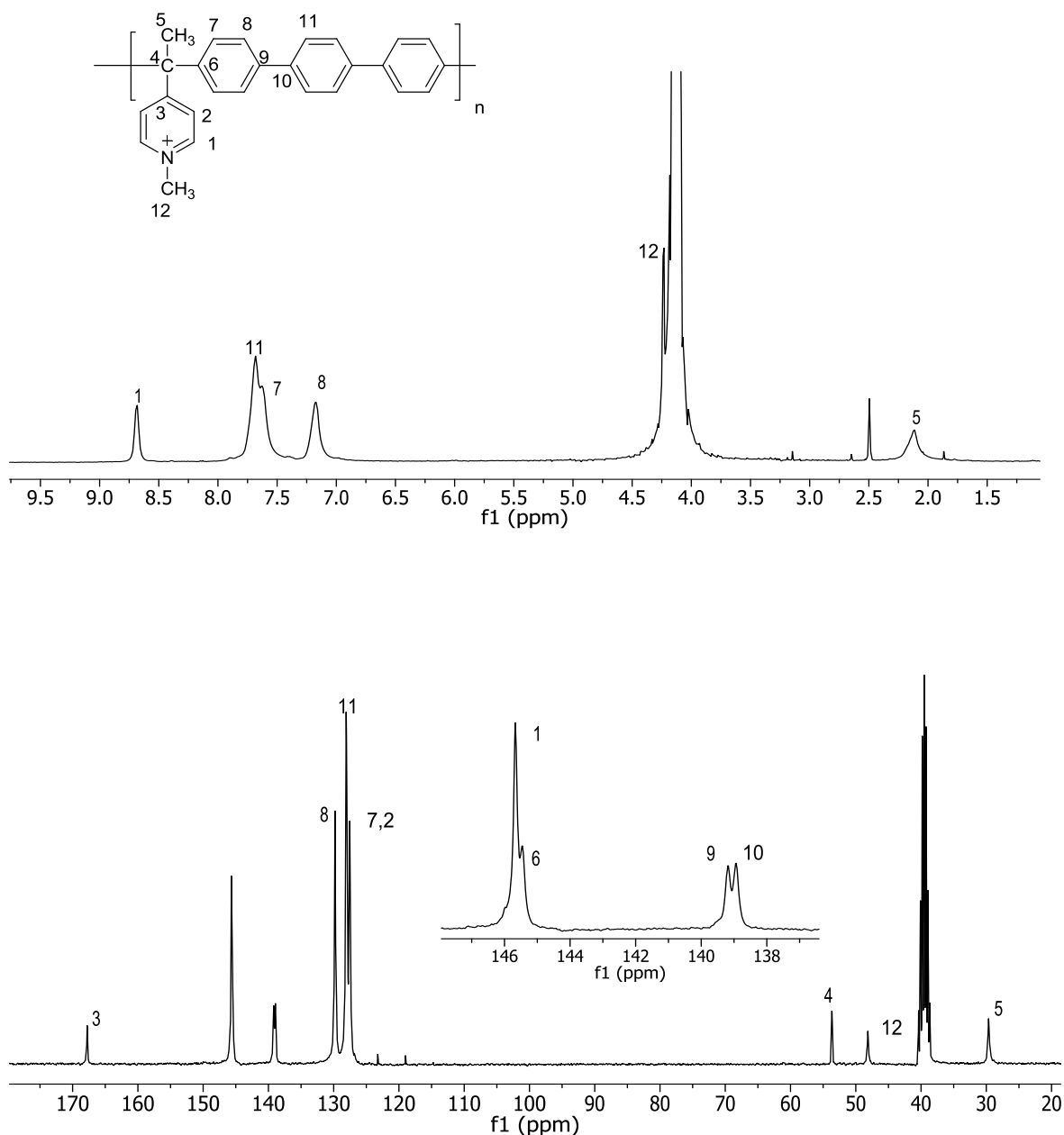
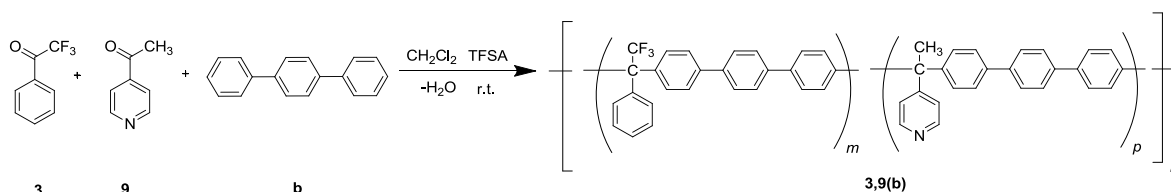


Figura 4.27. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero **9b** modificado.

4.2.7 Síntesis de copolímeros con diferentes cetonas fluoradas y *p*-terfenilo

La síntesis de estos copolímeros se llevó a cabo con dos diferentes cetonas; 2,2,2-trifluoroacetofenona y 4-acetilpiridina. La incorporación de átomos de flúor o grupos con átomos de flúor en las cadenas del polímero conduce a la obtención de polímeros con mayor transparencia, más solubles y con mayor estabilidad térmica que sus análogos hidrocarbonados³⁸ y, como se mencionó con anterioridad, los polímeros que en su estructura contienen piridina exhiben interesantes propiedades debido a la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo, tales como la facilidad de sufrir una modificación química, formación de puentes de hidrógeno, y formación de complejos metálicos⁴³. Debido a las características de ambas cetonas se propuso la síntesis de un copolímero que pudiera combinar sinérgicamente ambas propiedades.

Ésta se llevó a cabo a una concentración 0.65 M con respecto al compuesto aromático *p*-terfenilo, se colocan en el matraz los monómeros 4-acetilpiridina, 2,2,2-trifluoroacetofenona y el *p*-terfenilo, exceso del 20% de 4-acetilpiridina, se adiciona 1.5 mL de CH₂Cl₂ y se coloca en agitación, inmediatamente se agrega el ácido TFSA 2.5 mL (trifluorometanosulfónico) se tapa el matraz y se mantiene en agitación por 24 h. Esquema 4.19.



Esquema 4.19. Policondensación de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 4-acetilpiridina y *p*-terfenilo.

Se obtiene un material polimérico en forma de fibras blancas totalmente soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos como NMP, Cloroformo, DMF, TCE, con un rendimiento del 70% y una viscosidad inherente de 1.4 dL/g. Se caracterizó por medio de estudios de RMN de ¹H y ¹³C.

En el espectro de protón se observa una señal en 8.5 ppm correspondiente al hidrógeno *orto* al nitrógeno del anillo de piridina y la señal en 2.2 ppm correspondiente al grupo metilo de la 4-acetilpiridina, así mismo se observan las señales de los protones de la 2,2,2-trifluoroacetofenona, corroborando así la incorporación de las dos cetonas en la cadena polimérica. Figura 4.28.

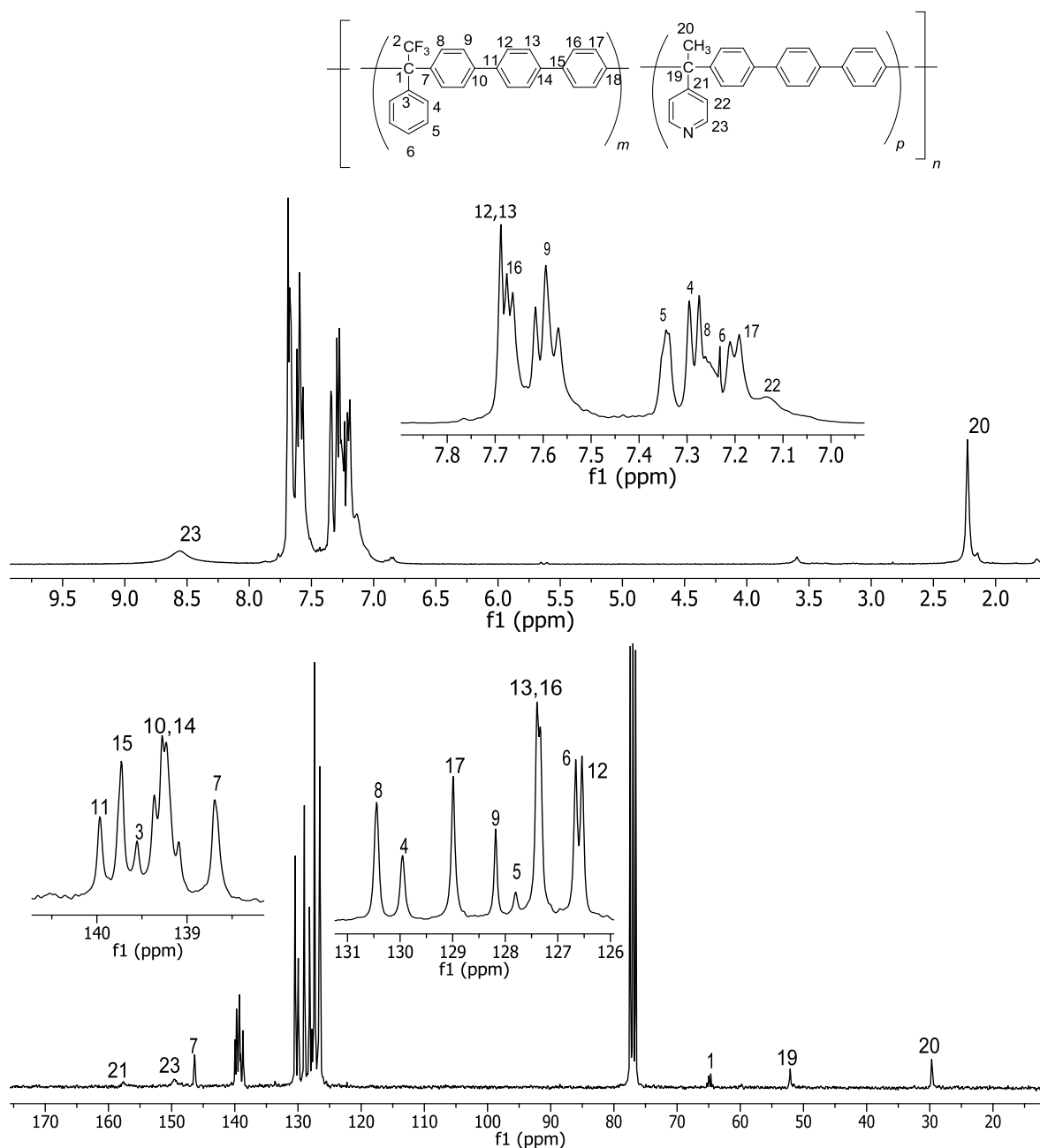
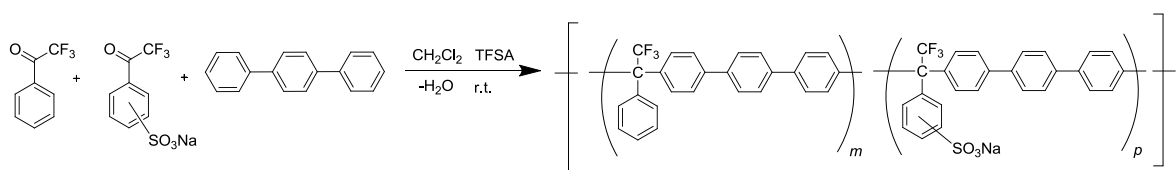


Figura 4.28. Espectro de ^1H y ^{13}C del polímero **(3,9)b**.

En el espectro de ^{13}C podemos observar las señales características de los carbonos de las dos cetonas, en un análisis rápido se observa a campo alto, las señales características del grupo metilo de la 4-acetilpiridina en 29.8 ppm y el carbono cuaternario alifático que soporta el CH_3 en 52.1 ppm y un cuadruplete del carbono cuaternario que soporta al grupo CF_3 de la 2,2,2-trifluoroacetofenona en 65 ppm.

También se llevó a cabo una copolimerización con la 2,2,2-trifluoroacetofenona y 2,2,2-trifluoroacetofenona sulfonada con *p*-terfenilo.

Muchos de los ejemplos en la literatura tales como las membranas de ácido poliperflurosulfónico se han utilizado ampliamente como membranas en celdas de combustible, pero carecen de estabilidad termo mecánica por arriba de 80°C además que estas membranas tiene poca durabilidad, por tanto existe una alta demanda de generar nuevos polímeros que sean aplicables en un alto rango de temperaturas. Al llevar a cabo la polimerización conseguiremos obtener un copolímero con altas temperaturas de descomposición y los grupos sulfonados proporcionarían la conductividad de protón necesaria en este tipo de membranas para celdas de combustible.⁴⁸ Esquema 4.20.

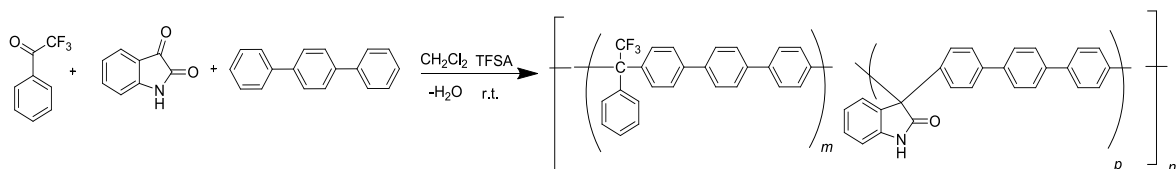


Esquema 4.20. Copolimerización de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 2,2,2-trifluoroacetofenona sulfonada y *p*-terfenilo.

La reacción se llevó a cabo a una concentración de 0.55 M, 70% 2,2,2-trifluoroacetofenona, 30% trifluoroacetofenona sulfonada. Obteniéndose con un rendimiento de 67%.

La síntesis de este copolímero nos proporcionaría un material que combinara las propiedades de un fluoropolímero con las propiedades que proporciona la cetona sulfonada, ampliamente utilizadas como membranas en aplicaciones de celdas de combustibles.^{39,40}

Otra cetona utilizada para formar copolímeros con la 2,2,2-trifluoroacetofenona fue la isatina, este monómero ha sido ampliamente estudiado en nuestro grupo de trabajo obteniéndose polímeros de ultra alto peso molecular.³³

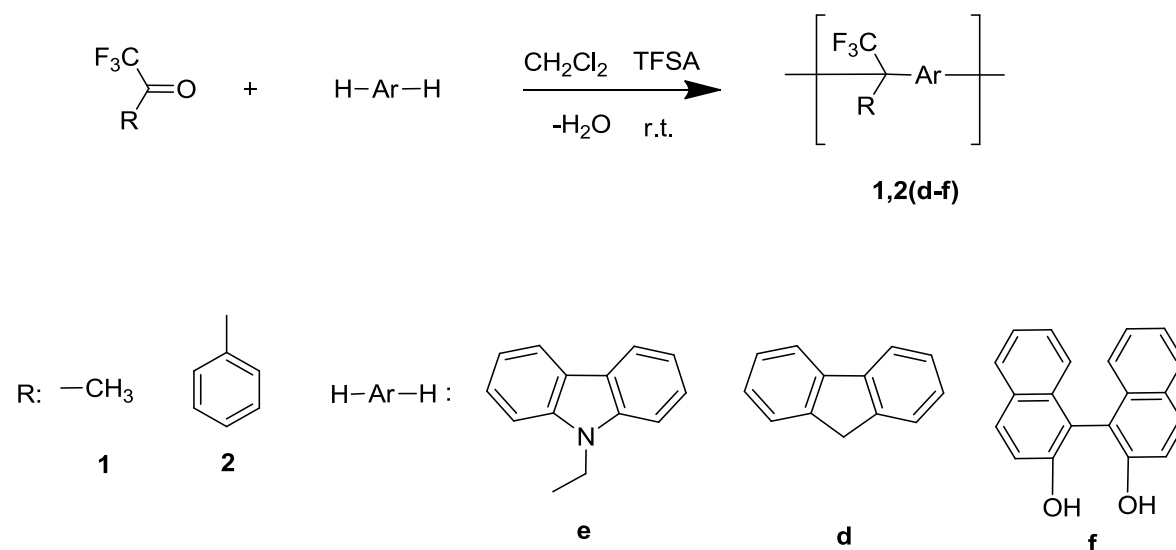


Esquema 4.21. Copolimerización de 2,2,2-trifluoroacetofenona, isatina y *p*-terfenilo.

Esta reacción se llevó a cabo a una concentración de 0.5 M con respecto al *p*-terfenilo y colocando 70% de 2,2,2-trifluoroacetona y 30% isatina con 2.5 mL de diclorometano y 1.5 mL de TFSA como catalizador, la reacción se mantiene en agitación magnética por 24h. Al cabo del tiempo se obtiene un material capaz de formar fibras con una viscosidad inherente de 1.05 g/dL y un rendimiento del 98%.

4.2.8 Síntesis de fluoropolímeros con diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos reactivos.

Para observar el potencial sintético de la reacción de polihidroalquilación en la obtención de polímeros se decidió plantear una síntesis con compuestos aromáticos activados y a su vez, lograr obtener polímeros con diferentes grupos que pudieran proveer al material obtenido de propiedades diferentes. Esquema 4.22.



Esquema 4.22. Policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona y 2,2,2-trifluoroacetofenona y diferentes compuestos aromáticos reactivos.

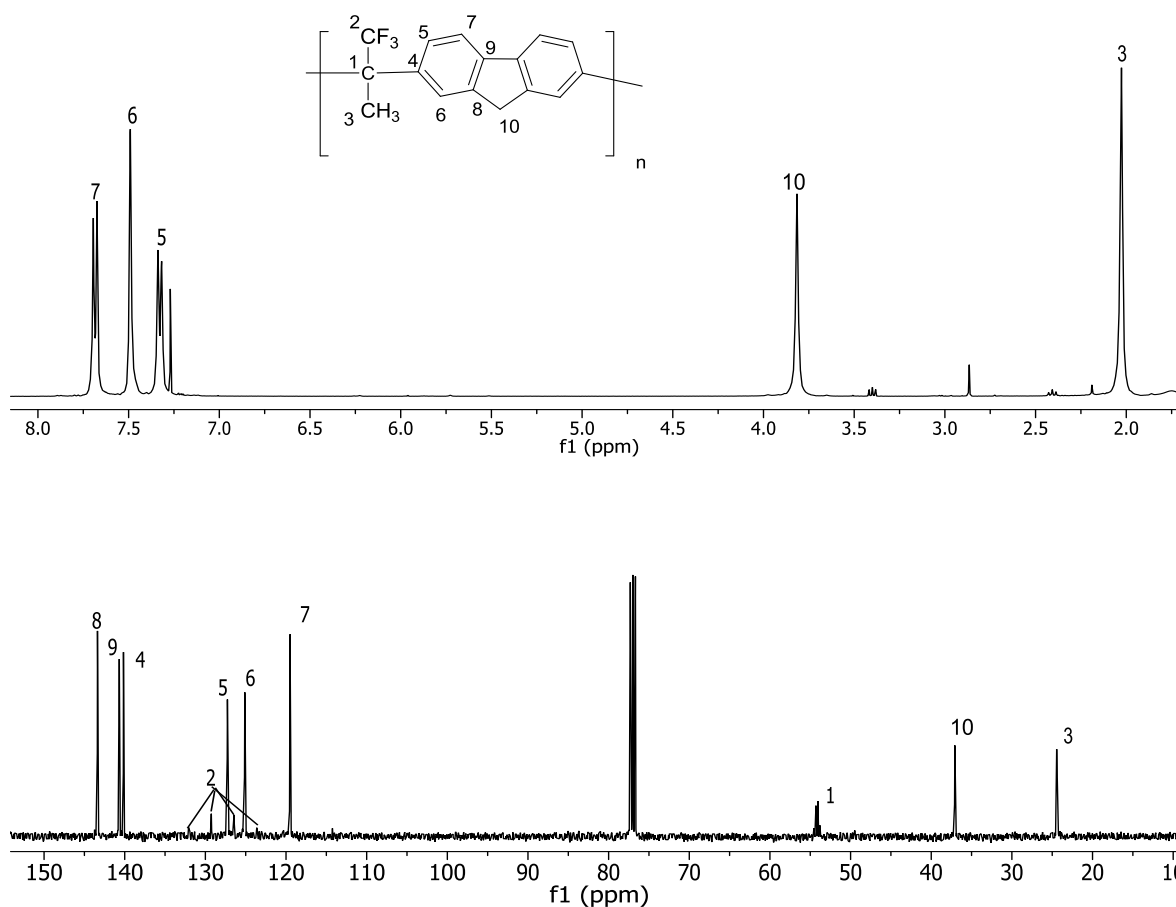
El fluoreno es ampliamente utilizado debido a que este monómero se utiliza en aplicaciones de diodos orgánicos electroluminiscentes.

A continuación se presentan las condiciones y resultados obtenidos para la síntesis del polímero **1d**. Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Polimerización de 1,1,1-trifluoroacetona y fluoreno.

Experimento / Acrónimo	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %	
1	1d	0.6	0.5mL de MSA	3.1	Exceso 30%, t.r. 24h	oligómeros	82
2	1d	0.6	2.5	12	Exceso 30% t.r. 24h	entrecruzado	99
3	1d	0.6	1.5	6.3	Exceso 30%, t.r. 3min	entrecruzado	99
4	1d	0.6	0.5	5.8	Exceso 30%, t.r. 5min	entrecruzado	99
5	1d	0.6	0.2	1.0	Exceso 30%, t.r. 5h	1.2	99

Con los resultados de la Tabla 4.8 podemos observar que el fluoreno es un compuesto aromático muy reactivo frente a este tipo de polimerizaciones, para obtener un polímero de buen peso molecular y totalmente soluble fue necesario bajar la reactividad del medio llevando a cabo la polimerización a 0°C (baño de hielo) y bajando la acidez del medio. El polímero obtenido se caracterizó por medio de estudios de RMN de ^1H y ^{13}C que se muestran a continuación. Figura 4.29.

Figura 4.29. Espectro de ^1H y ^{13}C del polímero 1d en CDCl_3 .

La reacción con 2,2,2-trifluoroacetofenona y fluoreno se lleva a cabo de manera similar pero el resultado es un material entrecruzado, se probaron diferentes medios de reacción cambiando disolvente y acidez, observándose que el disolvente es muy importante ya que la utilización de diclorometano no permite el aumento de peso molecular ya que en el transcurso de la polimerización el material que se va formando precipita saliendo del medio de reacción.

La reacción con N-etilcarbazol y 1,1,1-trifluoroacetona (polímero **1e**) se realizó a una concentración de 0.6 M con exceso de 1,1,1-trifluoroacetona del 30%, en un inicio se adicionó ácido metanosulfónico con lo cual se logra la protonación del N-etilcarbazol, inmediatamente después se agrega el TFSA logrando una solución homogénea color rojo que al paso del tiempo (7h) aumenta su viscosidad.

La disolución anterior se vierte en metanol obteniéndose fibras de polímero color blancas con una viscosidad inherente de 0.82 dL/g y un rendimiento del 99%. El polímero es soluble en cloroformo y disolventes clorados pero al cabo de unos minutos precipita de la solución, por lo que el análisis estructural se llevó a cabo por medio de RMN en DMF deuterada.

El espectro de protón muestra las señales del grupo etilo con un triplete en 1.3 ppm (CH_3) y una señal ancha en 4.4 ppm (CH_2), las señales de los protones aromáticos con un doblete ancho en 7.3 ppm atribuible al protón cercano al heteroátomo, un doblete en 7.53 ppm del protón en la posición 5 y un singulete para el protón en la posición 9, cabe mencionar que se observa una señal con gran intensidad en 3.5 ppm que se atribuye al agua.

Esto nos indica que el material obtenido absorbe una gran cantidad de humedad y esa es probablemente la razón del porqué en pocos minutos el polímero precipita en los disolventes clorados y este fenómeno no sucede con DMF.

En el espectro de ^{13}C se observa claramente la incorporación de la cetona con la señal característica del carbono que sostienen el CF_3 (C1) con un cuadruplete en 54.2 ppm.

Los estudios de RMN muestran una alta selectividad en esta reacción obteniéndose un polímero con solamente sustitución en la posición 4 del compuesto aromático. Figura 4.30.

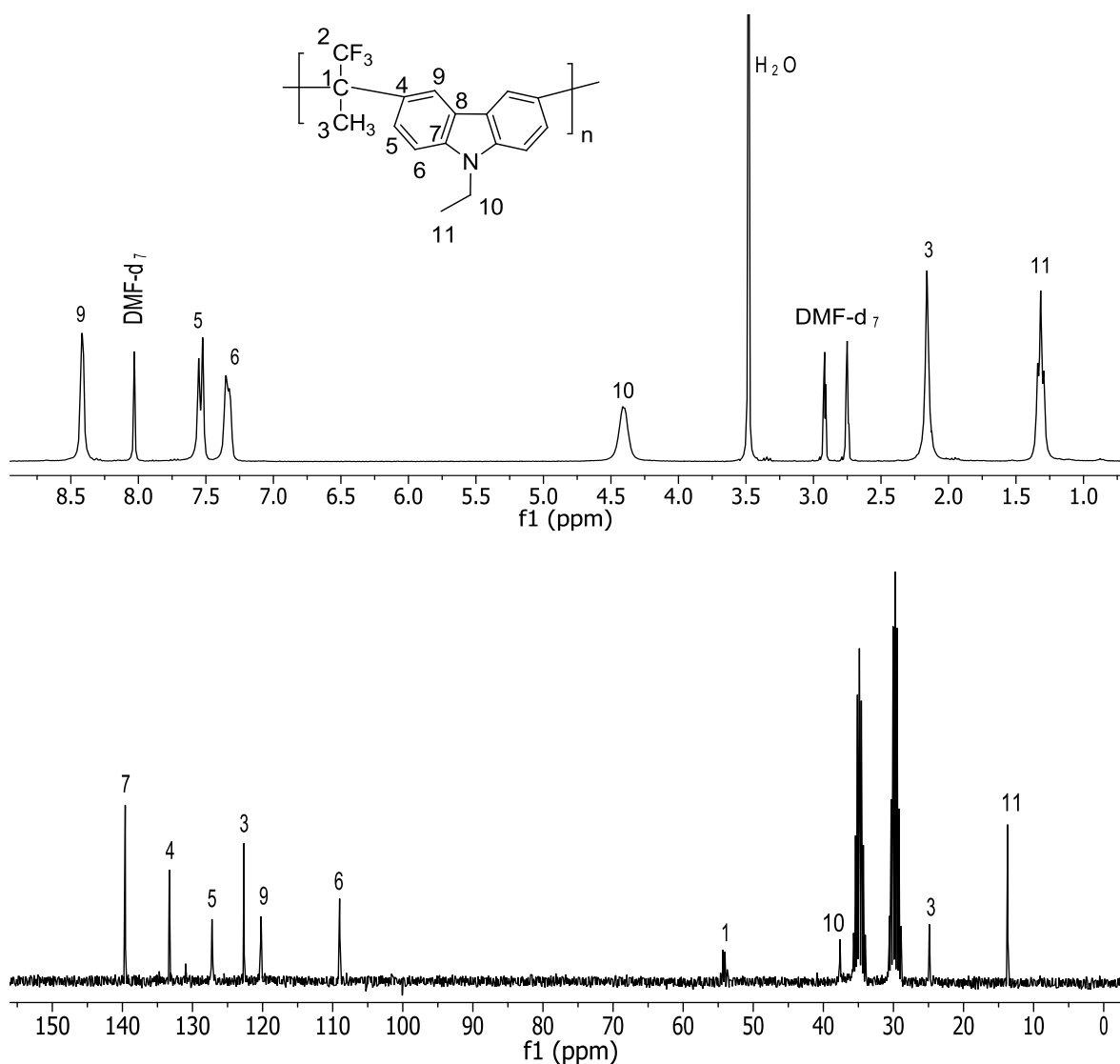


Figura 4.30. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero **1e**.

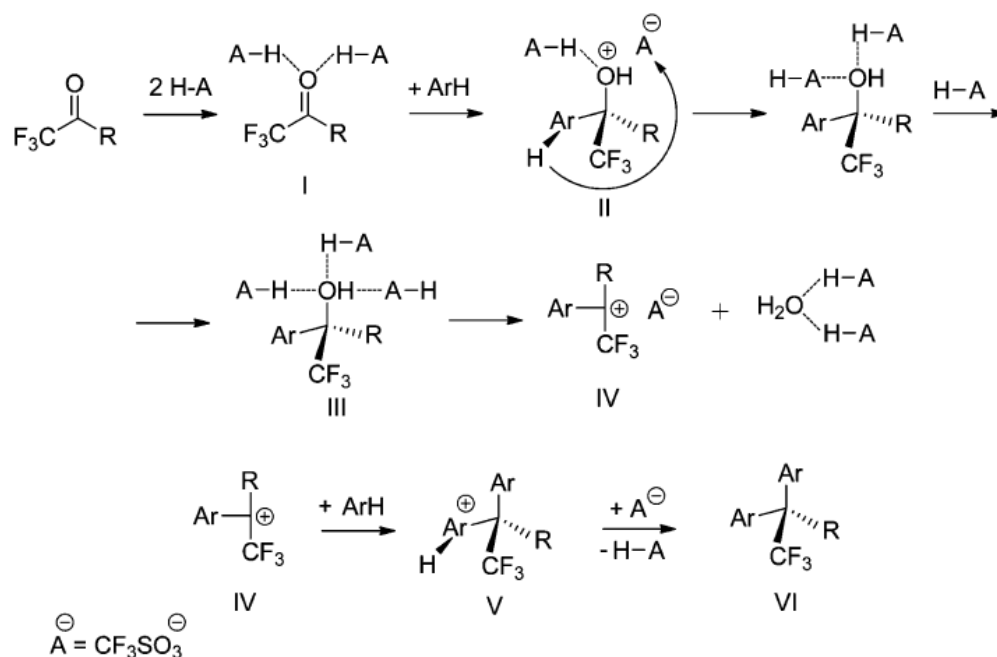
La utilización de binaftol como compuesto aromático en la reacción de polihidroalquilación con 1,1,1-trifluoroacetona (polímero **1f**) nos arrojaría polímeros con grupos voluminosos que, en teoría podrían aumentar la permeabilidad en aplicaciones como membranas separadoras de gases, al igual los grupos hidroxilo podrían permitir alguna modificación química posterior.

Se llevaron a cabo diferentes pruebas utilizando 0.5 mL de TFSA observando que a temperatura ambiente la reacción es muy exotérmica y en 2 min se obtienen un material entrecruzado, por lo tanto se decidió bajar la reactividad disminuyendo la temperatura de reacción a 0°C en un baño de hielo, pero también se obtiene un material entrecruzado. Al bajar la acidez del medio, colocando 0.2 mL de TFSA y llevar a cabo la polimerización a 0°C , se logra obtener un material capaz de formar fibras color lilas con un rendimiento del 89% y una viscosidad inherente de 0.45 dL/g.

Si comparamos las tres polimerizaciones con 1,1,1-trifluoroacetona podemos observar que la reactividad del fluoreno es mayor en comparación con los otros dos compuestos aromáticos (N-etilcarbazol y binaftol), obteniendo un material en menor tiempo.

4.2.9 Aspectos mecanísticos de la reacción de polihidroalquilación que involucran trifluorometilaril cetonas

Las reacciones catalizadas por ácidos de Lewis entre un compuesto carbonílico e hidrocarburos aromáticos (hidroxialquilación) proceden como reacciones de sustitución electrofílica aromática. Dependiendo de los monómeros o de las condiciones de reacción se pueden obtener, un alcohol, un compuesto diarilado o una mezcla de ambos. De acuerdo a estudios recientes⁴¹ el mecanismo de reacción para la reacción de hidroxialquilación catalizada por superácidos propuesto es el que se muestra en el Esquema 4.23. El modelo computacional para los cálculos del mecanismo de reacción fue un modelo de solvatación continuo flexible, donde la esfera de solvatación interna contiene moléculas de disolvente explícitas, mientras que la esfera externa se modeló utilizando una modificación SDM al modelo continuo polarizable.⁴² Para todos los cálculos se utilizaron programas Gaussian 09.⁴³ El método de cálculo utilizó la funcional M-06-2X en combinación con el conjunto de funciones de base 6-311+G(d,p). Para medir la confiabilidad del modelo M-06-2X/6-311+G(d,p) se estimaron las afinidades de protón en fase gaseosa para la acetona y la 1,1,1-trifluoroacetona y se compararon con los datos experimentales.



Esquema 4.23. Mecanismo de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos propuesto mediante cálculos utilizando un nivel de teoría M-06-2X/6-311+G(d,p).

El primer intermediario reactivo es la cetona solvatada (I). La reacción de la cetona solvatada con los hidrocarburos aromáticos produce un complejo σ (II) donde un protón es transferido totalmente al oxígeno del carbonilo mientras un segundo forma un puente de hidrógeno. Después de que el complejo II regresa a la aromaticidad se forma un carbinol (III). La esfera de solvatación del carbinol (III) involucra 3 moléculas de ácido. La disociación del enlace C-O del carbinol produce una molécula de agua y la formación de un carbocatión IV que reacciona con una segunda molécula de aromático para producir el derivado diarilado (diarilmetano) especie (VI).

Para conocer la reactividad de las cetonas utilizadas se realizaron cálculos teóricos en base a la electrofilicidad, ya que es sabido que la reactividad de especies electrofílicas puede cuantificarse utilizando la electrofilicidad como parámetro cinético. En cuanto más electrofílica sea una especie, más rápido reaccionará. En base a esto se ha demostrado que existe una buena correlación entre el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) del componente carbonílico y la reactividad (energía de activación) de la hidroxialquilación.⁴⁴

La reactividad de las cetonas estudiadas depende notablemente de su naturaleza, donde la reactividad decrece en el siguiente orden: acetona, 1,1,1-trifluoroacetona, 2,2,2-trifluoroacetofenona, octafluoroacetofenona y hexafluoroacetona. Realmente la hexafluoroacetona no reacciona del todo. Los textos de orgánica citan que el paso determinante en la reacción de hidroxialquilación es la formación del complejo σ . Sin embargo los cálculos demostraron que esto sólo es para el caso de compuestos carbonílicos convencionales.⁴⁵ Cuando un fuerte o múltiples grupos electroattractores están directamente unidos al grupo carbonilo, la ruptura del enlace C-O en el carbinol (III) se convierte en el paso determinante. Por tanto las correspondientes energías de activación calculadas para los dos pasos de cetonas con benceno se muestran en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Energías libres de Gibbs de activación para la formación del complejo σ (G_{a1}) y la ruptura del enlace C-O (G_{a2}) para la reacción de diferentes cetonas con benceno en TFSA (kcal/mol).

Cetona	G_{a1}	G_{a2}
Acetona	27.3	3.9
2,2,2-trifluoroacetofenona	25.1	13.0
1,1,1-trifluoroacetona	23.2	15.4
Octafluoroacetofenona	22.9	25.9
hexafluoroacetona	19.2	31.0

Con estos datos podemos observar que por un lado, grupos electroattractores reducen la energía de activación para la formación del complejo σ debido al incremento en la electrofilicidad del carbono carbonílico, por otro lado grupos electroattractores reducen la estabilidad el carbocatión formado después de la ruptura del enlace C-O del carbinol, lo cual incrementa la energía de activación de este paso.

Por tanto la reactividad del compuesto carbonílico se puede establecer en términos de estos dos pasos. Cuando el compuesto carbonílico no contiene grupos electroattractores el paso determinante es la formación del complejo σ y la introducción de grupos electroattractores incrementa la reactividad de la molécula. Cuando el paso determinante de la reacción es la ruptura del enlace C-O, sustituyentes electroattractores en el grupo carbonílico, incrementan la energía de activación y por tanto disminuye la reactividad de este componente. Este comportamiento se ilustra en la Figura 4.31.

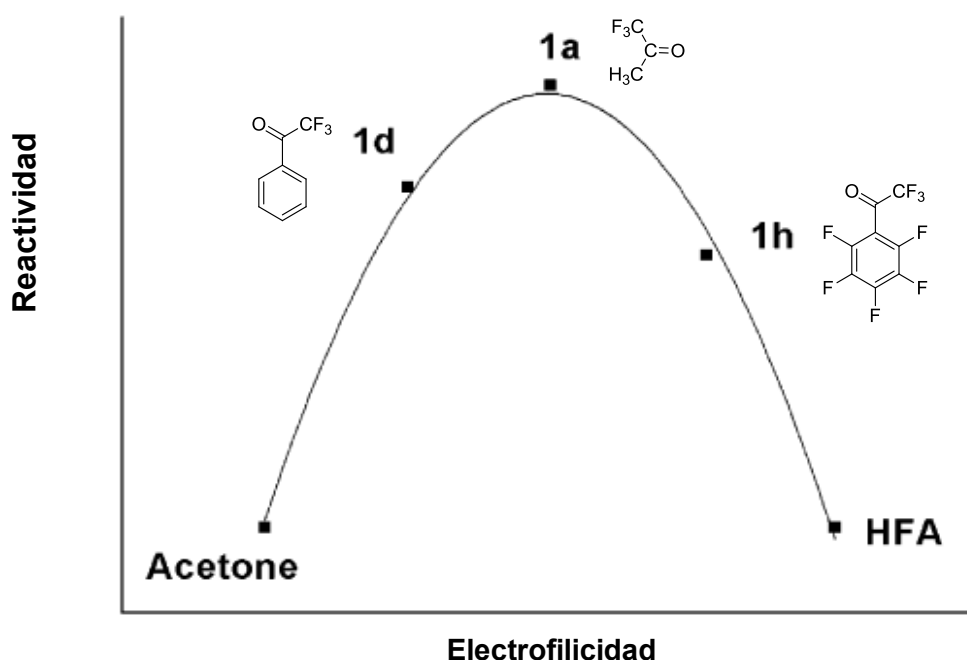


Figura 4.31. Reactividad relativa de compuestos carbonílicos en la reacción de hidroxialquilación catalizada por TFSA.

Comparando los casos extremos acetona y hexafluoroacetona, la baja reactividad se atribuye a la alta G_{a1} para acetona y alta G_{a2} para la hexafluoroacetona. Por tanto la introducción de grupos electroattractores en las cetonas incrementa su reactividad hasta un punto máximo.

Estos resultados teóricos concuerdan con las observaciones experimentales en las síntesis de los polímeros obtenidos, ya que en todas las síntesis realizadas se observa que la 1,1,1-trifluoroacetona reacciona en condiciones más suaves y se logran obtener polímeros de alto peso molecular en menor tiempo que los obtenidos con 2,2,2-trifluoroacetofenona u octafluoroacetofenona, también se logró observar que la incorporación de dos grupos electroattractores al carbono carbonílico de la cetona disminuía drásticamente la reactividad siendo imposible obtener algún producto mediante la reacción de polihidroxialquilación utilizando hexafluoroacetona.

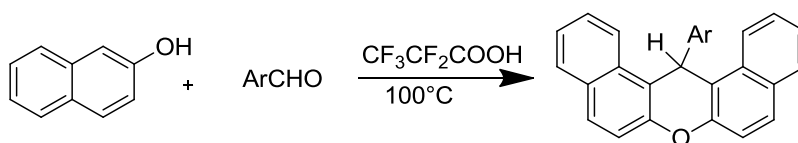
4.3 Síntesis de polímeros con diferentes arquitecturas

4.3.1 Síntesis de polímeros con diferentes cetonas (fluorocetonas e isatina) y bifenoles (polímeros semiescalera)

Los bifenoles son compuestos que se utilizan ampliamente en la formación de polímeros, la gran disponibilidad comercial y las propiedades prometedoras, en amplias aplicaciones de los polímeros que se sintetizan a partir de éstos, incentiva a gran cantidad de químicos para desarrollar nuevas reacciones para la obtención de polímeros que involucren bifenoles como materia prima.

La condensación de un fenol con un compuesto carbonílico ha sido muy estudiada, en especial para la formación de moléculas con xanteno en su estructura, esto debido al amplio rango de aplicaciones de este tipo de moléculas.

Se ha reportado que la condensación de naftol con un aldehído en medio ácido proporciona xantenos sustituidos.⁴⁶ Esquema 4.24.



Esquema 4.24. Síntesis de Xantenos sustituidos a partir de naftol y aldehído.

Recientemente se reportó la reacción de cetonas fluoradas con resorcinol, catecol e hidroquinona en una relación 1:2 cetona-fenol obteniendo como productos 9H-xantenodíoles con altos rendimientos.

Tomando como premisa este tipo de reacciones, parece posible que cetonas fluoradas pudieran reaccionar con bisfenoles para la obtención de macromoléculas. Por tanto se propuso una reacción donde tengamos un compuesto con doble funcionalidad para llevar a cabo una policondensación, con esto podríamos obtener polímeros con unidades de xanteno en la cadena principal, logrando la obtención de polímeros tipo semiescalera con un amplio margen de aplicaciones y se desarrollaría un nuevo tipo de reacción para la formación de polímeros, utilizándose por primera vez la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos.

Este nuevo tipo de reacción en la formación de polímeros, nos permitirá la obtención de polímeros con unidades de xanteno 9H-sustituidos en la cadena principal que proveerá potencialmente polímeros con partes rígidas, mientras que los fragmentos fluorados permitirán movilidad en el polímero.

Esta reacción se llevó a cabo en dos diferentes medios de reacción, TFSA/CH₂Cl₂ y TFSA/nitrobenceno, cuando se lleva a cabo en diclorometano se observa una separación de fases, y la reacción continúa en medio heterogéneo obteniéndose un polímero entrecruzado en muy poco tiempo, esto atribuible a que la concentración de los grupos reactivos aumenta considerablemente en “el gel reactivo”. Para evitar el entrecruzamiento y permitir el aumento de peso molecular se utilizó nitrobenceno como disolvente, en este caso se observa una policondensación en medio homogéneo con aumento de viscosidad al cabo de tres horas.

Se realizaron diferentes pruebas para aislar el material obtenido del medio de reacción, buscando el disolvente óptimo, el único disolvente en el cual el polímero es insoluble fue el agua, siendo este un gran problema al querer purificar el material debido a la poca solubilidad del nitrobenceno en agua, obteniendo un material de consistencia “chiclosa” difícil de procesar.

El polímero se lava varias veces con agua para eliminar la mayor cantidad de nitrobenceno posible, posteriormente se llevan a cabo tres reprecipitaciones consecutivas de THF por lo cual el rendimiento disminuye sustancialmente. Se llevaron a cabo estudios de RMN para determinar la estructura del material. Los espectros no llegan a resolverse adecuadamente y sólo es posible observar las señales características de la incorporación de la 1,1,1-trifluoroacetona en el espectro de ¹³C, con la señal del carbono cuaternario que sostiene al grupo CF₃ con un cuádruplete en 44.5 ppm, el carbono de metilo en 20 ppm y la señal de carbono base oxigenada en 151 ppm. Figura 4.32.

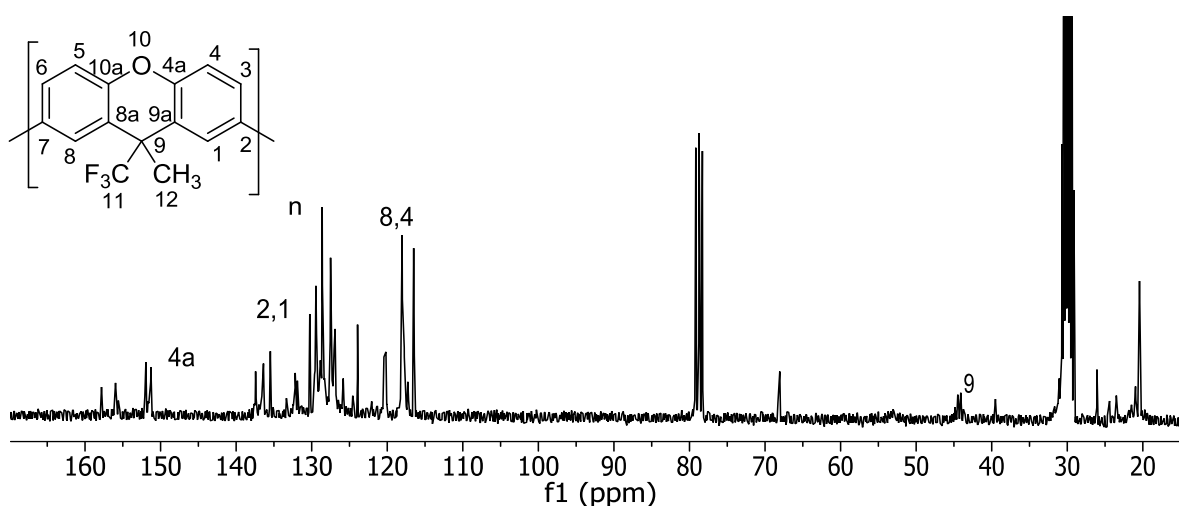


Figura 4.32. Espectro de RMN de ¹³C del polímero **1g**.

No se puede asegurar que se ha llevado a cabo una completa ciclodeshidratación debido a que en el espectro de RMN aparecen unas señales que pueden atribuirse a carbonos base oxigenada de alcohol por arriba de 150 ppm y en el espectro de FT-IR se observa

una pequeña señal en 3500 cm^{-1} que indica la vibración O-H, aunque también esas señales pueden ser atribuidas a humedad.

Con el polímero **3g** no se tienen los problemas de purificación debido a que la reacción es posible en diclorometano. El polímero después de ser aislado del medio de reacción, lavado y secado, tiene la apariencia de fibras blancas, completamente solubles en cloroformo, DMF, NMP, DMAAC, THF y piridina siendo posible la obtención de películas flexibles y transparentes. La alta solubilidad del polímero permitió la realización de estudios de resonancia para determinar su estructura. En el espectro de ^1H no se logran observar señales bien definidas y claramente se observa traslape de señales por lo cual no es posible determinar la estructura fehacientemente. Figura 4.33.

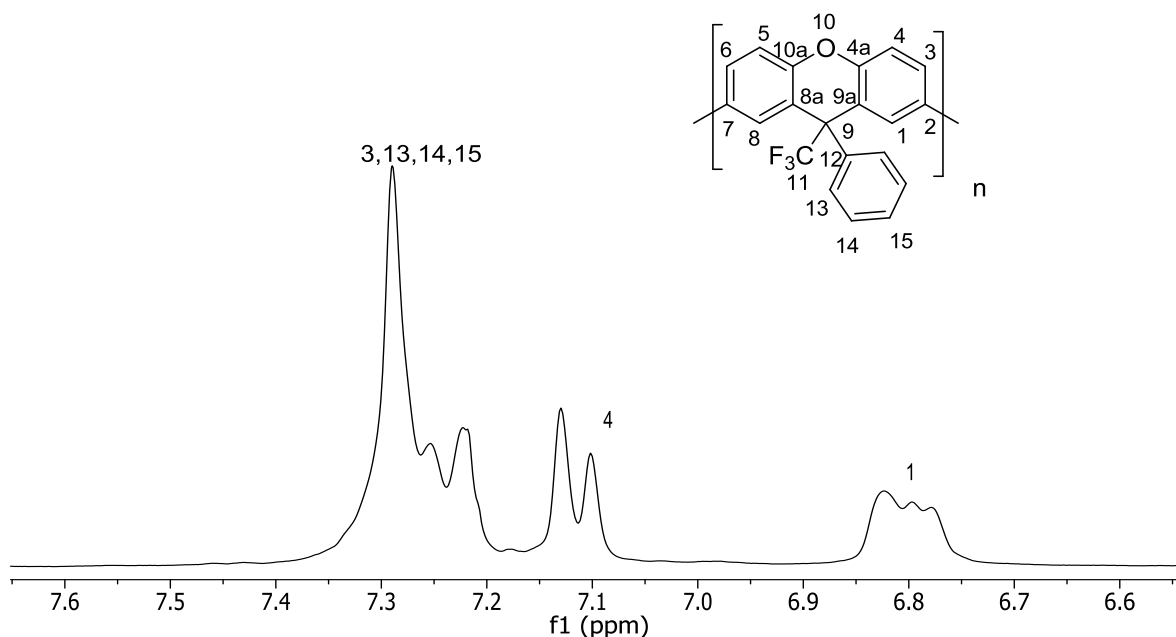


Figura 4.33. Espectro de RMN de ^1H del polímero **3g** en CDCl_3 .

Sin embargo en el espectro de ^{13}C se observan claramente las señales que corresponden a la estructura **3g**. Cabe mencionar que se observan varias señales dobleteadas correspondientes a los carbonos C-4a, C-1 y C9a. Es sabido que las unidades de xanteno se pliegan a lo largo de la línea de conexión que existe del átomo de oxígeno y el átomo de carbono del xanteno C-9, de modo que los planos de los dos anillos de benceno de esta unidad (xanteno) forman un ángulo de 156° ⁴⁷. Por lo tanto la formación de estereoisómeros es posible y por esta razón las señales en ^{13}C se desdoblan. Figura 4.34.

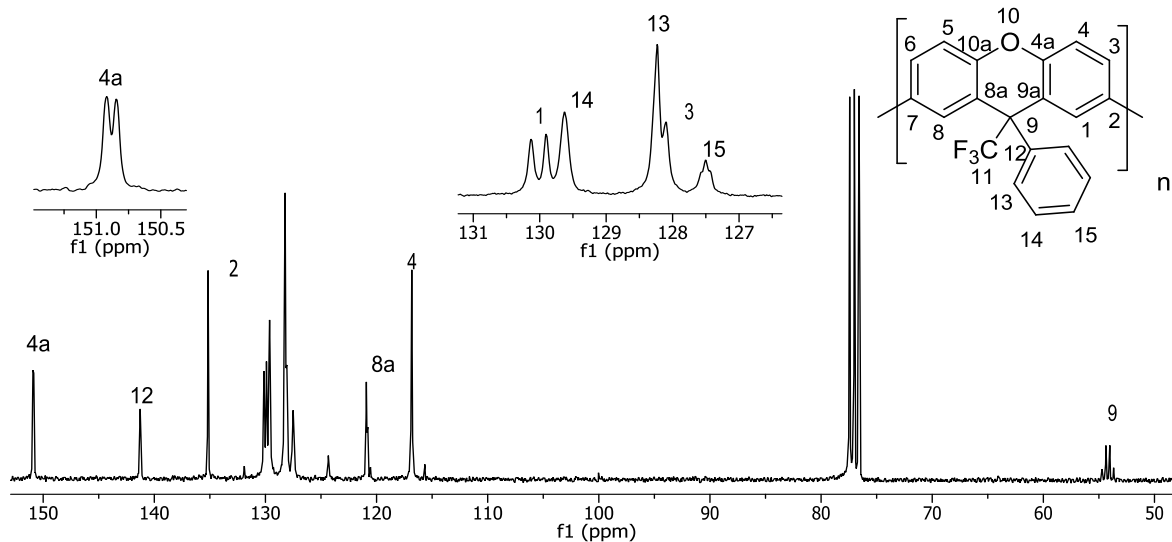


Figura 4.34. Espectro de RMN ^{13}C del polímero **3g** en CDCl_3 .

Es difícil lograr una alta regioselectividad en reacciones de polialquilación, por tanto es sorprendente el hecho de que la reacción de sustitución electrofílica aromática para la obtención de polímeros con 2,2,2-trifluoroacetofenona y 4,4'-dihidroxibifenilo que involucra dos pasos, proceda exclusivamente en la posición *orto* con respecto al grupo hidroxilo del bifenol.

Extraordinariamente, en los espectros de RMN, FT-IR (Figura 4.35) y en los análisis de termogravimetría no se detectan productos con la presencia de grupos fenólicos (OH), lo que nos indica una gran eficiencia de la reacción de ciclodeshidratación que da como resultado la formación del fragmento xanteno 9H-sustituido

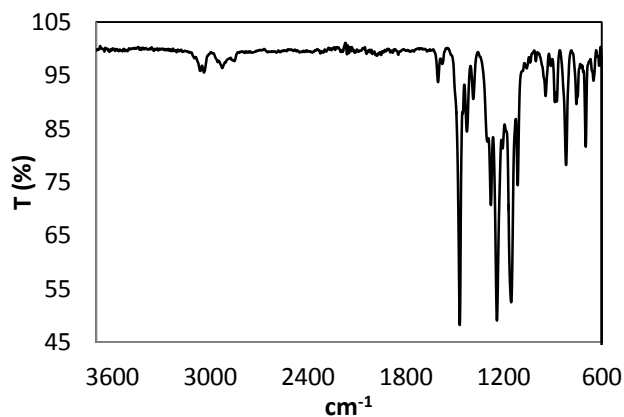


Figura 4.35. Espectro de FT-IR del polímero **3g**. Bandas correspondientes a la formación del grupo éter en 1150 y 1200 cm^{-1} y ninguna señal alrededor de 3500cm^{-1} atribuida al grupo OH.

Experimentos previos demostraron que la 2,2,2,4-tetrafluoroacetofenona es menos reactiva que la 1,1,1-trifluoroacetona y la 2,2,2-trifluoroacetona, por tanto se requieren condiciones de acidez mayores para la obtención del polímero **4g**.

La caracterización de este polímero se llevo a cabo mediante estudios de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F y experimentos en dos dimensiones (COSY, HMBC y HSQC) para lograr la asignación total de todos los carbonos y protones que conforman la estructura propuesta.

En el espectro de protón se observan señales anchas y poco definidas que en primera instancia se asignaron de acuerdo al desplazamiento químico determinado por la protección o desprotección que se observaba en la molécula.

Los anillos aromáticos producen grandes efectos desprotectores, mayores que el efecto desprotector del átomo electronegativo (oxígeno), que en este caso en particular por efectos de resonancia, el oxígeno puede introducir un par electrónico haciendo que la densidad de carga esté en las posiciones 4 y 5 protegiendo al H-4 del campo magnético y por tanto esperaríamos que ese hidrógeno se encontrara a un desplazamiento químico menor que los esperados para los otros hidrógenos del anillo aromático del xanteno, por lo cual la señal que se encuentra a campo alto en 6.76 ppm se asignó al protón que se encuentra en la posición 4 (cercano a oxígeno), pero al observar el espectro COSY podemos ver que la señal de campo alto no tiene ningún acoplamiento con otro hidrógeno por lo cual no puede ser asignado al H-4 ya que éste debe presentar acoplamiento con el protón de la posición 3; el único hidrógeno que no debe presentar ningún acoplamiento es el H-1. Figura 4.36.

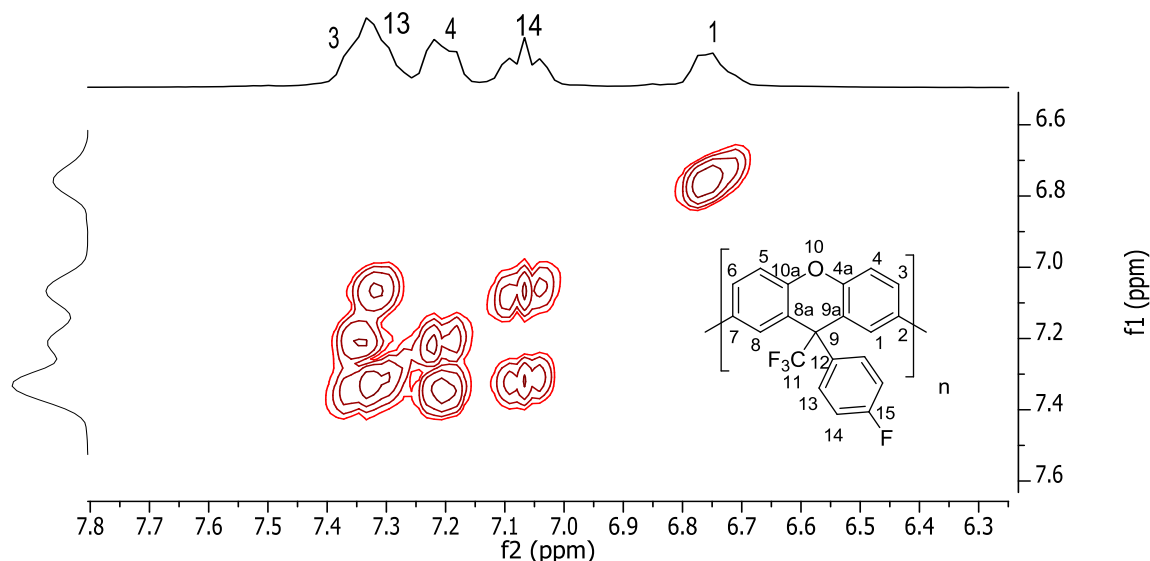


Figura 4.36. Espectro de RMN en 2D- COSY del polímero **4g**.

El protón en la posición 14 se asigna al triplete que se encuentra en 7.07 ppm y vemos que este tiene un acoplamiento con la señal ancha que se encuentra a campo bajo en 7.31 ppm por lo que se asigna al protón de la posición 13, el doblete en 7.2 ppm se asigna al hidrógeno en la posición 4 y tiene un acoplamiento con la señal ancha en 7.36 ppm por lo cual se asigna al protón de la posición 3. No se logran determinar con precisión las constantes de acoplamiento debido a la poca definición de las señales observadas.

El protón en la posición 1 esta extrañamente en un desplazamiento químico muy bajo siendo que, como se menciona, el hidrogeno protegido sería el de la posición 4 el cual debería encontrarse a campo alto, lo que nos indica que el H-1 está más protegido que el H-4. Como se mencionó anteriormente los anillos de xanteno presentan un ángulo sobre el eje que une las posiciones 10, donde se encuentra el oxígeno, y el C-9, si el anillo aromático que se encuentra en el C-9 está en una posición ecuatorial (dirigido hacia la parte interna del ángulo formado) evitaría que la corriente del campo llegue al H-1 (protegiéndolo) y por tanto desplazando su señal a campo alto. Esto se puede observar en la proyección que se presenta en la Figura 4.37, se realizó simulación para lograr obtener la estructura más estable de la unidad monomérica corroborando la posición ecuatorial del grupo fenilo.

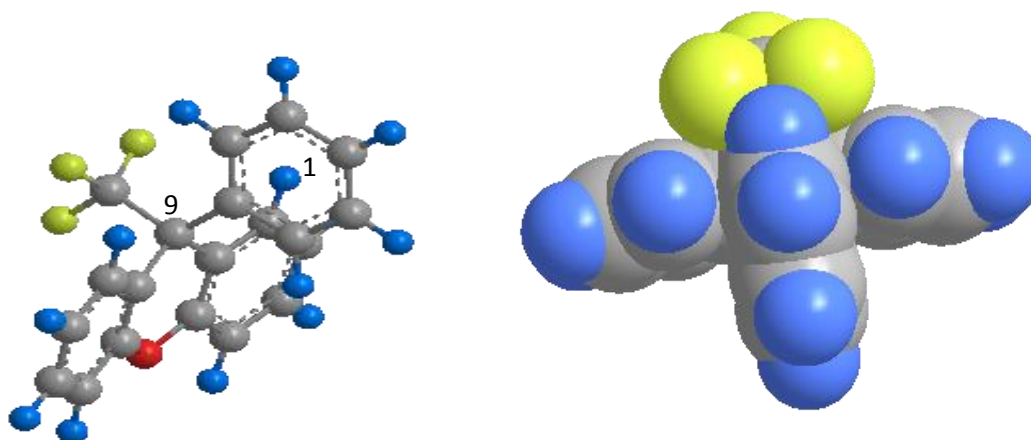


Figura 4.37. Estructura optimizada para la unidad repetitiva. Se puede observar que el grupo fenilo de la posición 9 protege al H de la posición 1.

Una vez asignadas las señales de los hidrógenos se realizó el espectro en dos dimensiones HSQC que nos permite observar la relación heteronuclear a un enlace de distancia permitiéndonos asignar las posiciones de los carbonos protonados. Figura 4.38.

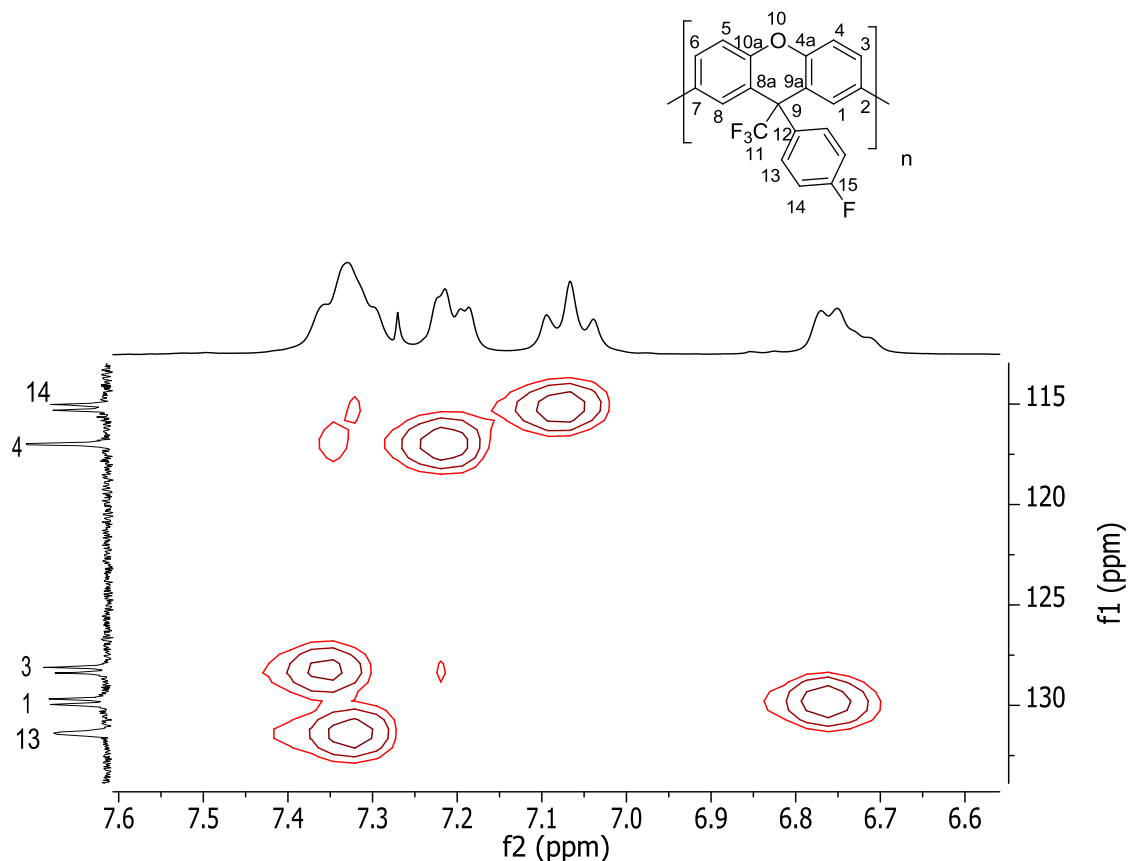


Figura 4.38. Espectro de RMN en 2D-HSQC del polímero **4g**.

Los carbonos no protonados se asignaron de acuerdo al desplazamiento químico, a la protección que proporcionan los heteroátomos y al acoplamiento con Flúor.

El C-15 se asigna al par de señales a campo bajo centradas en 161 ppm debido a su acoplamiento con flúor, la señal en 150.8 ppm se asigna al C-4a base oxigenada, el C-12 se asigna a la señal en 137 ppm y el multiplete en 53.4 ppm se asigna al C-9 que soporta el CF₃, con lo cual existían dos señales que no se podían asignar con seguridad debido a que los grupos protectores, que pudieran afectar el desplazamiento químico y ayudar a discernir entre el C-2 y el C-9a están alejados, por tanto se decidió llevar a cabo un experimento en dos dimensiones que detectara una correlación heteronuclear a más de dos enlaces de distancia (HMBC) ya que el C-2 podría correlacionar con el C-1, C-3 y el C-4, mientras que el C-9a sólo podría correlacionar con el C-1 y tal vez con el C-4. El espectro se muestra en la Figura 4.39.

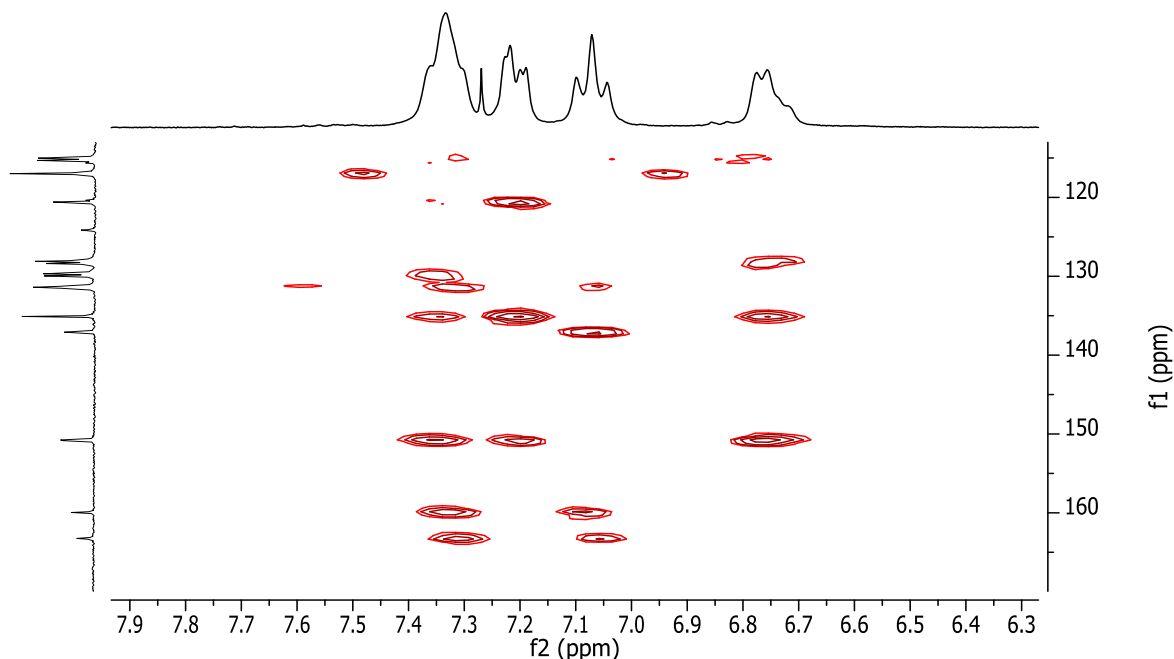


Figura 4.39. Espectro de RMN en 2-D HMBC del polímero **4g**.

Podemos observar que la única señal que correlaciona con los protones de las posiciones 1,3 y 4 es la que se encuentra en 135 ppm por lo que se asigna al C-2 y la señal en 120.6 ppm se asigna al C-9a. Con los resultados anteriores se asignan completamente las señales observadas en los espectros de ^1H y ^{13}C corroborándose la estructura propuesta.

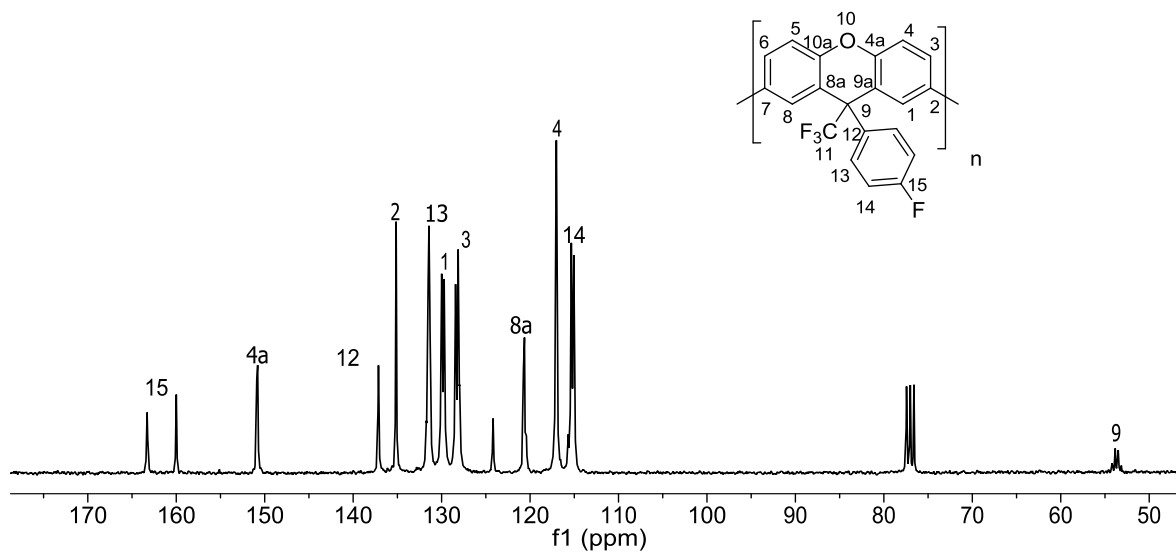


Figura 4.40. Espectro de RMN ^{13}C del polímero **4g**.

Al igual que en el polímero **3g**, se observan señales dobleteadas para los carbonos del anillo de xanteno y lo mismo se logra ver en el espectro de RMN de ^{19}F donde se esperarían dos señales, una correspondiente al flúor de la posición 11 y otra al flúor de la posición 15; sorpresivamente se observa que la señal del flúor en la posición 15 se desdobra en 3 señales, bien definidas que no se atribuyen a acoplamientos. Figura 4.41.

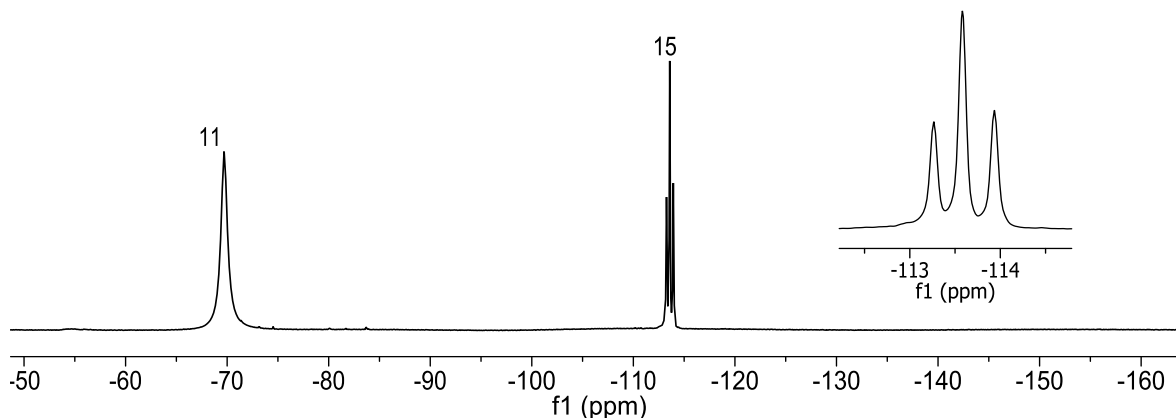


Figura 4.41. Espectro de RMN de ^{19}F del polímero **4g** en CDCl_3 .

Las tres señales pueden explicarse a la presencia de estereoisómeros debido a que en la unidad repetitiva existe un centro asimétrico en el C-9, de manera que el polímero puede presentar diferencias estereoquímicas que dependen de la estereoquímica relativa de las unidades adyacentes que se repiten a lo largo de la cadena polimérica, estas formas estereoquímicas conforman la tacticidad. Aunque el polímero puede tener una tacticidad de conjunto predominante, en los espectros de RMN se reflejará la suma de la estereoquímica local relativa a lo largo de la cadena, la microtacticidad.

En un carbono asimétrico particular, los carbonos adyacentes asimétricos determinan el comportamiento general en RMN (diada). Si nos fijamos en un carbono asimétrico determinado, la configuración relativa de los centros asimétricos puede describirse usando la nomenclatura *meso* (*m*) (cuando el radical está en el mismo lado) y *racémico* (*r*) (cuando los radicales están en lados opuestos) por tanto tenemos un desdoble en el espectro de ^{13}C correspondiente a las “*diadas*” *meso* y las “*diadas*” *racémicas*. Pero en el espectro de ^{19}F podemos observar una microestructura más fina correspondiente a “*triadas*”, que es la configuración relativa de tres carbonos asimétricos adyacentes que pueden ser *mm*, *mr*, *rm* y *rr*. Figura 4.42.

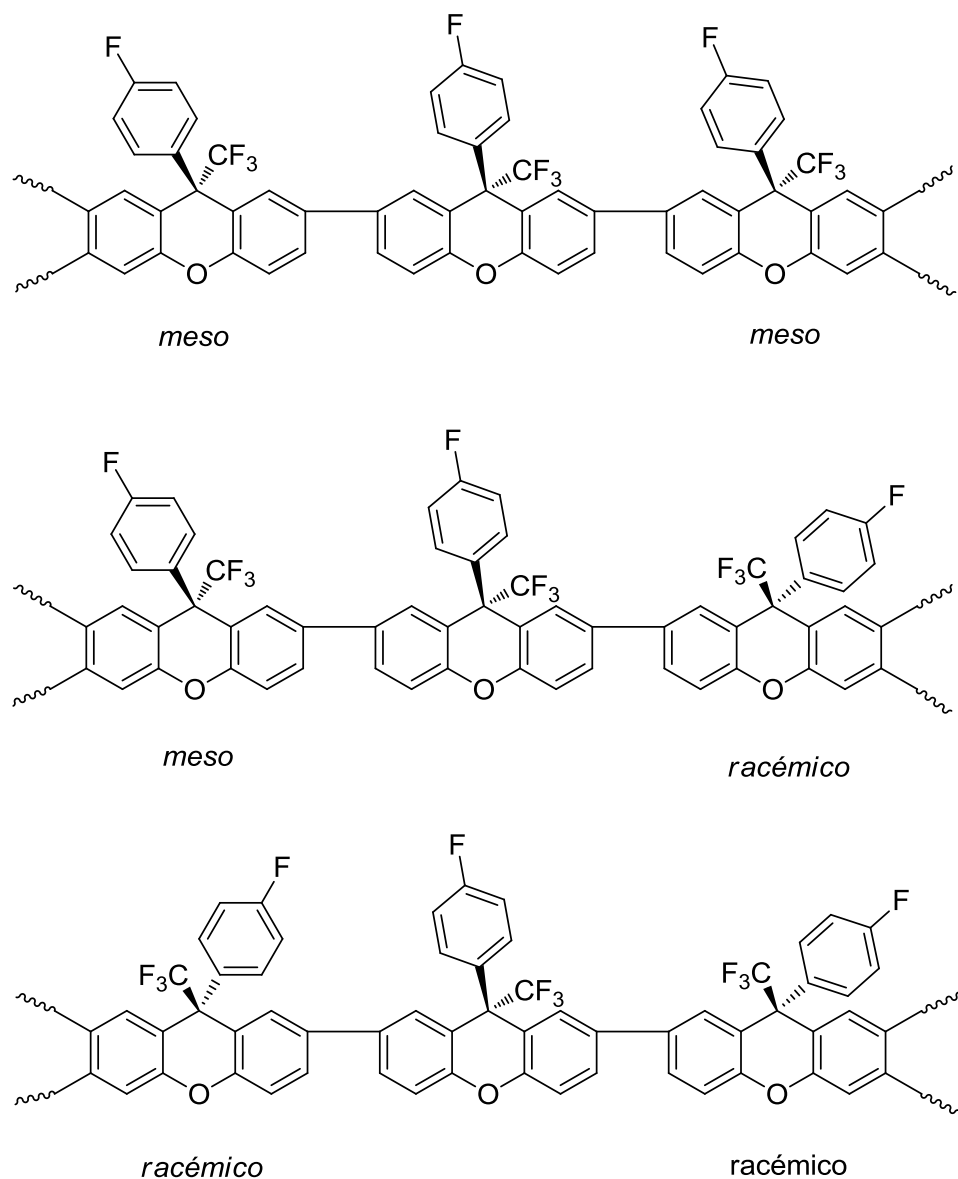


Figura 4.42. Tacticidad observada en los espectros de RMN.

Para corroborar que las señales dobles en el espectro de ^{13}C y la “triada” observada en ^{19}F correspondía a arreglos de tacticidad y no a la presencia de otro tipo de isómeros se llevaron a cabo experimentos de RMN aumentando la temperatura para poder observar si se lograba la coalescencia de las señales. Los espectros se corrieron a 300, 323, 343, 373 y 398K y no se observa la coalescencia de señales indicándonos que en efecto las diadas y triadas observadas se refieren a arreglos de tacticidad.

En el espectro de FT-IR (Figura 4.43) se observan las bandas características de los grupos funcionales presentes en la molécula, en especial se observa la banda característica de la vibración =C-O en 1150cm^{-1} y 1200cm^{-1} y ninguna señal alrededor de 3500cm^{-1} atribuida a la vibración O-H.

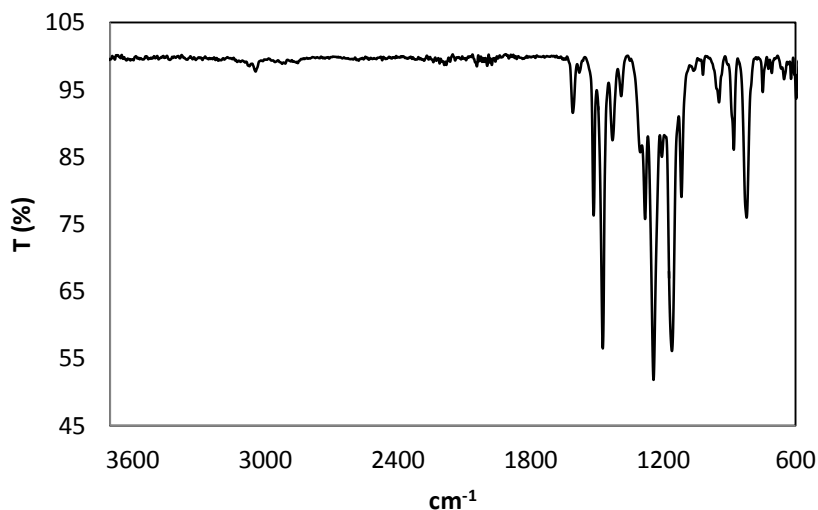


Figura 4.43. Espectro de FT-IR del polímero **4g**.

La obtención del polímero **11g** es muy importante debido a que, en su estructura, estarían presentes grupos xanteno con las propiedades descritas, y a su vez, un grupo funcional halogenado que permite su posterior modificación química por medio de sustitución, y así obtener un polímero con diferentes propiedades y poder modularlas al modificarlo químicamente.

Con las condiciones de reacción propuestas en la Tabla 4.10 fila 4, se obtiene un material polimérico en donde se observa la formación de un material de alto peso molecular y en menor proporción un material de bajo peso molecular (oligómeros), lo cual se confirma mediante RMN ya que en el espectro de protón pueden observarse señales de grupos OH de fenol alrededor de 5.0 ppm que se atribuyen a los grupos terminales de oligómeros pero la integral es muy pequeña comparada con la integral que se observa para el material de alto peso molecular. Lo mismo sucede en el espectro de ^{13}C en el cual se observan señales con mayor intensidad que corresponden al material polimérico de alto peso molecular, capaz de formar películas transparentes y flexibles, que las intensidades observadas para los oligómeros, cabe mencionar que no se observa materia prima sin reaccionar y tampoco la presencia de un protón carbinol en el espectro de protón indicándonos que la reacción de polihidroalquilación se da favorablemente. Figura 4.44.

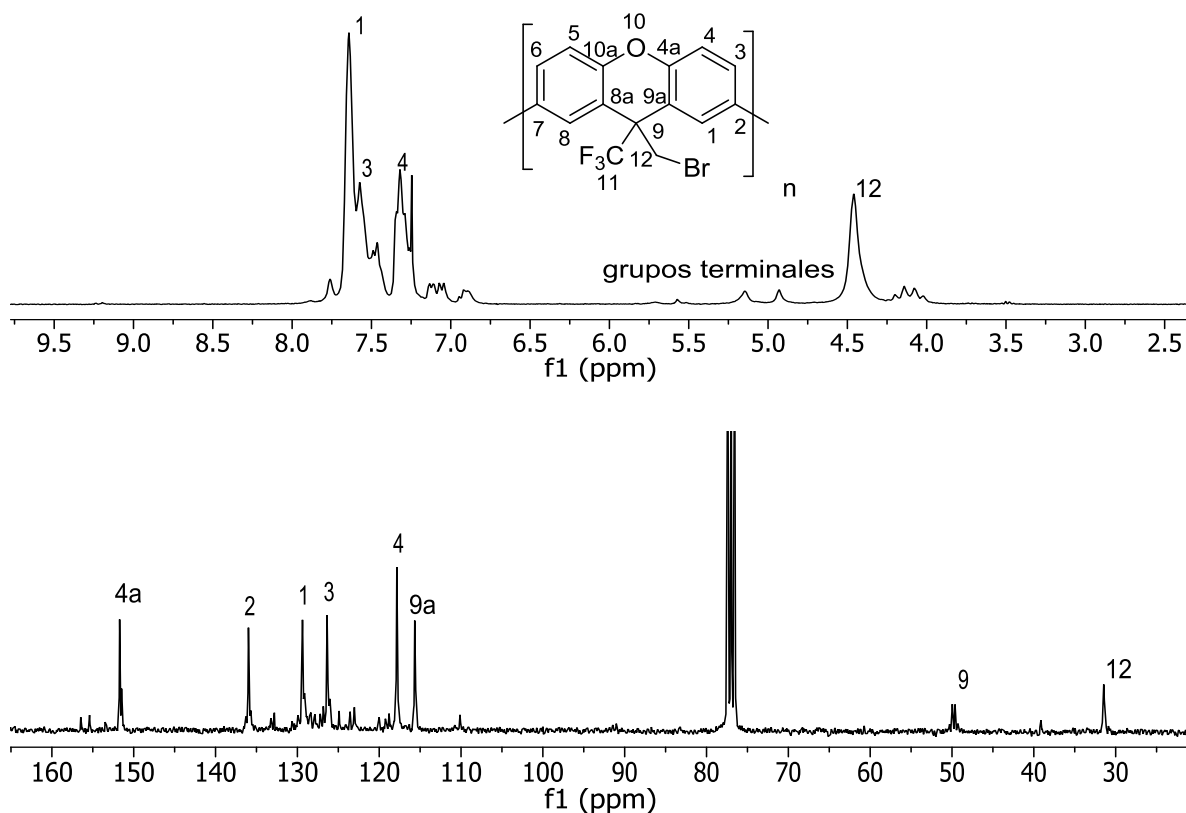


Figura 4.44. Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C para el polímero **11g** en CDCl_3 .

En este caso en el espectro de FT-IR sí se logra observar una banda de baja intensidad y ancha correspondiente a la vibración O-H alrededor de 3500 cm^{-1} que se atribuye a los grupos terminales de los oligómeros y la formación de bandas correspondientes a la vibración $=\text{C}-\text{O}$ en 1150 y 1230 cm^{-1} indicándonos que se llevó a cabo la ciclodeshidratación. Figura 4.45

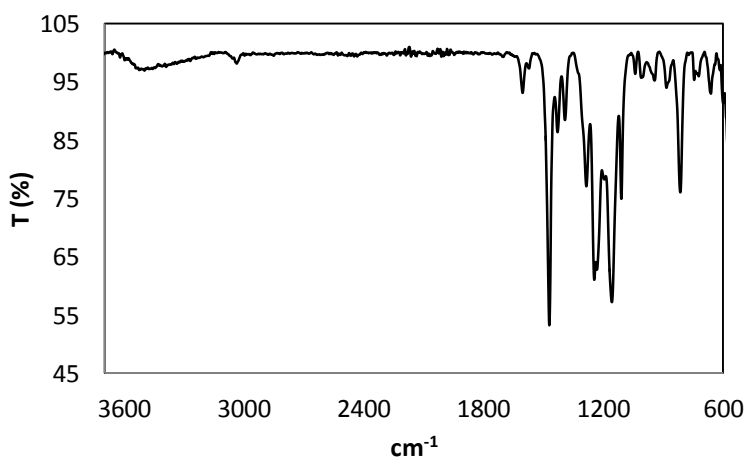


Figura 4.45. Espectro FT-IR del polímero **11g**.

Para obtener un material con mayor peso molecular se realizaron diferentes pruebas variando la concentración y acidez, las condiciones que permitieron la obtención de un polímero de alto peso molecular con un mejor rendimiento fueron: una concentración de 0.6 M y la utilización de una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Nitrobenceno}$ como medio de reacción.

El espectro de FT-IR no muestra ninguna señal alrededor de 3500 cm^{-1} atribuida a la vibración O-H indicándonos una completa ciclodeshidratación sin la presencia de grupos terminales atribuibles a oligómeros. Figura 4.46.

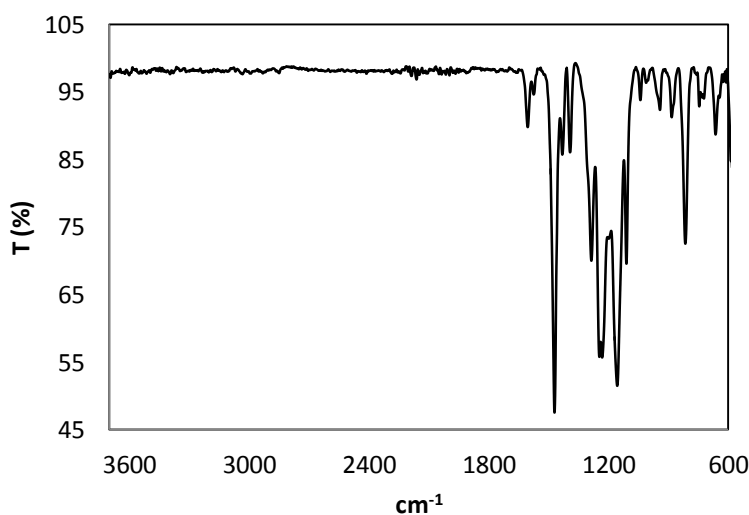


Figura 4.46 Espectro FT-IR del polímero **11g** de alto peso molecular.

Adicionalmente los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C no muestran señales de grupos fenólicos. Figura 4.47.

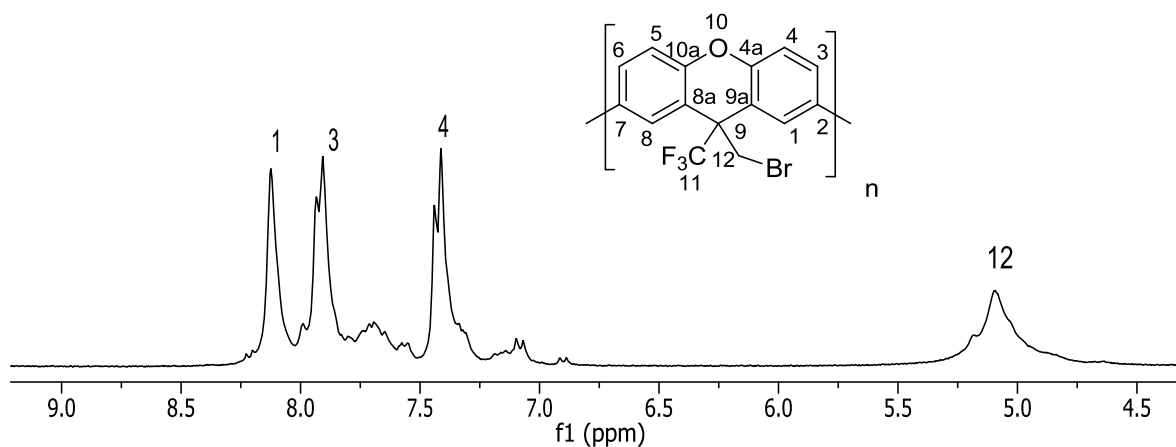


Figura 4.47. Espectro de RMN de ^1H del polímero **11g** en DMSO d_6 .

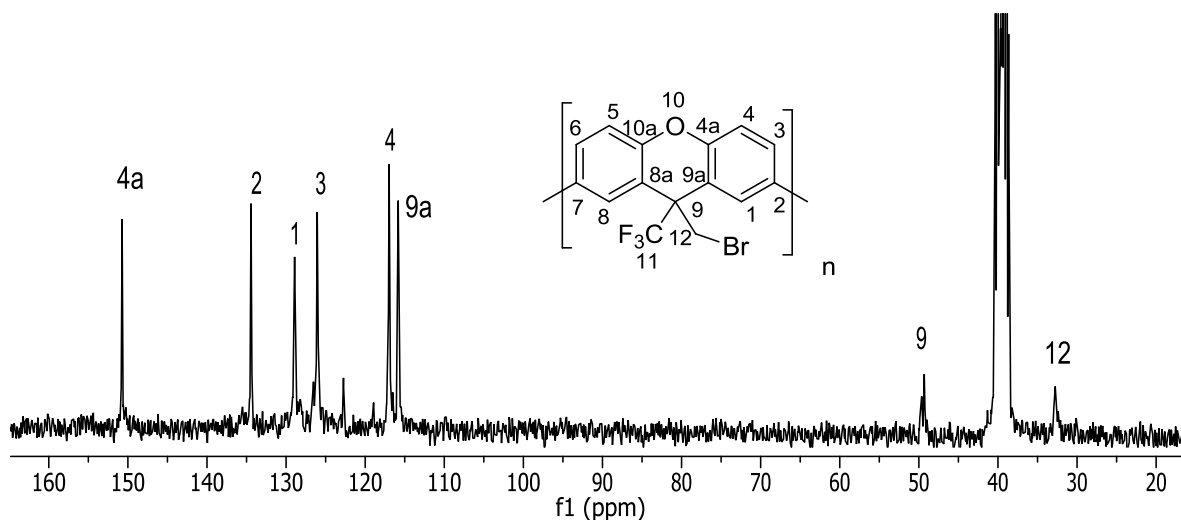
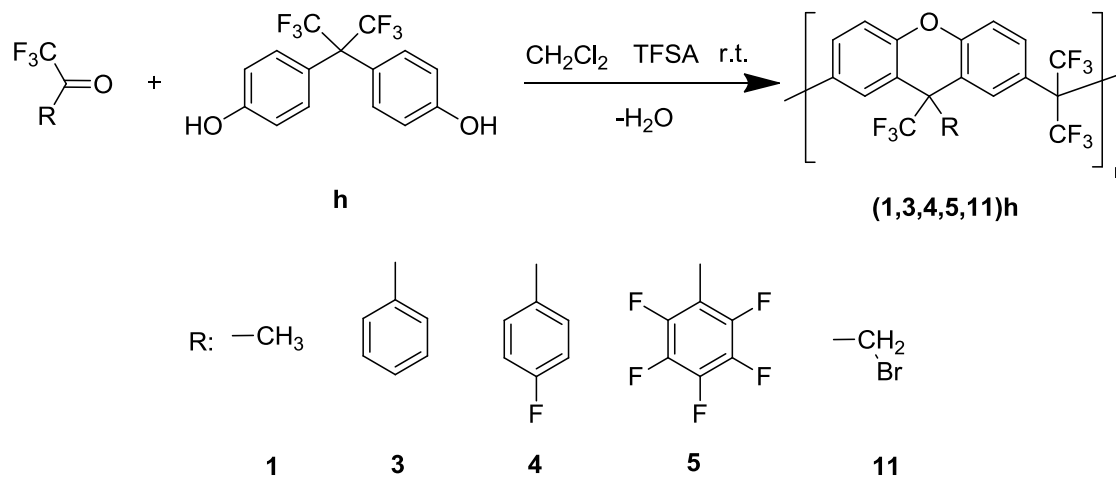


Figura 4.48. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **11g** en $\text{DMSO } d_6$.

4.3.1.2 Policondensación de diferentes cetonas fluoradas y bisfenol AF

Inspirados en las policondensaciones anteriores decidimos probar con otro bifenol en este caso bisfenol AF. Se sabe que debido a la presencia del grupo hexafluoroisopropilideno, grupo fuertemente electroatractor, la reactividad del bisfenol AF en reacciones de sustitución electrofílica aromática es comparablemente menor. Como se esperaba, encontramos que al disminuir la nucleofilicidad del compuesto aromático se requieren tiempos de reacción más largos para lograr la síntesis de polímeros con bisfenol AF. Esquema 4.26.



Esquema 4.26. Síntesis de polímeros semiescalera con bisfenol AF.

La reacción para la obtención del polímero **3h** con una viscosidad de 0.34 dL/g se lleva a cabo en 7 días mediante el concepto de policondensación clásica utilizando cantidades estequiométricas de los reactivos, lo mismo sucede para la obtención del polímero **4h** con una viscosidad inherente de 0.31 dL/g y un tiempo de reacción de 13 días.

Sin embargo se utilizó el concepto de policondensación no estequiométrica para lograr obtener un polímero en menor tiempo y con mayores pesos moleculares. Utilizando este concepto se colocó un exceso del 30% de cetona logrando obtener en tan sólo 24 h el polímero **3h** con una viscosidad inherente de 0.51 dL/g, y el polímero **4h** reduciendo el tiempo de reacción a más de la mitad (5 días) con una viscosidad inherente de 0.53 dL/g

En la Tabla 4.11 se presentan las condiciones de reacción empleadas para la obtención de polímeros tipo semiescalera con bisfenol AF.

Tabla 4.11. Polimerización de diferentes cetonas fluoradas y bisfenol AF.

Polímero	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
1h	0.6	0.5	1.7	Exceso 150% t.r. 24h	0.33	97
3h	0.6	2.0	9.4	Estequiométrica, t.r. 7 días	0.34	75
3h	0.6	2.0	7.3	Exceso 30% t.r. 24h	0.51	90
4h	0.6	2.0	9.4	Estequiométrica, t.r. 13 días	0.31	98
4h	0.6	2.0	7.3	Exceso 30% t.r. 5 días	0.53	99
5h	0.6	2.5	8.3	Exceso 40% t.r. 7 días	0.13	90
11h	0.6	2.5	7.5	Exceso 50% t.r. 24h	0.63	95

En la policondensación de 1,1,1-trifluoroacetona con bisfenol AF en diclorometano como medio de reacción, se observa una precipitación del polímero formado conforme la reacción avanza, existen muchos ejemplos donde la reacción para la formación de polímero continúa en el precipitado (policondensación en precipitación).

Desafortunadamente en este caso la precipitación conduce a la obtención de oligómeros de bajo peso molecular por lo cual se cambio el medio de reacción a nitrobeneno logrando la homogenización del medio y la obtención del polímero **1h**.

La caracterización de todos los polímeros obtenidos se lleva a cabo por medio de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F .

A continuación se presentan los espectros para el polímero **4h**. (Los espectros de los polímeros **1h**, **3h**, **5h** y **11h** se encuentran en el anexo 1).

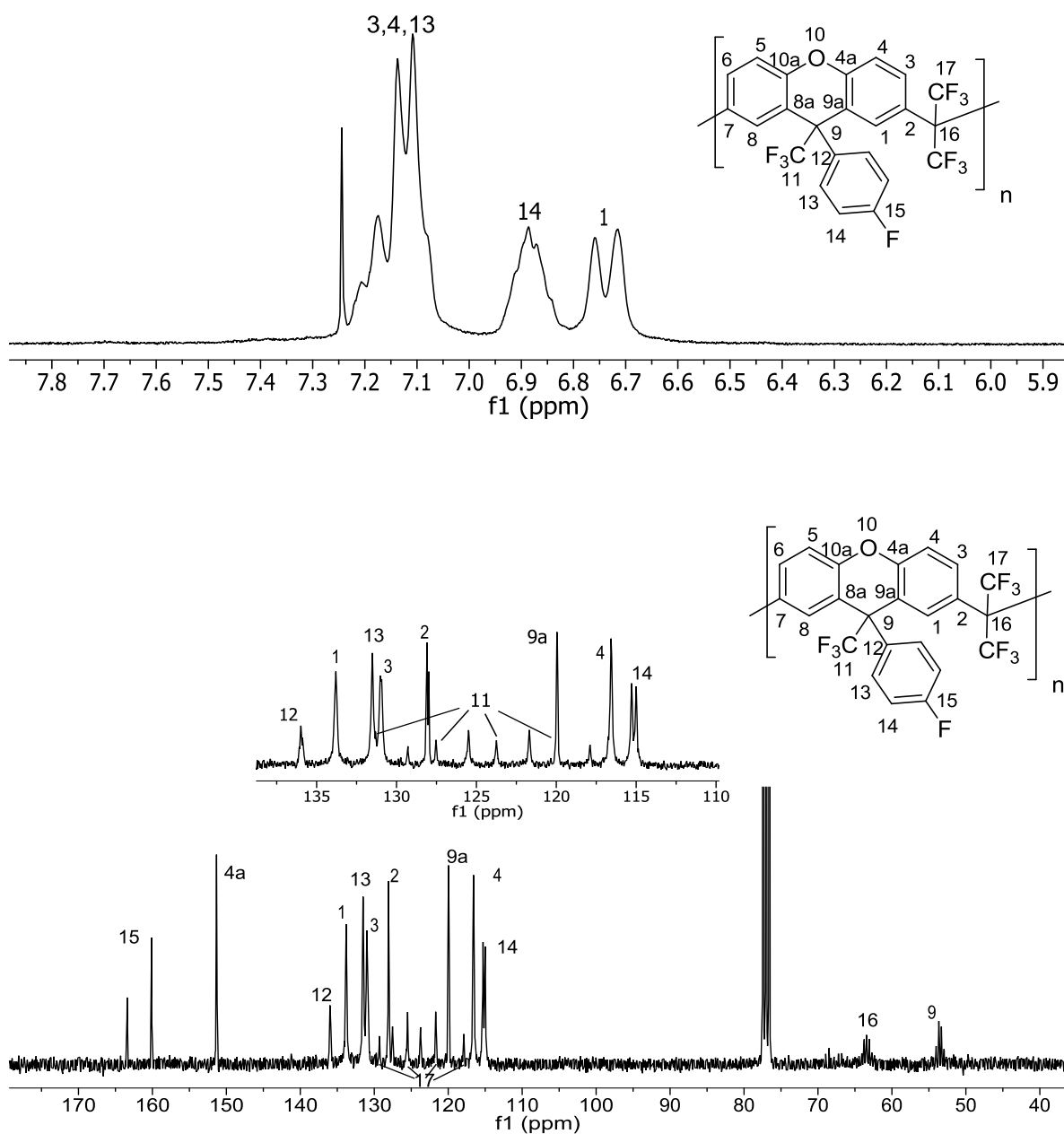


Figura 4.49. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero **4h** en CDCl_3 .

Para estos polímeros tipo semiescalera con bisfenol AF no se observan desdoblamiento de señales en el espectro de ^{19}F asumiendo que, aunque existe un carbono asimétrico, la otra unidad con carbono asimétrico se encuentra demasiado lejos y “puentada” por un enlace carbono sp^3 con libre giro, por lo cual no se observa un arreglo de tacticidad como en los polímeros con 4,4'-dihidroxibifenilo.

De manera sorprendente se logró obtener un polímero con octafluoroacetofenona ya que esta cetona tiene una reactividad mucho más baja en comparación con la reactividad de la 1,1,1-trifluoroacetona y la 2,2,2-trifluoroacetofenona (Figura 4.31) y no se esperaba que pudiera reaccionar con un compuesto aromático un tanto desactivado como es el Bisfenol AF. El polímero obtenido se caracteriza por medio de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F , en el espectro de ^{19}F podemos ver los diferentes tipos de flúor presentes en la estructura propuesta corroborando así la incorporación de la cetona y la estructura semiescalera.

En los espectros de infrarrojo no se observa ninguna señal alrededor de 3500 cm^{-1} indicándonos una eficiente y completa ciclodeshidratación. Figura 4.50.

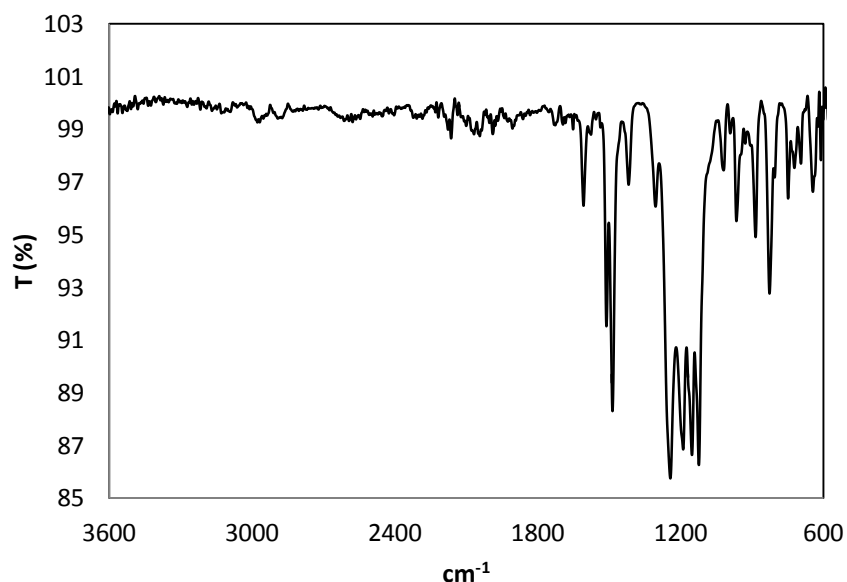
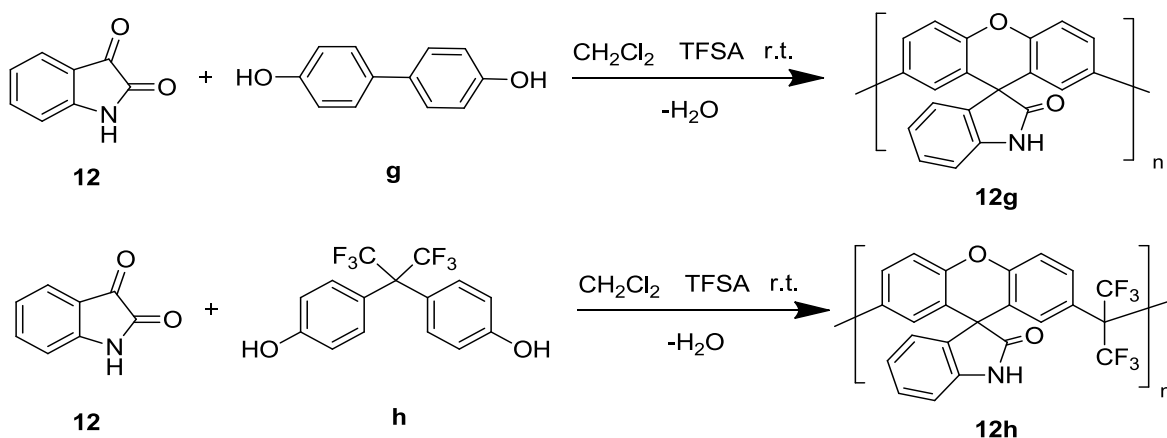


Figura 4.50. FT-IR del polímero **4h**.

Las polymerizaciones llevadas a cabo exitosamente con trifluorometilaryl cetonas implican que muy probablemente otras cetonas pudieran reaccionar con bisfenoles para la obtención de polímeros con estructura de semiescalera y conteniendo unidades de xanteno en su estructura. Con esto en mente, se llevaron a cabo reacciones con isatina, una cetona no fluorada, pero que presenta una buena reactividad frente a reacciones de polihidroxialquilación y los dos diferentes bifenoles anteriores. Esquema 4.27.



Esquema 4.27. Síntesis de polímeros semiescalera con isatina y dos diferentes bifenoles.

Las condiciones se presentan en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Polimerización de isatina con bisfenol AF y 4,4'-dihidroxibifenilo.

Polímero	Conc. Mol/L	ml de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
12g	0.6	0.5	1.7	Estequiométrica t.r.	1.02	96
12h	0.6	1.0	4.7	Estequiométrica, t.r. 20 días	0.76	85

Podemos observar al igual que en los ejemplos con trifluoroacetona, la reacción con 4,4'-dihidroxibifenilo es mucho más rápida que con bisfenol AF.

En base a los resultados anteriores se llevaron a cabo, por primera vez, reacciones de polihidroalquilación con diferentes cetonas, fluoradas e isatina, y bisfenoles para obtener polímeros lineales de tipo semiescalera y alto peso molecular que contienen en la cadena principal unidades de xanteno.

Utilizando la no estequiometría es factible la obtención de polímeros en menor tiempo y con mayores valores de viscosidad inherente infiriendo mayores pesos moleculares.

Los espectros de RMN muestran una alta regioselectividad, observando que la reacción de sustitución electrofílica aromática ocurre exclusivamente en la posición *orto* al grupo hidroxilo seguida de una eficiente ciclodeshidratación para dar como resultado el correspondiente polímero 9H-xanteno-2,7- diyl sustituido con una arquitectura de semiescalera.

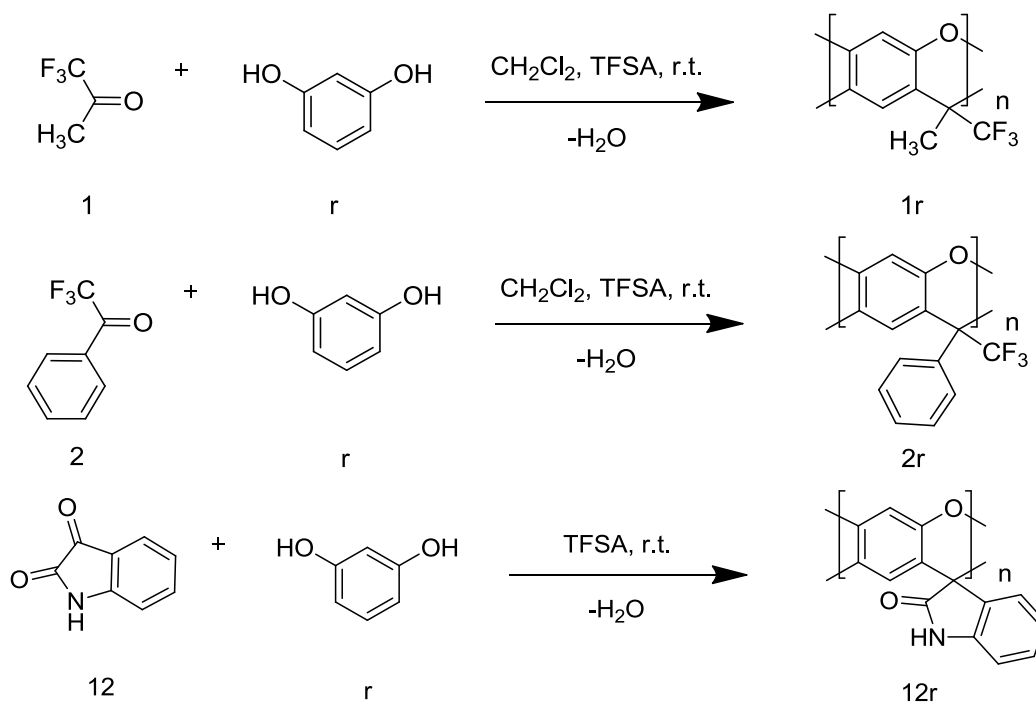
Estos resultados sugieren que podrían obtenerse una gran variedad de polímeros con diferentes arquitecturas y unidades de xanteno de manera similar.

Tomando esto es en cuenta podríamos obtener, mediante este tipo de reacciones, polímeros con una arquitectura totalmente ciclada (polímeros tipo escalera) al elegir monómeros difenólicos.

4.3.2 Síntesis de polímeros tipo escalera mediante reacción directa de cetonas con resorcinol

Se llevaron a cabo diferentes pruebas de reacción con 1,1,1-trifluoroacetona, 2,2,2-trifluoroacetofenona e isatina (como compuestos carbonílicos) y resorcinol como compuesto aromático.

El esquema de reacción es el siguiente.



Esquema 4.28. Síntesis de polímeros tipo escalera mediante reacción directa de diferentes cetonas y resorcinol.

Las reacciones con las cetonas fluoradas se llevan a cabo en condiciones no estequiométricas con 30% de exceso de la 1,1,1-trifluoroacetona y 50% de exceso de la 2,2,2-trifluoroacetofenona. La reacción para la síntesis del polímero **1r** se mantiene en agitación por un mes sin aumento de viscosidad.

La reacción con 2,2,2-trifluoroacetofenona se lleva a cabo con 0.63 g de P_2O_5 , 0.5 mL de CH_2Cl_2 y 3.5 mL de TFSA (la adición de P_2O_5 para desplazar el equilibrio hacia la formación del polímero evitando que la condensación de agua disminuya la acidez del medio), se mantuvo en agitación durante un mes, al cabo de ese tiempo se para la reacción en agua, observándose ácido sin reaccionar y la formación de unas partículas color amarillo con una viscosidad inherente de 0.16 dL/g y un rendimiento del 78%.

Para el caso de isatina, la reacción se llevó a cabo utilizando ácido TFSA como medio, colocando un exceso de isatina del 50%, ésta se mantiene en agitación por tres días, transcurrido este tiempo se vierte en etanol obteniéndose un material polimérico capaz de formar fibras color morado, que se lavan en metanol caliente y se secan al aire por 12 h, observado un cambio de color en las fibras, de color violeta claro a café oscuras atribuible a la oxidación de los grupos fenólicos presentes en el polímero.

El material se caracterizó por medio de FT-IR donde se observan las bandas características de la vibración C=O del la isatina en 1600 cm^{-1} los la vibración C=C de los anillos aromáticos en 1650 cm^{-1} y en especial una banda ancha pero bien definida alrededor de 3200 cm^{-1} atribuida a la vibración O-H de alcohol. Figura 4.51.

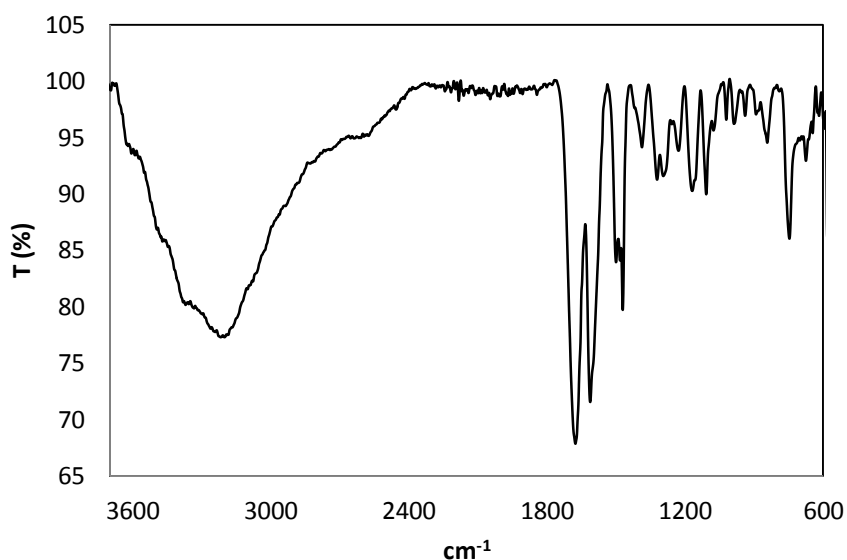
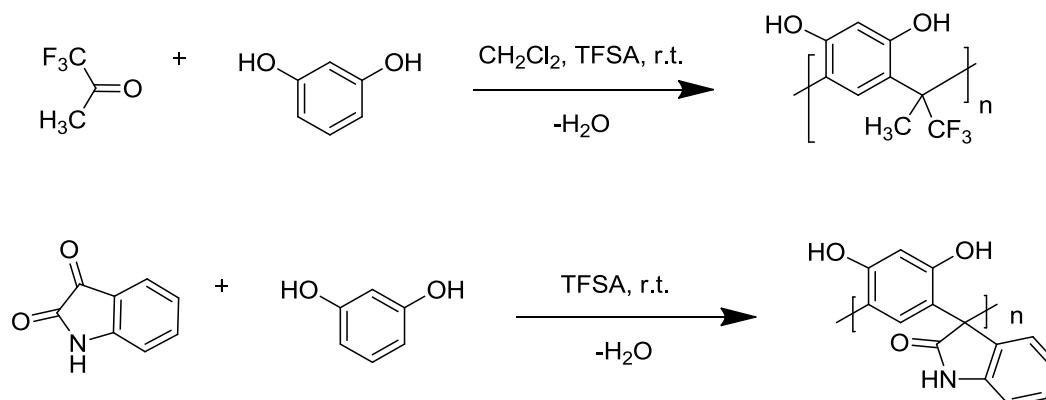


Figura 4.51. Espectro de FT-IR del polímero **12r**.

Con este resultado podemos decir que la reacción para obtener polímeros tipo escalera mediante la reacción directa de cetonas con resorcinol proporciona materiales poliméricos no ciclados con grupos funcionales OH (Esquema 4.29).



Esquema 4.29. Síntesis de polímeros mediante reacción directa de cetonas y resorcinol.

Aunque los polímeros obtenidos no presentan una arquitectura tipo escalera, presentan grupos funcionales fenólicos que son susceptibles de una posterior modificación y así obtener diferentes polímeros a partir de un polímero base.

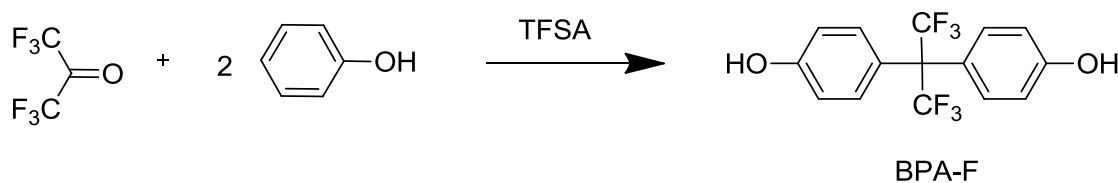
Al no obtener estructuras tipo escalera mediante reacción directa con resorcinol se planteó una ruta alterna que probablemente pudiera conducirnos a la obtención de polímeros totalmente ciclados, involucrando bifenoles cíclicos.

4.3.3 Síntesis de bifenoles fluorados cíclicos

La reacción de hidroxialquilación juega un rol muy importante en la química de polímeros ya que es utilizada para la obtención de bisfenoles y muchos polímeros de condensación.

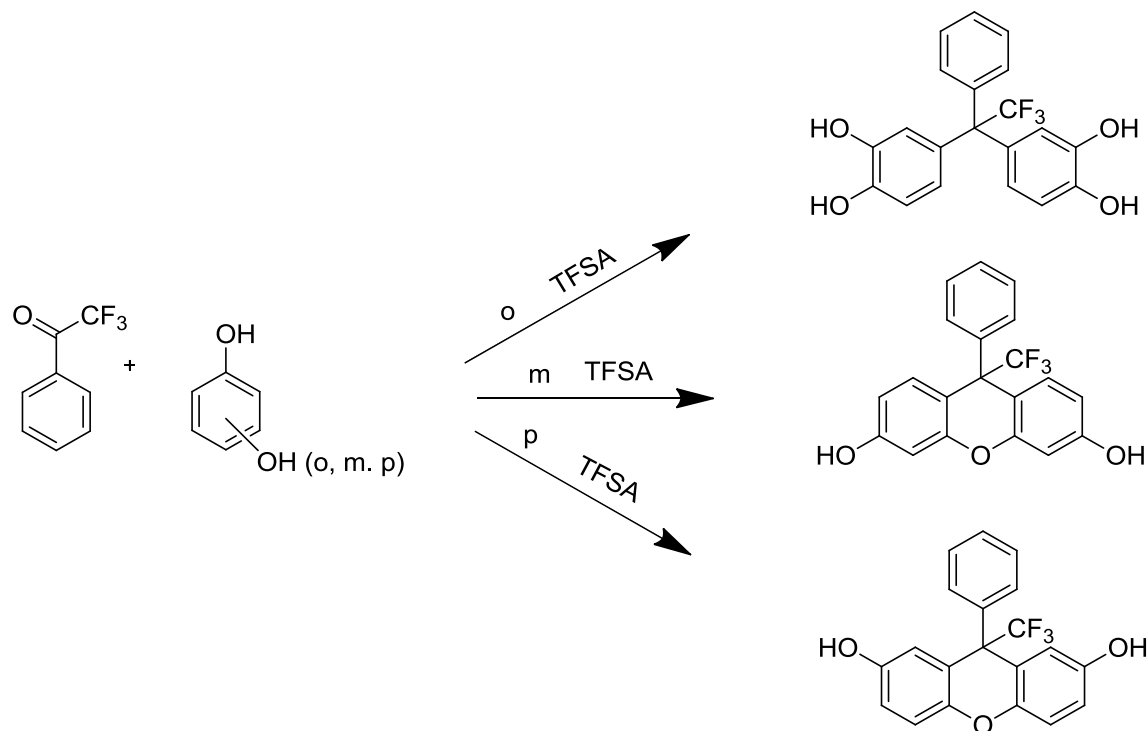
En años recientes ha surgido el interés de obtener monómeros funcionales que contengan flúor y puedan ser utilizados para la obtención de polímeros de alta tecnología que contengan heteroátomos.

Como se mencionó anteriormente, compuestos carbonílicos en especial cetonas, pueden reaccionar en ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) para formar intermediarios reactivos que son capaces de sufrir consecuentes transformaciones, por ejemplo el más usado 4,4-hexaisopropilidene anhídrido diftálico 6FDA y el bisfenol fluorado 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano (BPA-F) pueden obtenerse mediante la utilización de este tipo de reacción. Esquema 4.30.



Esquema 4.30. Síntesis de BPA-F.

Recientemente se reportó la reacción de trifluorometil cetonas activadas con catecol, resorcinol e hidroquinona en TFSA, obteniéndose tetrafenoles con la reacción de catecol y dioles 9H-xantenos con las reacciones de resorcinol e hidroquinona⁴⁸. Esquema 4.31.



Esquema 4.31. Hidroxialquilación de bifenoles con trifluorometil cetonas.

La deshidratación, en este caso, es facilitada por la formación de un ciclo de seis miembros. Estas reacciones se llevan a cabo en condiciones relativamente suaves a temperatura ambiente.

Una vez obtenidos estos monómeros podríamos obtener polímeros con diferentes arquitecturas mediante la reacción de polihidroxialquilación utilizando estos bisfenoles como nucleófilos y trifluorocetonas como electrófilos.

La síntesis de estos monómeros se llevó a cabo en dicloroetano utilizando la 2,2,2-trifluoroacetofenona como compuesto carbonílico colocando una proporción 1:2 cetona bifenol con 1 mL de TFSA a temperatura ambiente en agitación por 10 h. Tabla 4.13.

Los monómeros obtenidos se caracterizan mediante espectroscopia infrarroja, RMN de ^1H y ^{13}C y se determinó el punto de fusión mediante DSC.

En el espectro de FT-IR se observan las señales características de los grupos funcionales presentes en la molécula, en 1200 cm^{-1} la vibración $=\text{C}-\text{O}$ de éter, en 1600 cm^{-1} las vibraciones correspondientes a los anillos aromáticos y en 3500 cm^{-1} la señal característica de la vibración $\text{O}-\text{H}$ de fenol. Figura 4.52.

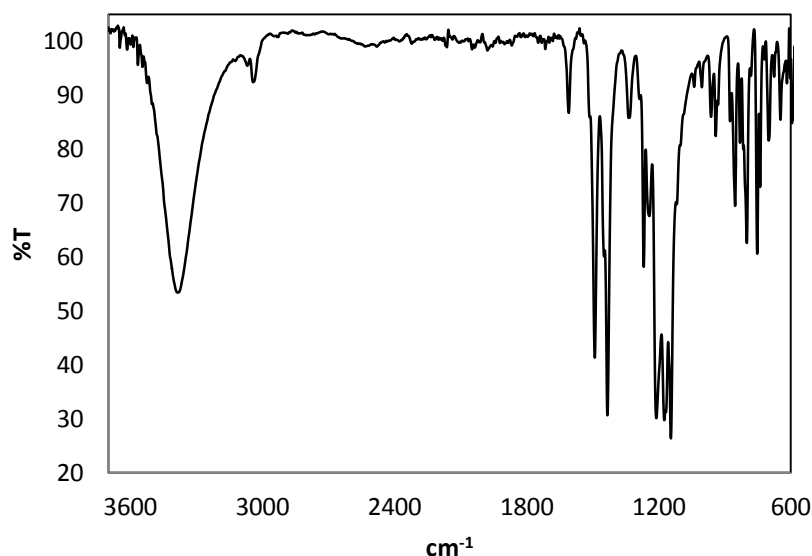


Figura 4.52. Espectro de FT-IR del monómero 9-fenil-9-trifluorometil-3,6-diol-9H-xanteno.

Tabla 4.13. Condiciones para la obtención de bifenoles cíclicos.

Cetona	Bifenol	Condiciones	Punto de fusión	Rendimiento %
2,2,2-trifluoroacetofenona	Resorcinol	DCE, Temp. amb., 10 h	190 °C	92
	Catecol	DCE, Temp. amb., 10 h	199 °C	89
	Hidroquinona	DCE, Temp. amb., 10 h	210 °C	30

En el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C observamos las señales que concuerdan con las estructuras planteadas. Figura 4.53.

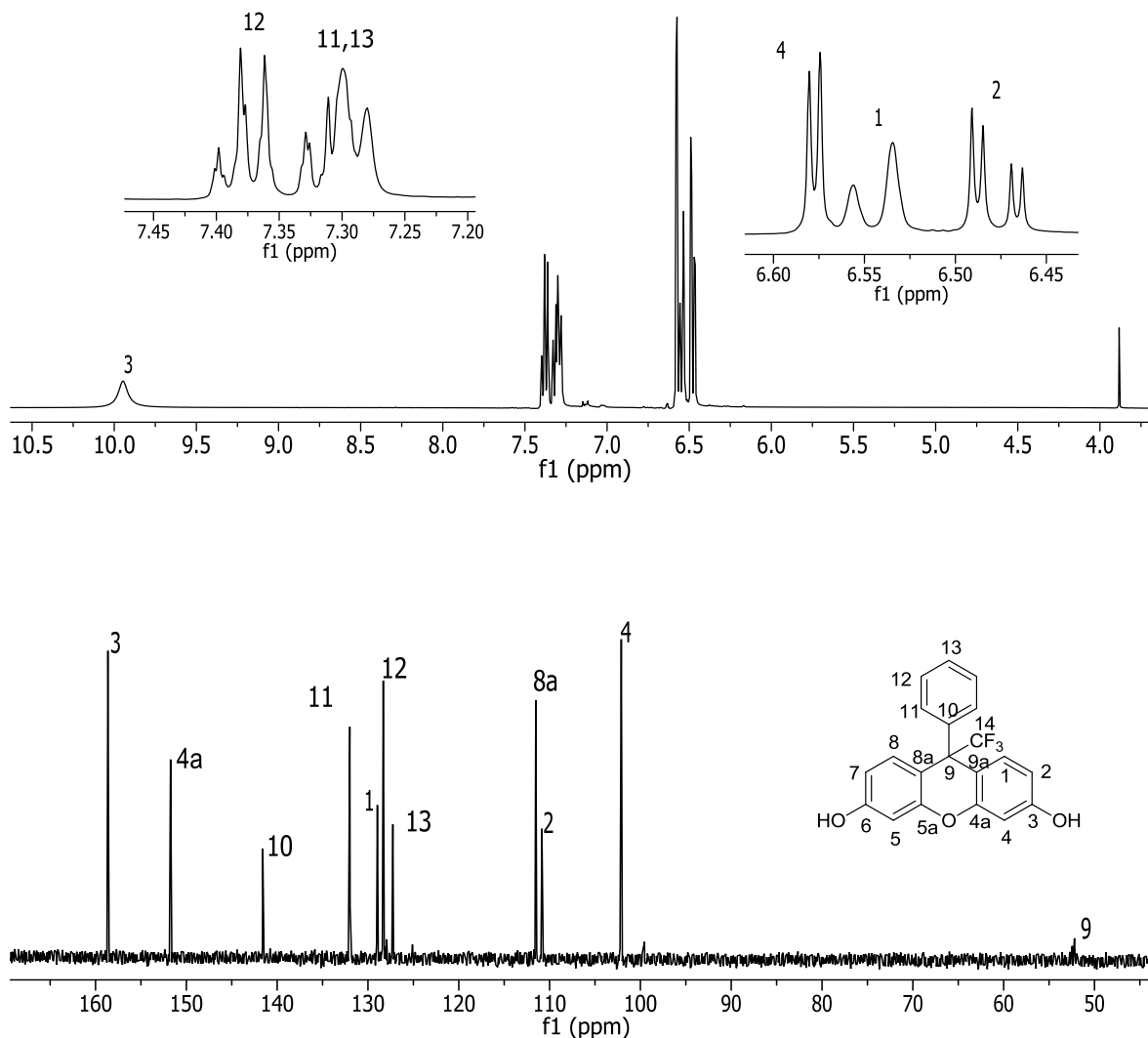
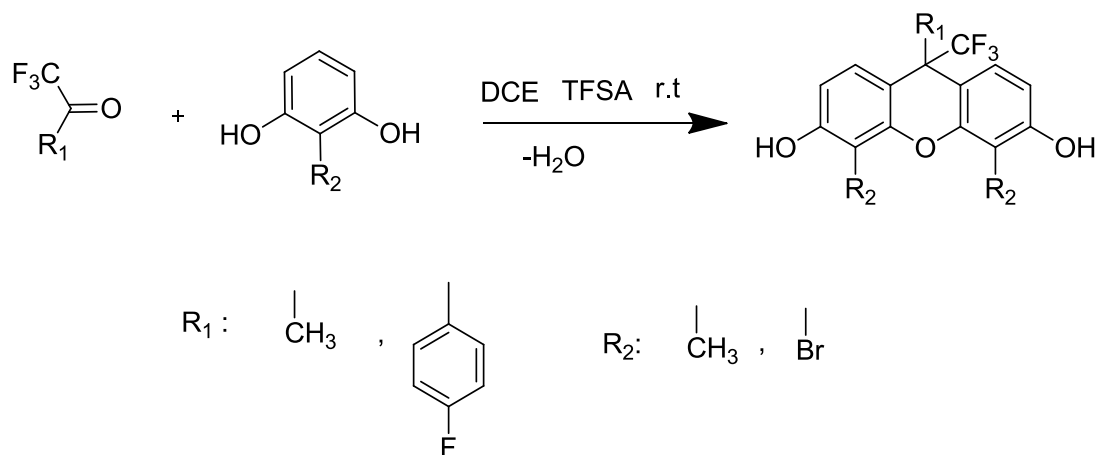


Figura 4.53. Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del monómero 9-fenil-9-trifluorometil-9H-xanteno-3,6-diol.

En el espectro de ^{13}C observamos dos señales de carbón base oxigenada una atribuida a carbono que soporta el OH y otra correspondiente al grupo éter del anillo de xanteno que se forma.

Al lograr la síntesis de estos bifenoles se realizó un procedimiento análogo para la obtención de diferentes dioles 9H-xanteno sustituidos utilizando diferentes cetonas y diferentes bifenoles sustituidos. Esquema 4.32.

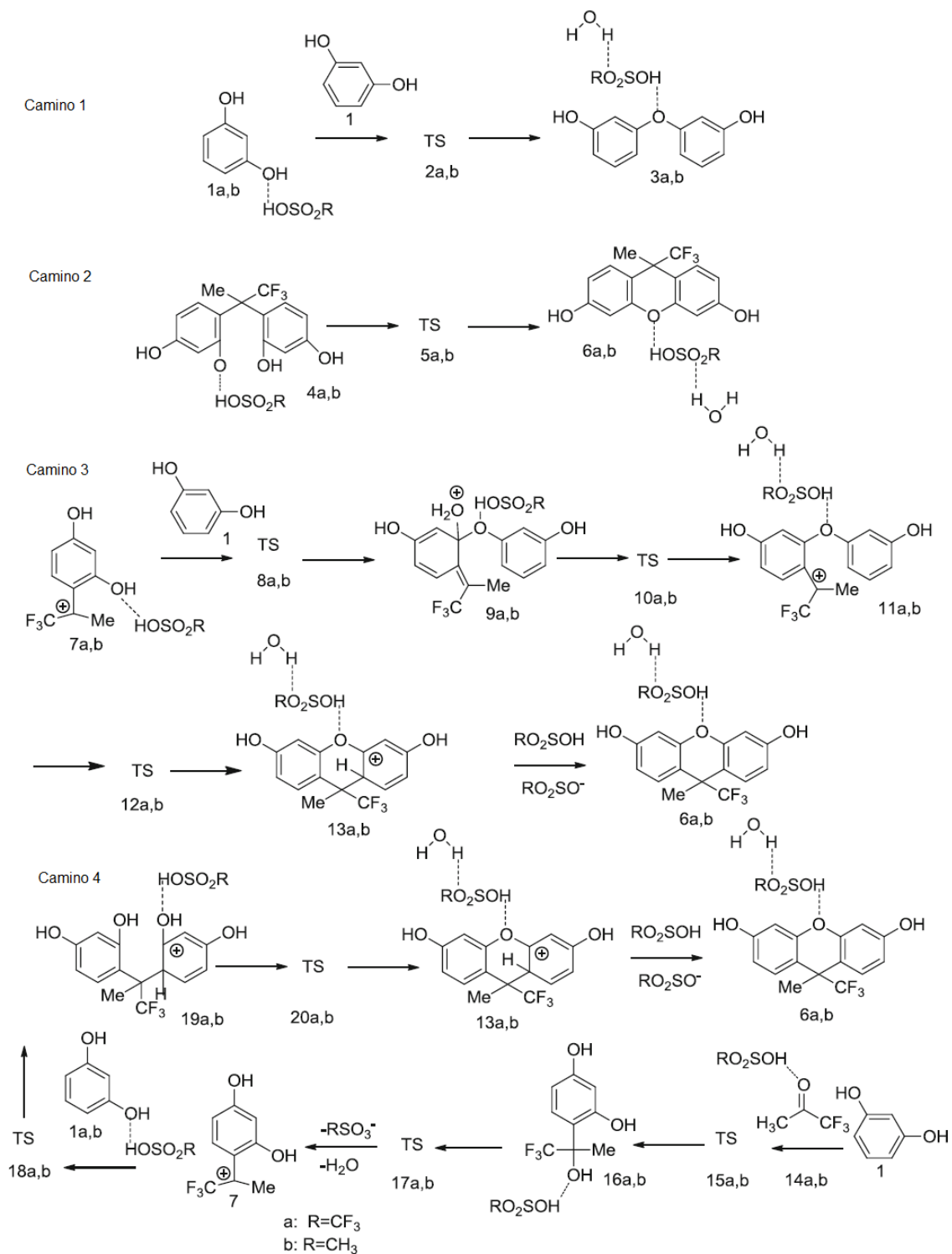


Esquema 4.32. Síntesis de diferentes dioles 9H-xanteno sustituidos.

Todos los dioles 9H-xanteno sustituidos se purificaron por medio de recristalización y se corroboró su estructura mediante RMN de ^1H y ^{13}C y FT-IR. Los espectros se encuentran en el anexo 1.

Al llevar a cabo la síntesis surgieron preguntas sobre los posibles mecanismos que llevan a la formación de estos dioles. Para comprender un poco mejor el mecanismo de reacción se realizaron estudios teóricos en colaboración con el grupo del Dr. Serguei Fomine⁴⁹ en los cuales se desarrolló un estudio computacional detallado sobre los posibles mecanismos de reacción entre resorcinol y 1,1,1-trifluoroacetona acompañado de una ciclodeshidratación utilizando TFSA y MSA como catalizadores ácidos para determinar el efecto de la acidez en la reacción.

Los cálculos muestran 4 posibles caminos que conllevarían a los productos deseados, (Esquema 4.33) el primero plantea la formación del grupo éter mediante la deshidratación de dos moléculas de resorcinol y posteriormente la reacción de hidroxialquilación, es conocido que este tipo de reacción no ocurre a temperatura ambiente y los cálculos concuerdan con esta observación, y el proceso no es termodinámicamente favorable y es de notar que la energía libre de Gibbs de activación de la reacción en TFSA es 6 Kcal/mol menor que la observada en MSA.



Esquema 4.33. Diferentes caminos que podrían llevar a la formación de dioles 9H-xantenos sustituidos de acuerdo a cálculos teóricos (nivel de teoría M06-2X/6-311+G^{**})

Al llevar a cabo los cálculos de la energía que llevan a la formación de los diferentes intermediarios, se observa que el camino más favorable es el 4 donde el fenilo es activado mediante la sustitución nucleofílica aromática durante el paso de hidroxialquilación, primero formando el enlace C-C y después el enlace C-O.

4.3.4 Síntesis de polímeros tipo escalera

Interesados en la obtención de polímeros con alta resistencia a la temperatura, muchos sistemas de polímeros no lineales se han estudiado, de entre los cuales figuran polímeros cíclicos, estrella y tipo escalera, estos últimos han tenido una gran atención gracias a las propiedades que presentan debido a su esqueleto, como son alta estabilidad térmica, química y buenas propiedades mecánicas.

Existen muchos reportes respecto a la síntesis de polímeros tipo escalera, generalmente son sintetizados mediante reacciones Diels Alder de monómeros seguido de ciclaciones múltiples de los polímeros lineales.⁵⁰ Por otra parte muchos de estos polímeros tipo escalera son insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes debido a que su movilidad conformacional es no flexible.

La síntesis de polímeros tipo escalera que sean solubles sigue siendo un gran reto ya que en la práctica, es difícil obtener estos polímeros totalmente ciclados o sin defectos, debido a que muchos polímeros tipo escalera precipitan del medio de reacción antes de alcanzar un peso molecular adecuado y una completa ciclación.

Desde principios de los años 1960 este tipo de polímeros se han estudiado debido a su alta estabilidad térmica y su potencial conductividad eléctrica.⁵¹ Pero existen pocos estudios que investigan las propiedades de transporte de gases en este tipo de materiales. En general para incrementar las propiedades en el transporte de gases se diseñan estructuras poliméricas utilizando dos principios: grupos voluminosos en el polímero que inhiben el empaquetamiento de las cadenas y segmentos rígidos en la cadena que reducen la movilidad de enlaces.⁵²

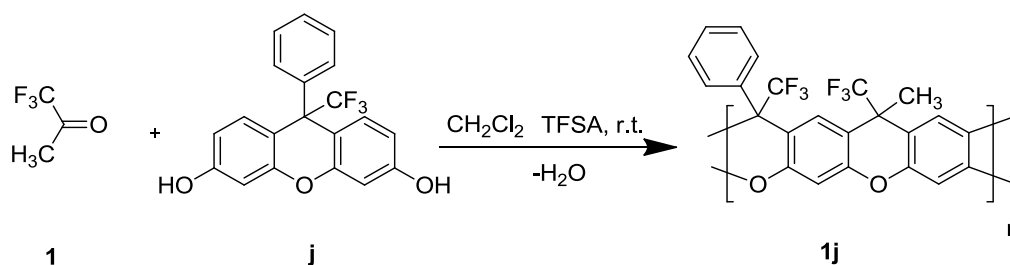
Polímeros rígidos tipo escalera han mostrado recientemente que pueden ser materiales con propiedades muy prometedoras en separación de gases.^{53,54}

Una vez obtenidos los monómeros anteriores (dioles 9H-xanteno sustituidos) se utilizaron para la formación de polímeros tipo escalera mediante la reacción de polihidroxialquilación en medio superácido utilizando TFSA como catalizador.

Las primeras pruebas se realizaron con 1,1,1-trifluoroacetona y 9-fenil-9-(trifluorometil)-9H-xanteno-3,6-diol (monómero obtenido a partir de resorcinol) a una concentración de 0.5 M utilizando el concepto de policondensación no estequiométrica colocando un exceso del

30% del compuesto carbonílico y 2.0 mL de TFSA, la reacción se mantiene en agitación por 3 h obteniéndose un polímero capaz de formar fibras color blanco y una viscosidad inherente de 0.62 dL/g. Esquema 4.34.

Cabe mencionar que esta reacción es muy susceptible a la humedad ya que el tiempo de reacción variaba de un experimento a otro, teniendo que observar la viscosidad de la solución y parar la reacción en agua antes de que se obtuviera un polímero entrecruzado.



Esquema 4.34. Síntesis de polímeros tipo escalera.

La primera caracterización de este polímero se llevó a cabo cualitativamente mediante pruebas de solubilidad y espectroscopia infrarroja. El espectro de infrarrojo nos permitiría conocer si se había llevado a cabo la reacción de ciclodeshidratación mediante la ausencia de vibración correspondiente al grupo funcional O-H.

En el espectro de infrarrojo del material reprecipitado sólo se observan las señales características para las vibraciones de los anillos aromáticos en 1600 y 1450 cm^{-1} y en especial el patrón de señales característico de xanteno con una banda intensa en 1150 cm^{-1} atribuida a la vibración $=\text{C}-\text{O}$, no se observa ninguna vibración O-H indicándonos que el material se encuentra totalmente ciclado. Figura 4.54.

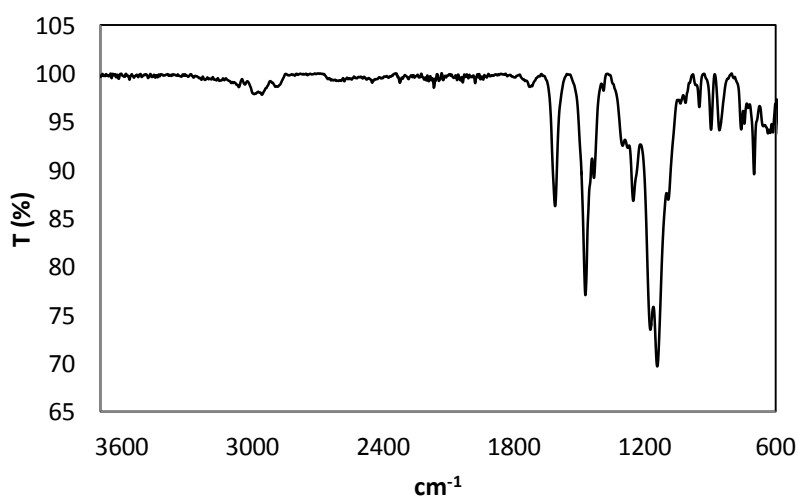


Figura 4.54. Espectro de FT-IR del polímero **1j**.

La alta solubilidad que presenta este polímero permitió su caracterización por medio de RMN de ^1H y ^{13}C los espectros se muestran a continuación.

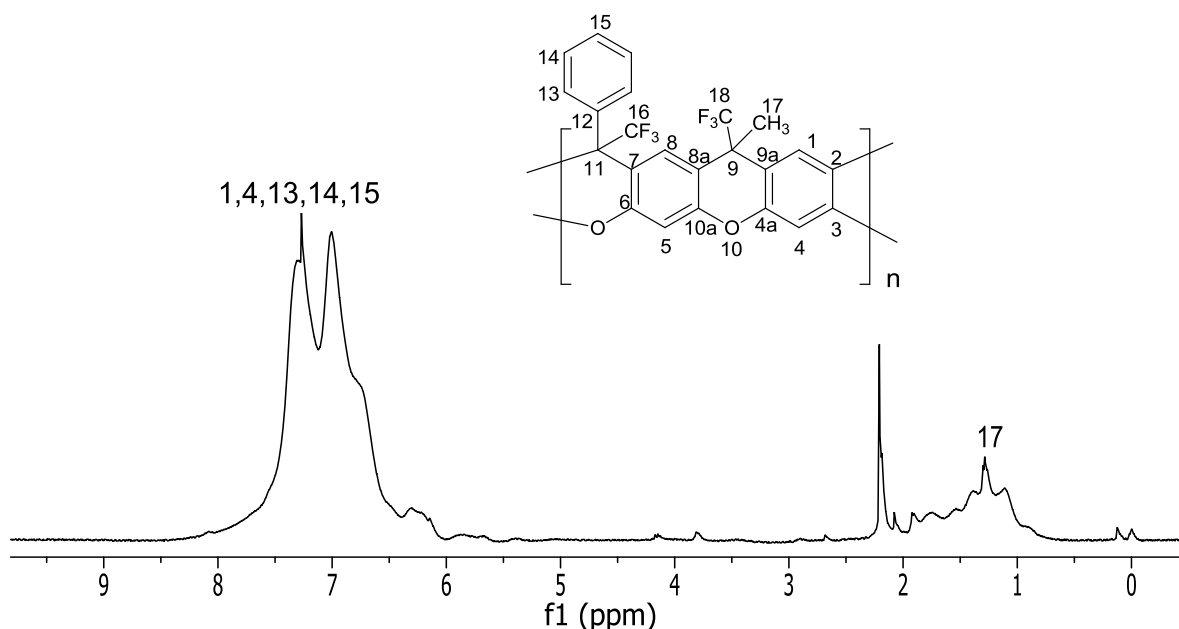


Figura 4.55. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1j**.

En el espectro de protón se observan señales anchas y no definidas; en este espectro sólo se pueden determinar los diferentes tipos de hidrógeno existentes en la molécula, a campo bajo, los protones aromáticos con un conjunto de señales entre 6.5 y 8.0 ppm, y a campo alto la señal centrada en 1.26 ppm correspondiente al metilo observándose tres poblaciones. Así mismo no se observa ninguna señal correspondiente a OH. Figura 4.55.

En el espectro de ^{13}C se observan señales poco definidas y mucho ruido, por lo que se decidió dejar varios días de adquisición para disminuir el ruido y lograr el enriquecimiento en las señales.

Podemos observar que aún dejando en adquisición siete días las señales no son definidas pero se disminuyó sustancialmente el ruido. Figura 4.56.

En el espectro se encuentran todos los tipos de carbono presentes en el polímero. Al observar señales anchas nos indica la diferencia en los ambientes químicos presentes.

Una posible explicación a varias poblaciones de metilo puede ser debida a la tacticidad que pudieran presentar este tipo de estructuras y al ángulo que forman los anillos en el Xanteno, la gran rigidez de la cadena impide movilidad, produciendo muchos ambientes químicos.

Al igual que en el espectro de protón, en el espectro de ^{13}C no se observan señales por arriba de 155 ppm atribuibles a carbonos base oxigenada de fenol o cetona, indicándonos que el material se encuentra totalmente ciclado y se llevó a cabo la reacción de polihidroalquilación.

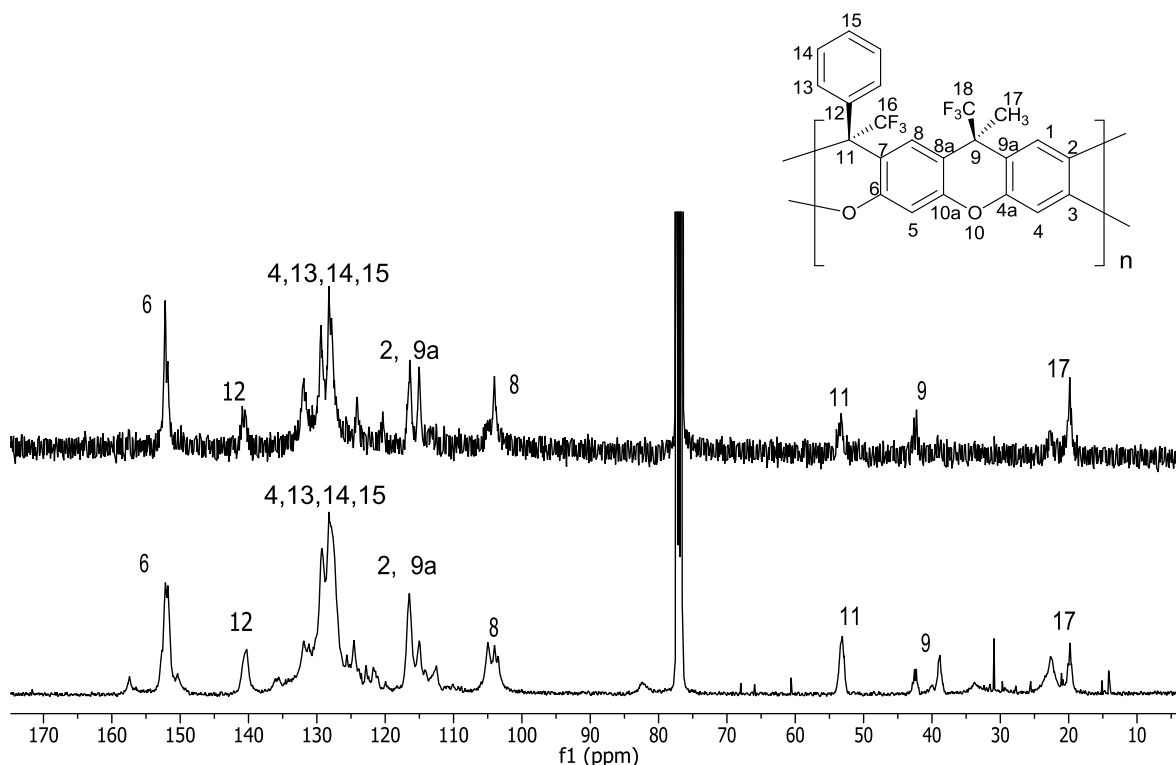
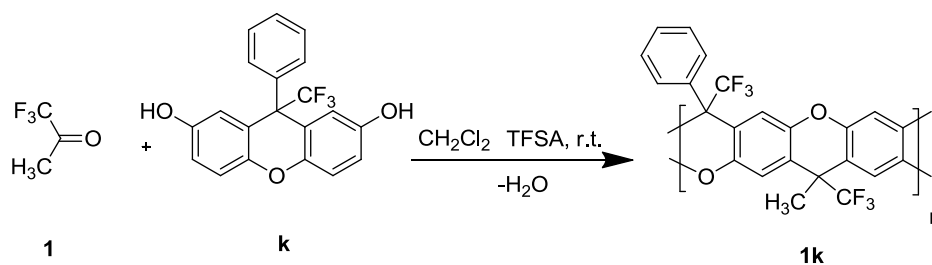


Figura 4.56. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1j**. Abajo espectro con 7 días de adquisición.

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para la obtención del polímero tipo escalera mediante la reacción de policondensación de la 1,1,1-trifluoroacetona y 9-fenil-9-(trifluorometil)-9H-xanteno-2,7-diol (monómero obtenido a partir de hidroquinona). El material obtenido tiene la apariencia de fibras color amarillas logrando un rendimiento del 97% y una viscosidad inherente de 0.32 dL/g. Esquema 4.35.



Esquema 4.35. Síntesis de polímero tipo escalera **1k**.

En el espectro de infrarrojo se observa que la reacción de ciclación se llevó a cabo completamente ya que no existe ninguna banda alrededor de 3500 cm^{-1} correspondiente al grupo OH y sí el patrón observado para las moléculas de xanteno. Figura 4.57.

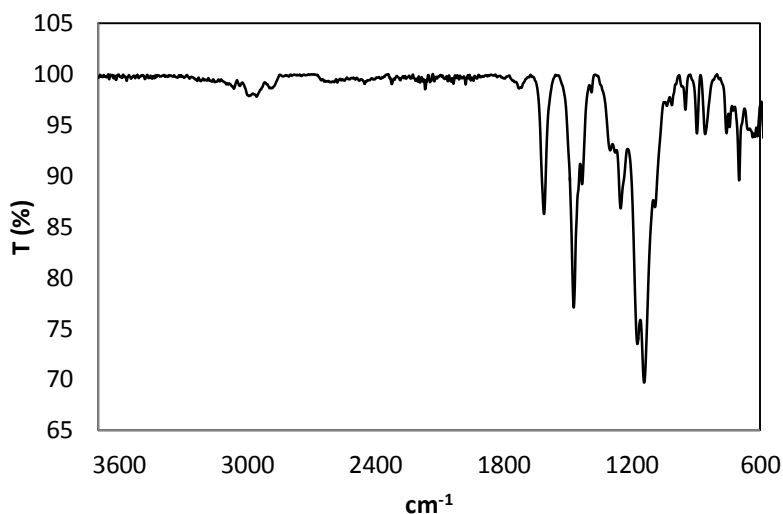


Figura 4.57. Espectro de FT-IR del polímero tipo escalera **1k**.

La alta solubilidad que presenta el material permitió realizar estudios de RMN de ^1H y ^{13}C para corroborar la estructura propuesta.

Los espectros se muestran a continuación.

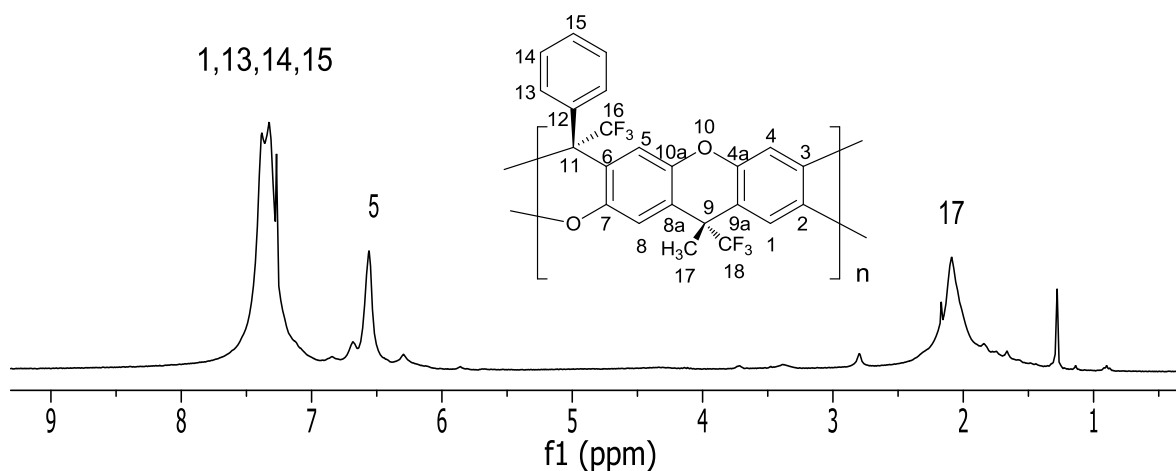


Figura 4.58. Espectro de RMN de ^1H del polímero tipo escalera **1k**.

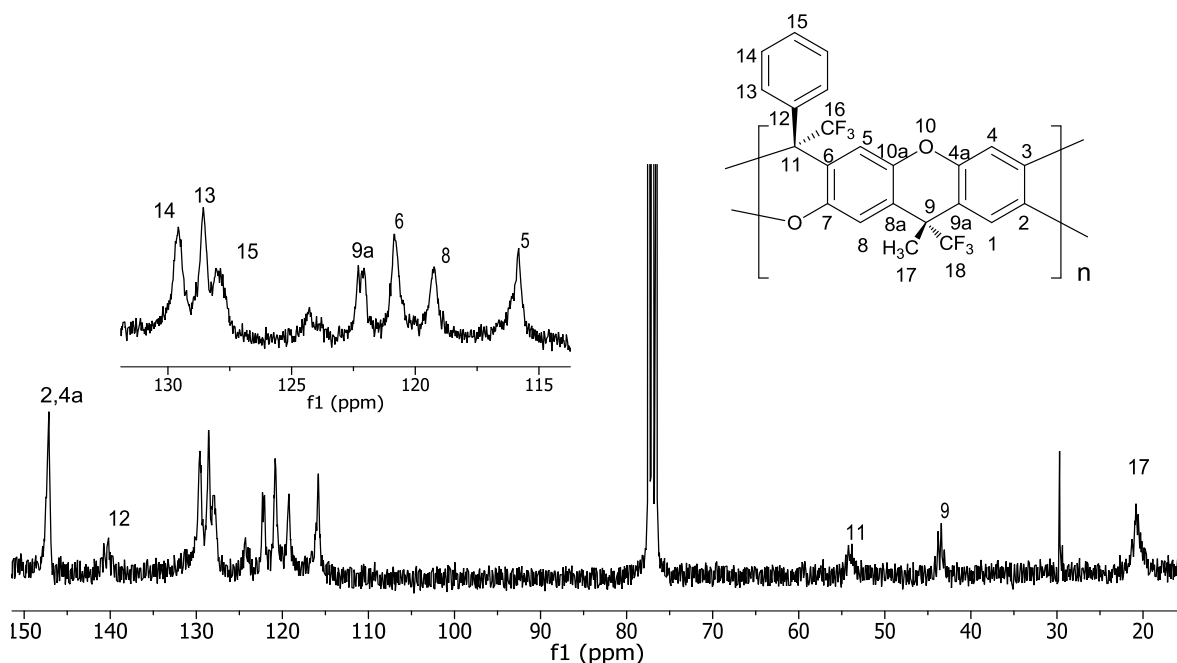
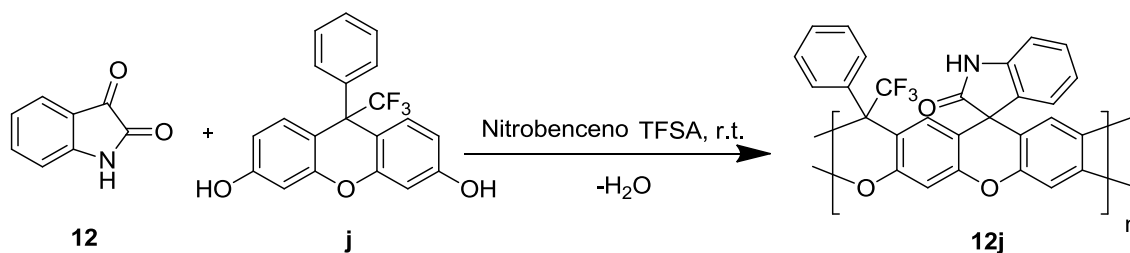


Figura 4.59. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero tipo escalera **1k**.

Podemos observar que en este caso, las señales se encuentran más definidas y no se ven diferentes poblaciones en la señal de metilo, una posible explicación a este hecho es que, al encontrarse los sustituyentes del xanteno en lados opuestos, no se presentan los fenómenos de tacticidad tan marcados como los observados cuando los sustituyentes están del mismo lado.

No se observan señales de carbonos base oxigenada de alcohol o cetona y se observan bien definidas las señales de los carbonos cuaternarios que soportan los dos grupos CF_3 .

Al observar que podían obtenerse polímeros tipo escalera mediante la reacción de polihidroalquilación en un solo paso sin catalizadores metálicos y a temperatura ambiente decidimos probar con diferentes cetonas fluoradas utilizando 2,2,2-trifluoroacetofenona como compuesto carbonílico, pero no se logró la obtención de un polímero de alto peso molecular ya que los oligómeros que se van formando precipitan del medio de reacción, este hecho nos hizo pensar que era necesario un compuesto carbonílico muy reactivo para evitar que con el transcurso del tiempo la homogeneidad del medio se perdiera, así que se realizó la síntesis con una cetona mucho más reactiva que la 1,1,1-trifluoroacetona, la isatina. Esquema 4.36.

Esquema 4.36. Síntesis de polímero tipo escalera **12j**.

La reacción se lleva a cabo en nitrobenceno y a una concentración de 0.3 M para favorecer la solubilidad de los monómeros y el polímero, se adicionan 0.5 mL de TFSA como catalizador y se mantiene en agitación durante 40 min.

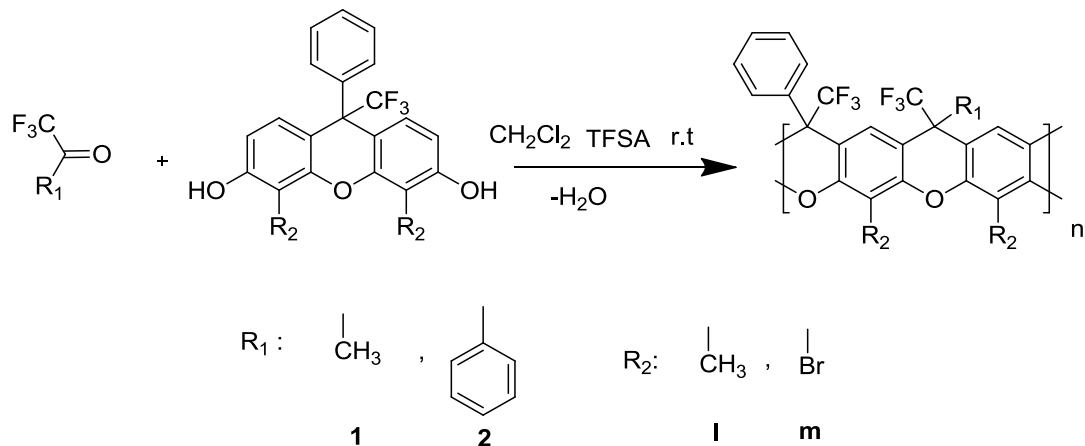
La reacción se lleva a cabo de manera estequiométrica obteniendo un polímero capaz de formar fibras color blanco con una viscosidad inherente de 1.83 dL/g y un rendimiento del 97%.

Al comparar las reacciones de isatina con las que involucran trifluoroacetonas, observamos que la reacción de isatina es mucho más rápida (tiempo de reacción de 24 h para las trifluoroacetonas y 2 h para isatina) y no es necesario utilizar condiciones no estequiométricas.

El polímero obtenido se caracterizó por medio de RMN de 1H y ^{13}C para corroborar la estructura propuesta. Los espectros muestran señales anchas y poco definidas pero se encuentran presentes las señales características de carbonos aromáticos en 130-140 ppm, el carbono base oxigenada en 150 ppm y el carbono de cetona correspondiente a la isatina en 182 ppm. (Espectros se encuentran en anexo 1)

En los dioles 9H-xanteno sustituidos podemos observar que existen dos sitios en los cuales puede llevarse a cabo la reacción de sustitución electrofílica aromática y esas son las posiciones *orto* al grupo hidroxilo, los resultados anteriores muestran que las posiciones que reaccionan son las 2 y 7, pero para asegurar este hecho y lograr definir un poco más los espectros de resonancia se utilizaron dioles sustituidos en la posición 4 y 5.

El esquema de reacción es el siguiente.



Esquema 4.37. Síntesis de polímeros tipo escalera con diferentes cetonas fluoradas y dioles 4,5-9H-xanteno sustituidos.

Los resultados de la síntesis se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Polimerización de diferentes cetonas fluoradas y dioles 4,5-9H-xanteno sustituidos.

Polímero	Conc. Mol/L	mL de TFSA	moles TFSA/moles cetona	Condición	Viscosidad (η_{inh}) (dL/g)	Rendimiento %
1l	0.5	2.0	5.7	Exceso 50% t.r. 6 días	entrecruzado	50
1l	0.6	2.0	6.7	Exceso 40% t.r. 1h	entrecruzado	98
1l	0.6	2.0	6.2	Exceso 50% t.r. 40min	0.35	99
2l	0.6	2.5	8.4	Exceso 40% t.r. 24h	entrecruzado	98
2l	0.6	2.5	8.6	Exceso 30% t.r. 24h	entrecruzado	99
1m	0.6	2.5	8.8	Exceso 35% t.r. 4 días	0.27	90

Los resultados de la tabla muestran que los dioles sustituidos son mucho más reactivos que los dioles no sustituidos, ya que en menor tiempo se obtienen polímeros entrecruzados, esto debido a la doble activación que presentan estos dioles, tanto por efecto resonante del grupo OH como por efecto inductivo del grupo metilo o Bromo.

Por tanto la posición más favorable para la sustitución electrofílica aromática de los dioles no sustituidos es la posición 2,7.

En el espectro de FT-IR del polímero tipo escalera **11** podemos observar las señales características para el grupo éter alrededor de 1200 cm^{-1} y no se observa ninguna señal en 3500 cm^{-1} atribuida a la vibración O-H, indicándonos la eficiente reacción de ciclodeshidratación para la formación de polímeros tipo escalera totalmente ciclados. Figura 4.60.

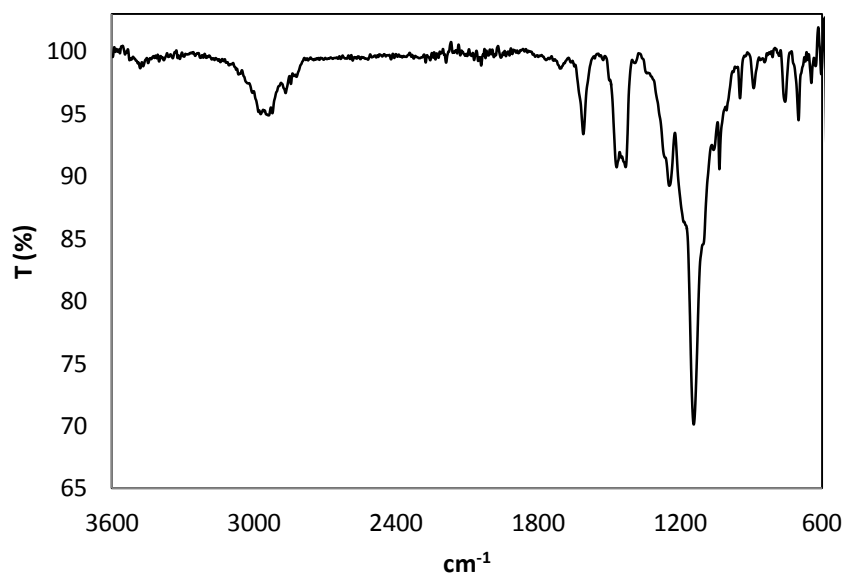


Figura 4.60. Espectro de FT-IR del polímero **11**.

*Con la obtención de los polímeros anteriores podemos decir **que la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos es utilizada por primera vez para la obtención de polímeros tipo escalera totalmente ciclados mediante la reacción de diferentes compuestos carbonílicos con bifenoles cíclicos 9H-xantenos. Estos resultados sugieren que podrían obtenerse una gran variedad de polímeros tipo escalera de manera similar.***

4.4 Propiedades de los polímeros

4.4.1 Solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad para todos los polímeros obtenidos, en este estudio se encontró que debido a la presencia de átomos de flúor, los polímeros presentan propiedades únicas de solubilidad sin importar el alto contenido de anillos aromáticos presentes en las cadenas poliméricas.

En la Tabla 4.15 se presentan los resultados del análisis cualitativo de solubilidad para los diferentes polímeros no lineales.

Tabla 4.15. Solubilidad cualitativa de polímeros no lineales.

Disolvente	Polímeros				
	6b	6	8b	8d	8e
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	-	-
CHCl ₃	+	+	+	±	±
CCl ₄	+	+	+	±↑	±↑
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-
DMFA	+	+	+	±↑	±↑
NMP	+	+	+	±	±
DMAAC	+	+	+	±	±
DMSO	+	+	+	±↑	±↑
Dioxano	+	+	+	±↑	±↑
THF	+	+	+	±	±
Ciclohexanona	+	+	+	±	±

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frío, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

Se observa que los polímeros hiperramificados (**6b**, autopolicondensación de **6** y **8b**) presentan una alta solubilidad en disolventes clorados y alifáticos y son insolubles en H₂SO₄, lo cual muestra una resistencia a los ácidos. La alta solubilidad de estos polímeros hace posible su análisis estructural y la determinación de diferentes propiedades químicas.

Los polímeros a base de 9-trifluoroacetil antraceno muestran el comportamiento característico de polímeros entrecruzados logrando sólo el hinchamiento cuando se colocan en contacto con los diferentes disolventes estudiados.

En la Tabla 4.16 se presentan los resultados de las pruebas de solubilidad cualitativas para los polímeros lineales obtenidos a partir de 2,2,2-trifluoroacetofenona, 1,1,1-trifluoroacetona y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

Tabla 4.16. Solubilidad cualitativa de polímeros lineales obtenidos a partir de trifluoroacetonas y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

Disolvente	Polímeros							
	3a	3b	3ab	1c	2c	3c	3ac	3bc
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	±↑	±↑	±↑	+	+
CHCl ₃	+	+	+	±	±	±	+	+
CCl ₄	+	+	+	±	±	±	+	+
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-
DMFA	+	+↑	+↑	±	±	±	+	+
NMP	+	+	+	±↑	±↑	±↑	+	+
DMAAC	+	+↑	+↑	±↑	±↑	±↑	+↑	+↑
DMSO	+	+	+	±	±	±	+	+
Dioxano	+	+	+	-	-	-	+	+
THF	+	+	+	±	±	±	+	+
Ciclohexanona	+	+	+	±	±	±	+	+

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frío, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

La mayoría de los polímeros y copolímeros de cetonas fluoradas y compuestos aromáticos desactivados son solubles en disolventes clorados y disolventes apróticos a excepción de los polímeros con *p*-cuaterfenilo, esto atribuido a la baja solubilidad que en sí, posee el *p*-cuaterfenilo. Es conocido que la copolimerización es una manera eficiente de incrementar la solubilidad y se corrobora observando que los copolímeros de *p*-cuaterfenilo con diferentes proporciones de bifenilo o *p*-terfenilo son completamente solubles en los disolventes estudiados a excepción del H₂SO₄.

A continuación se presentan las propiedades de solubilidad cualitativa para los polímeros obtenidos a partir de 4-acetil piridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados. Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos a partir de 4-acetilpiridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

Disolvente	Polímeros					
	9b	9c	9ab	9ac	9bc	(3,9)b
CH ₂ Cl ₂	+	±	+	+	+	+
CHCl ₃	+	±	+	+	+	+
CCl ₄	+	±	+↑	+↑	+↑	+↑
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-
DMFA	±	-	+↑	+↑	+↑	+↑
NMP	+	±	+	+	+	+
DMAAC	+	±	+↑	+↑	+↑	+↑
DMSO	±	±	+	+	+	+
Dioxano	±	±	+	+	+	+
THF	+	±	+	+	+	+
Ciclohexanona	+	±	+	+	+	+

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frio, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

En el caso de los polímeros con 4-acetilpiridina se observa diferente comportamiento de solubilidad después de reprecipitarlos, el polímero sin reprecipitar es soluble adicionalmente en acetona, metanol y etanol, al reprecipitarlo ya no se solubiliza en metanol ni etanol y se hincha en acetona, esto debido, probablemente, a diferentes complejos que puede formar la piridina con remanentes de ácido logrando introducir cargas en el polímero incrementando la solubilidad de éste en los diferentes alcoholes, al reprecipitarlo se eliminan estas interacciones acido-piridina y su comportamiento de solubilidad cambia.

La Tabla 4.18 muestra los resultados de solubilidad cualitativa para los polímeros obtenidos a partir de diferentes cetonas fluoradas y compuestos aromáticos reactivos.

Tabla 4.18. Solubilidad cualitativa de polímeros obtenidos a partir de cetonas fluoradas y diferentes compuestos aromáticos reactivos.

Disolvente	Polímeros		
	1d	1e	1f
CH ₂ Cl ₂	+	+	+
CHCl ₃	+	+↑↓	±
CCl ₄	+↑	±	+↑
H ₂ SO ₄	-	-	-
DMFA	+↑	+	+
NMP	+	+	+
DMAAC	+↑	+	+↑
DMSO	+	±	+
Dioxano	+	+	+
THF	+	+↑↓	+
Ciclohexanona	+	+	+

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frio, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

A continuación se presentan los resultados de solubilidad cualitativa para los polímeros tipo semiescalera sintetizados.

Tabla 4.19. Solubilidad cualitativa de polímeros tipo semiescalera.

Disolvente	Polímeros										
	1g	3g	4g	11g	1h	3h	4h	5h	11h	12g	12h
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CHCl ₃	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CCl ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMFA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMAAC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	±	+	+	+
Dioxano	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
THF	+	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ciclohexanona	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
MeOH/EtOH	+	+	+	-	+	+	+	±	+	+	+
Acetona	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frio, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

En la Tabla 4.20 se muestran los resultados de solubilidad cualitativa para los polímeros tipo escalera sintetizados.

Tabla 4.20. Solubilidad cualitativa de polímeros tipo escalera.

Disolvente	Polímeros				
	1j	1k	12j	1l	1m
CH ₂ Cl ₂	+	+	+	±	-
CHCl ₃	+	+	+	±	±
CCl ₄	+	+	+	±↑	±↑
DMFA	+	+	+	±↑	±↑
NMP	+	+	+	±	±
DMAAC	+	+	+	±	±
DMSO	+	+	+	-	-
Dioxano	+	+	+	±↑	±↑
THF	+	+	+	±	±
Ciclohexanona	+	+	+	±	±
MeOH/EtOH	+	±	+	±	±
Acetona	+	+	+	±	±

+ Soluble +↑ Soluble calentando +↑↓ soluble caliente precipita frio, ± hincha ±↑ hincha calentando, - insoluble

En los polímeros tipo semiescalera y escalera se observa una inusual solubilidad ya que son completamente solubles en todos los disolventes estudiados incluyendo alcoholes y acetona, esto se podría atribuir en primera instancia a la incorporación de átomos de flúor en la cadena polimérica y adicionalmente debido a que es posible formar algunos complejos introduciendo cargas en la cadena lo que conllevaría a un incremento en la solubilidad.

4.4.2 Propiedades térmicas

Se llevaron a cabo estudios térmicos para determinar la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea t_g de todos los polímeros sintetizados. En general todos los polímeros obtenidos presentan una alta estabilidad térmica ya que sus temperaturas de descomposición tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de nitrógeno son por arriba de los 450°C y en el caso de poder observar la temperatura de transición vítrea estas son por encima de los 300°C.

A continuación se presentan las propiedades térmicas de los diferentes polímeros sintetizados.

Tabla 4.21. Propiedades térmicas para polímeros lineales basados en trifluoroacetonas y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

Polímero	Tg (°C)	Td (onset, °C)		Residuo, 800°C (wt%)
		N ₂	Aire	N ₂
3a	>400	523	519	37
3b	>400	498	495	51
3ab	364	485	483	71
1c	>400	521	490	43
2c	>400	468	448	62
3c	>400	493	490	66
3ac	>400	495	494	59
3bc	>400	499	496	57

Los resultados anteriores muestran que los polímeros sintetizados presentan altas temperaturas de descomposición atribuidas a la alta estabilidad que confieren los grupos aromáticos presentes en la cadena polimérica y a la presencia de Flúor en su estructura. Podemos observar que los polímeros basados en *p*-cuaterfenilo (**1c**, **2c** y **3c**) no presentan ninguna pérdida en peso por debajo de 450°C corroborando así la estructura polimérica de las partículas blancas e insolubles obtenidas.

A continuación se muestra un termograma de los copolímeros obtenidos con 2,2,2-trifluoroacetofenona y bifenilo-cuaterfenilo y terfenilo-cuaterfenilo.

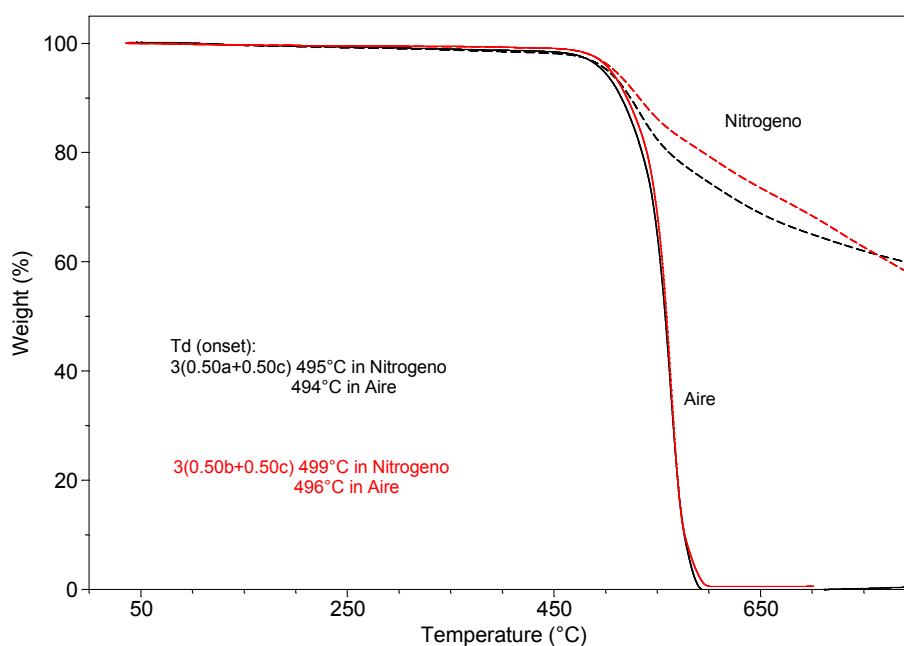


Figura 4.61. Termogramas de los polímeros **3ac** y **3bc**.

En la Figura 4.61 no se observa ninguna pérdida de peso por debajo de los 490°C indicándonos la alta estereoregularidad de los polímeros obtenidos y la alta estabilidad térmica que confieren los anillos aromáticos a estos materiales.

Tabla 4.22. Propiedades térmicas para polímeros lineales basados en 4-acetilpiridina y diferentes compuestos aromáticos desactivados.

Polímero	Tg (°C)	Td (onset, °C)		Residuo, 800°C (wt%)
		N ₂	Aire	N ₂
9b	>400	490	458	75
9c	>400	488	481	76
9ab	>400	433	430	57
9ac	>400	485	459	67
9bc	>400	488	480	61
(3,9)b	>400	493	466	75

Cabe señalar que los termogramas sirvieron como una técnica de caracterización en cuanto a la pureza de los materiales obtenidos; los termogramas muestran la descomposición total del polímero a una temperatura sin observar pérdidas graduales.

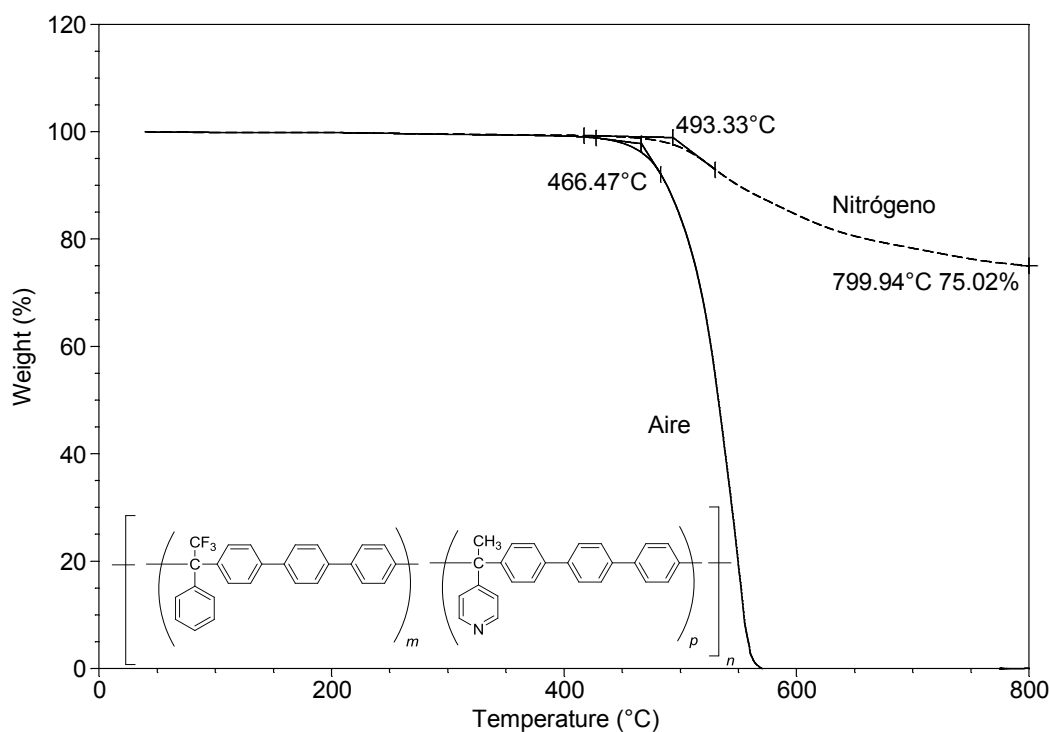


Figura 4.62. Termogramas del copolímero **(3,9)b**.

Tabla 4.23. Propiedades térmicas de los polímeros sintetizados a partir de 1,1,1-trifluoroacetona y compuestos aromáticos reactivos.

Polímero	T _g (°C)	T _d (onset, °C)		Residuo, 800°C (wt%)
		N ₂	Aire	N ₂
1d	309	506	502	50
1e	301	517	479	59
1f	>400	498	471	61

En el caso del polímero **1d** la temperatura de transición vítrea se determinó mediante DSC modulado ya que en el experimento convencional no se lograba definir con exactitud la *t_g*, se utilizó una velocidad de calentamiento de 3.0°C/min, una modulación de +/- 1.0°C cada 120 s. Figura 4.63.

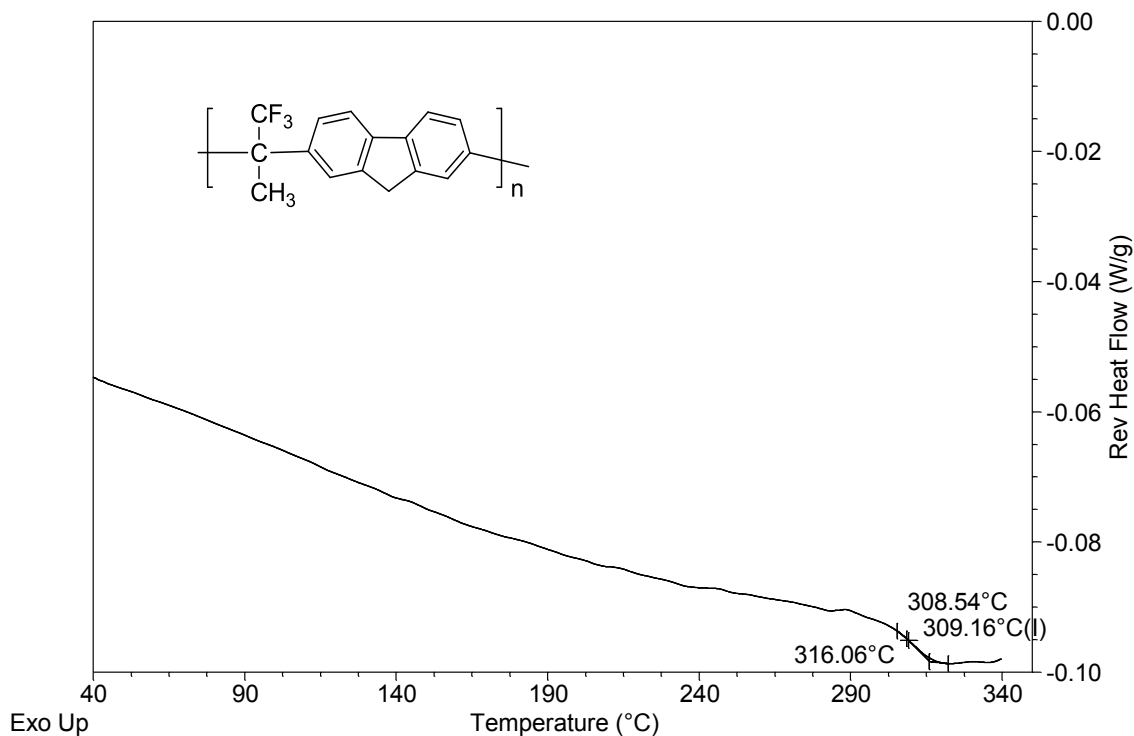


Figura 4.63. Calorimetría diferencial del barrido modulado del polímero **1d**.

Tabla 4.24. Propiedades térmicas de polímeros tipo semiescalera.

Polímero	Tg (°C)	Td (onset, °C)		Residuo, 800°C (wt%)
		N ₂	Aire	N ₂
1g	256	501	478	51
3g	349	497	489	62
4g	348	502	498	28
11g	256	338	382	39
1h	215	513	494	37
3h	239	511	503	45
4h	238	514	477	35
5h	189	446	446	57
11h	217	433	394	33
12h	313	361	358	30

Tabla 4.25. Propiedades térmicas de polímeros tipo escalera.

Polímero	Tg (°C)	Td (onset, °C)		Residuo, 800°C (wt%)
		N ₂	Aire	N ₂
1j	>400	473	431	39
1k	>350	373	331	17
12j	>350	385	332	40
1l	>400	413	384	44
1m	>350	373	353	22

Podemos observar que todos los polímeros sintetizados presentan alta estabilidad térmica y altas temperaturas de transición vítrea lo que proporciona un intervalo amplio de temperaturas en los cuales estos materiales podrían ser utilizados sin perder sus propiedades.

4.4.3 Determinación de pesos moleculares

La distribución de pesos moleculares de un polímero puede representarse por diversos promedios y por el índice de polidispersidad. Se utilizó la viscosidad inherente como criterio básico para evaluar de una manera indirecta el peso molecular de los materiales obtenidos y así seleccionar los mejores polímeros para realizar la determinación de pesos moleculares absolutos mediante GPC-MALS.

Para el estudio se utilizó THF y NMP como disolventes. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 4.26. Pesos moleculares de polímeros no lineales.

Polímero	Viscosidad inherente (dL/g)	$M_n * 10^4$ (g/mol)	$M_w * 10^4$ (g/mol)	PDI
6b	0.18	1.67	2.24	1.3
6	0.06	4.05	7.21	1.7
8b	0.07	1.83	4.16	2.2

Los resultados anteriores confirman la naturaleza polimérica de los materiales no lineales con pesos moleculares de 10^4 descartando la obtención de oligómeros.

La Tabla 4.27 muestra los resultados de peso molecular para los diferentes polímeros basados en 1,1,1-trifluoroacetona y compuestos aromáticos reactivos.

Tabla 4.27. Pesos moleculares de polímeros basados en 1,1,1-trifluoroacetona y diferentes compuestos aromáticos reactivos.

Polímero	Viscosidad inherente (dL/g)	$M_n * 10^4$ (g/mol)	$M_w * 10^4$ (g/mol)	PDI
1d	0.96	5.7	17	3.0
1e	0.82	2.36	11.8	5.0

Las Tablas 4.28 y 4.29 muestran los resultados de pesos moleculares para los polímeros con arquitectura tipo semiescalera y escalera respectivamente.

Tabla 4.28. Pesos moleculares de polímeros tipo semiescalera.

Polímero	Viscosidad inherente (dL/g)	$M_n * 10^4$ (g/mol)	$M_w * 10^4$ (g/mol)	PDI
3g	0.77	7.2	14	1.9
4g	1.0	28	41	1.4
11g	0.68	10.9	13.7	1.2
3h	0.51	27.3	46.9	1.7
4h	0.53	23.9	31.8	1.3
5h	0.13	8.2	24	2.9
11h	0.63	24.3	27.2	1.1
12h	0.76	50.9	70.1	1.3

Tabla 4.29. Pesos moleculares de polímeros tipo escalera.

Polímero	Viscosidad inherente (dL/g)	$M_n * 10^4$ (g/mol)	$M_w * 10^4$ (g/mol)	PDI
1j	0.65	12.8	48.8	3.8
1k	0.25	18.2	24.1	1.3
12j	1.8	35.7	43.2	1.2
1l	0.35	7.4	8.4	1.2
1m	0.27	4.15	5.1	1.2

Se observa que estos polímeros presentan valores altos de peso molecular, así como bajos valores de índice de polidispersidad, lo cual indica que el tamaño de las cadenas es homogéneo.

4.5 Aplicaciones

4.5.1 Materiales adsorbentes

Al observar que los polímeros con 100% *p*-cuaterfenilo **1c**, **2c** y **3c** presentan una superficie porosa, surgió la posibilidad de que estos materiales pudieran ser utilizados como materiales adsorbentes o utilizarse en el amplio margen de aplicaciones para materiales poliméricos porosos.

Los materiales poliméricos porosos han sido de gran interés debido al gran potencial que presentan en aplicaciones como, energía limpia, catálisis y medios de almacenamiento, debido a que presentan una extraordinaria porosidad y área superficial⁵⁵

Por otra parte la necesidad de fuentes limpias y alternativas de energía como, hidrógeno, celdas de combustible, almacenamiento de energía ha ido en aumento conforme la sociedad crece.

Los pequeños poros en este tipo de materiales son capaces de transportar y almacenar pequeñas moléculas e iones. Esto es de gran interés debido a la fuerte necesidad de capturar y almacenar CO₂ para disminuir el efecto invernadero y purificar el gas natural. Por otro lado como reactivo y medio de reacción, el obtener y recobrar CO₂ puro podría utilizarse en diferentes síntesis.

Así mismo el hidrógeno se considera un recurso como energía limpia. Y estos materiales microporosos ofrecen la posibilidad de almacenar hidrógeno de manera segura a bajas temperaturas y presiones moderadas vía fisisorción⁵⁶.

Por tanto se decidió investigar las propiedades de estos polímeros microporosos como adsorbentes, por lo que se llevaron a cabo isotermas de adsorción con tres diferentes gases CO₂, H₂ y N₂.

En la Figura 4.63 se presentan las isotermas de adsorción para los tres diferentes polímeros y los tres gases estudiados.

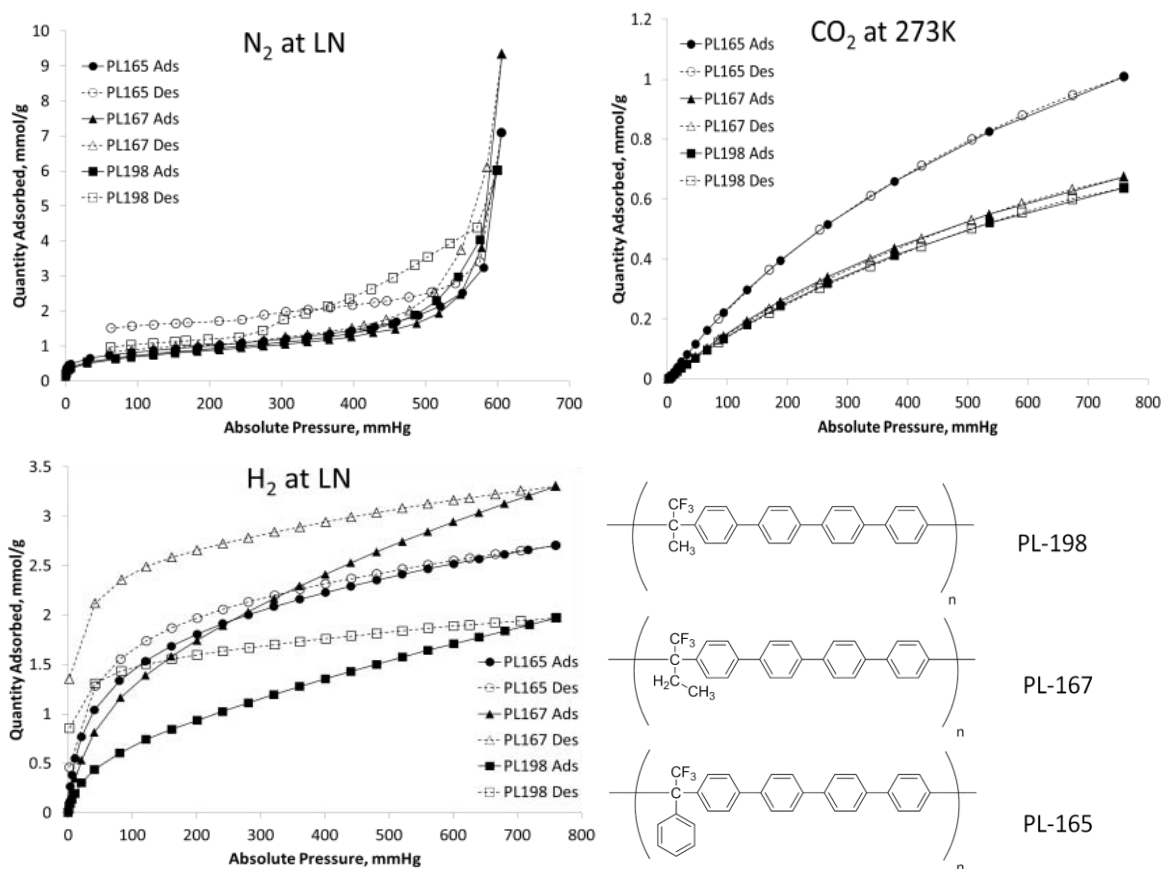


Figura 4.63. Isothermas de adsorción para los diferentes polímeros con *p*-cuaterfenilo.

Podemos observar que los tres diferentes polímeros con *p*-cuaterfenilo tienen propiedades de adsorción y podrían ser utilizados como materiales adsorbentes y almacenadores de diferentes gases. Comparando los tres polímeros observamos que el polímero **3C** muestra mayores propiedades de adsorción, esto puede ser atribuible al mayor volumen libre que proporciona el grupo fenilo lateral.

Para investigar un poco más las propiedades y diferencias observadas en los tres diferentes polímeros se estimaron sus parámetros conformacionales.

4.5.1.1 Parámetros Conformacionales

Como es sabido, una adecuada medición de la rigidez conformacional es el valor del segmento estático de Khun A_{fr}^{57} :

$$A_{fr} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{nl_0} \right) \quad (1)$$

Donde: $\langle R^2 \rangle$ es la distancia media cuadrática entre el final de la cadena polimérica y un promedio de todas las posibles conformaciones; l_0 es la longitud de contorno sobre la unidad estructural repetitiva, n es el número de unidades repetitivas, nl_0 es el contorno longitud de cadena, que es un parámetro independiente de la conformación de la cadena.

En el caso de los poliheteroarilenos, cuando la estructura de la unidad repetitiva consiste de enlaces virtuales de diferentes ángulos y distancias de enlace, la longitud del contorno del polímero es la longitud de la línea que conecta el centro de los enlaces virtuales. El término “enlaces virtuales” es usado para indicar una sección rígida de una cadena aproximada por una línea recta sobre cual la rotación es posible. En un caso particular, podría ser un enlace de valencia ordinario, de manera más general, puede contener anillos.

El segmento Khun puede calcularse mediante el método Monte Carlo, bajo la premisa de la libre rotación alrededor de los enlaces virtuales. Estudiando la libre rotación, la distribución uniforme del número al azar de cadenas generadas es utilizado. Para poliheteroarilenos una comparación entre los valores experimentales del valor de khun A_{exp} y aquellos calculados bajo la premisa de la rotación libre (A_f) muestran ser prácticamente iguales.⁵⁸

La unidad monomérica es construida en un editor molecular y refinada usando el método de mecánica cuántica AM1⁵⁹. En el caso de sustituyentes laterales voluminosos en poliheteroarilenos, este método proporciona valores menores a los reales. En este caso es necesario usar un método que tome en cuenta el efecto de dichos sustituyentes en la rotación.⁶⁰ El impedimento rotacional es tomado en cuenta introduciendo la función de distribución del ángulo de rotación interno, $F(u)$, con el peso proporcional del factor de Boltzmann $\exp(-U(u)/kT)$ y variables al azar generadas con el factor. Por ende, el valor del segmento Khun A_n es calculado tomando en cuenta el impedimento rotacional.

Cálculos de van der Waals y volumen libre

Los cálculos de Van der Waals (VW) y volumen libre (Vf) fueron hechos por el método descrito con anterioridad⁶¹. Por lo tanto, el modelo de las unidades repetitivas fue construido en el editor molecular y la geometría de la unidad correspondiente fue optimizada por el método de mecánica cuántica AM1⁶². La unidad repetitiva del polímero es considerada como un sistema compuesto de esferas rígidas con centros de coordinación correspondientes a átomos coordinados y el radio equivalente al correspondiente radio de cada tipo de átomo⁶³ este modelo fue introducido en una caja rectangular de tres dimensiones teniendo los ejes L_x , L_y y L_z dados por la ecuación (2):

$$L_x = x_{max} + R_{max} - (x_{min} - R_{max}) = x_{max} - x_{min} + 2 R_{max} \quad (2)$$

Donde x_{max} y x_{min} son los valores máximos y mínimos de las coordenadas de los átomos correspondientes de la unidad repetitiva, R_{max} es el valor máximo del radio de los átomos correspondientes de la unidad repetitiva. El volumen de este modelo es calculado con el método Monte Carlo. Por lo tanto en el volumen correspondiente para los parámetros de la caja, se generan puntos aleatorios. Así que, m es el número de puntos aleatorios previstos en la unidad repetitiva. Al principio del cálculo, m es igual a cero. Para cada punto aleatorio las condiciones siguientes son verificadas por (3):

$$|r_d - r_i| \leq R_i, \quad i = 1, N \quad (3)$$

Donde N es el número de átomos en la unidad repetitiva; $|r_d - r_i|$ es la distancia entre un punto y cualquier otro punto en la unidad repetitiva. Si esta condición se cumple en al menos un átomo, el proceso de verificación se detiene, el número de sucesos exitosos comienzan con $m=1$ y el siguiente punto aleatorio es generado. El volumen de Van der Waals volumen (V_W) es calculado con la ecuación (4):

$$V_W = mV_{box}/M \quad (4)$$

Donde M es el número total de todos los puntos y V_{box} es el volumen de la caja. El volumen libre se obtiene usando la ecuación (5):

$$Vf = 1/\rho - N_A V_W / M_0 \quad (5)$$

Donde N_A es el número de Avogadro; ρ es la densidad del polímero; M_0 es el peso molecular de la unidad repetitiva. El valor del Vf calculado representa el volumen desocupado por la cadena macromolecular en 1 cm^3 de película de polímero.

Tabla 4.32. Parámetros Conformacionales y volumen libre.

Polímero	l_o , Å	A_{fr} , Å	M_o	V_w , Å ³	ρ , g/cm ³	V_{fr} , cm ³ /g	grupo lateral	V_w , Å ³
1C	15.22	45.97	400.446	382.675	1.2810	0.2053	CH ₃	28.343
2C	15.28	46.85	414.473	398.832	1.2550	0.2174	CH ₂ -CH ₃	45.443
3C	15.40	48.78	462.518	440.302	1.2606	0.2209	C ₆ H ₅	87.933

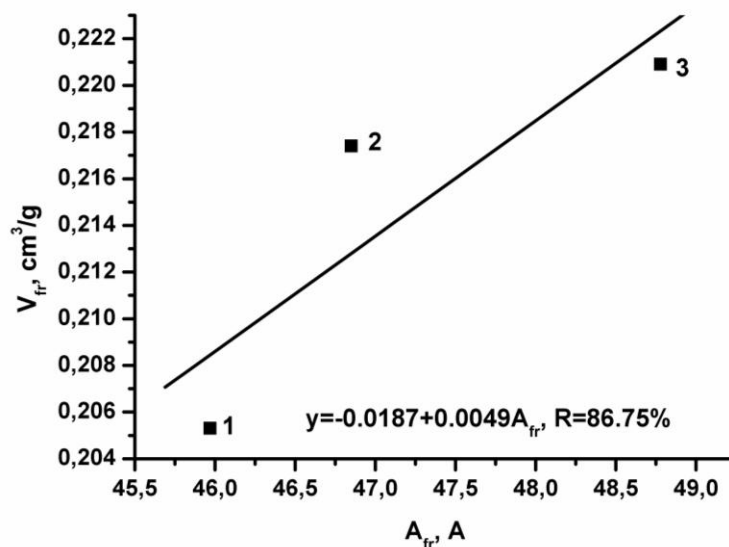


Figura 4.64. Dependencia del volumen libre con el segmento Khun.

La tabla 4.32 muestra los resultados de los cálculos de la rigidez conformacional y el volumen libre. Los polímeros estudiados son moderadamente rígidos. El Segmento Khun está en el rango de 45.97 a 48.78 Å.

La rigidez de los polímeros es determinada por la longitud de los enlaces virtuales, pasando a través de los cuatro anillos aromáticos, igual a 18.65 Å. La diferencia en los valores de estos polímeros con estructura similar es debida a los cambios en los ángulos del carbono cuaternario de la cetona. El ángulo crece con el incremento del sustituyente.

La grafica muestra la dependencia del volumen libre con el segmento Khun. No muestra una tendencia normal cuando la rigidez conformacional se reduce con el incremento del volumen libre debido al empaquetamiento denso de las macromoléculas en el estado vítreo.⁶⁴ En este caso, el incremento en el volumen libre, aparentemente no es debido a un incremento en la rigidez del polímero, pero en lugar de esto es debido al incremento del volumen de los sustituyentes laterales, que previenen un mejor empaquetamiento.

4.5.2 Aplicación en tecnología de membranas

4.5.2.1 Permeabilidad y selectividad a gases

En los últimos años el uso de membranas sintéticas ha tenido un crecimiento importante dentro de la industria química, alimenticia, farmacéutica, y en el tratamiento de aguas residuales. Membranas hechas a partir de una gran variedad de polímeros son usadas en procesos tales como la microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa, electrodiálisis y en la separación de gases.⁶⁵

El uso específico de membranas poliméricas en la separación de gases ha surgido como una importante alternativa tecnológica para reemplazar algunos métodos de separación tradicionales tales como la destilación criogénica, la condensación y procesos PSA (pressure swing adsorption).⁶⁶

La ventaja de esta tecnología es que no requiere un cambio de fase gas-líquido, involucrando un consumo mínimo de energía, razón por la cual se le ha denominado tecnología limpia. Un elemento que ha contribuido al éxito de esta tecnología es el logro de membranas ultradelgadas o delgadas.

Durante las últimas décadas la separación de gases por medio de membranas poliméricas ha traspasado del laboratorio a una realidad comercial. Debido a que éstas presentan algunas ventajas, como son, bajos costos en su producción, fácil operación y una buena compactación, viabilidad económica debido al bajo volumen que se utiliza.

Los polímeros que se utilizan comúnmente para aplicaciones como membranas separadoras de gases son polímeros con altas temperaturas de transición vítrea, amorfos y principalmente polímeros aromáticos, ya sea que contengan en la cadena principal grupos aromáticos o sustituyentes aromáticos, algunos ejemplos son las poliimidias, polisulfonas y policarbonatos.

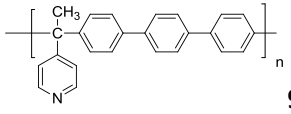
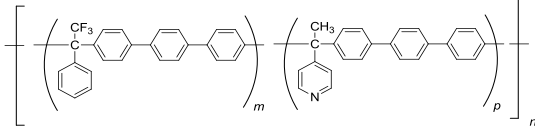
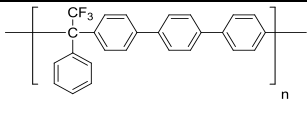
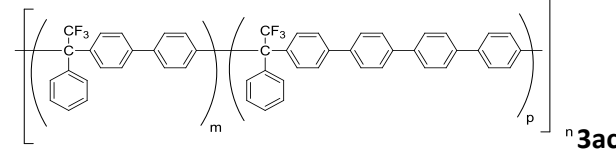
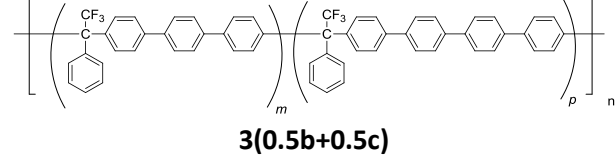
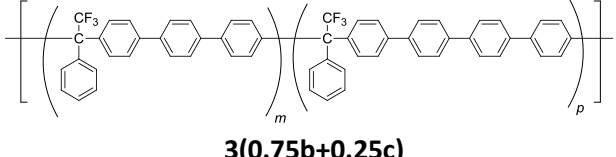
Observaciones empíricas mostraron que estructuras rígidas con poca movilidad en los enlaces arrojaban valores altos de permeabilidad debido al poco empaquetamiento de las cadenas poliméricas y al alto volumen libre.

La principal aplicación estudiada fueron las propiedades de transporte de gases a través de membranas poliméricas de los fluoropolímeros sintetizados.

Los coeficientes de permeabilidad para los diferentes gases (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 y CO_2) se obtuvieron en una celda de permeación de volumen constante así como la correspondiente selectividad para los pares de gases O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CH_4 . En la Tabla 4.33 se presentan los coeficientes de permeabilidad, a $35^\circ C$ y 2 atm y las correspondientes selectividades ideales para los diferentes pares de gases estudiados.

Se realiza una comparación de los diferentes polímeros sintetizados en base a la adición del grupo fenilo y heteroátomos (nitrógeno), así como el cambio de grupos menos voluminosos como el metilo y el CF₃.

Tabla 4.33. Permeabilidades en Barrer, Selectividades y fracción de volumen libre para diferentes polímeros sintetizados.

Membrana	P _i ^a			P _i /P _j				FFV ^B
	H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	
 9b	35	5	27	28	4.9	22	28	0.150
 (3,9)b	61	11	62	19	4.4	19	25	0.162
 3b	126	32	220	10	3.5	17	24	0.192
 3ac	100	21	124	13	3.8	16	22	0.182
 3(0.5b+0.5c)	89	20	119	12	3.8	16	23	0.183
 3(0.75b+0.25c)	93	20	124	12	3.8	16	23	0.183

^a Permeabilidades en Barrer, donde 1 Barrer = $1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ STP cm}}{\text{cm}^2 \text{ s mmHg}}$. ^B Fracción de Volumen Libre calculado por el método de contribución de grupos de Bondi, FFV = (V-V₀)/V

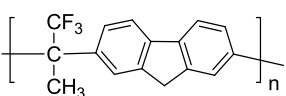
Si se comparan los coeficientes de permeabilidad para los polímeros **9b** y **3b** observamos que la permeabilidad del fluoropolímero sintetizado es mucho mayor que el polímero con unidades de piridina, lo cual se explica por la disminución de casi 22% en el volumen libre infiriendo que el polímero **9b** presenta un mejor empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Así mismo se puede observar que la introducción del heteroátomo en la cadena polimérica incrementa la selectividad en todos los pares de gases estudiados.

Así pues, se observa que el copolímero **(3,9)b** presenta una combinación de las propiedades de ambos homopolímeros obteniéndose permeabilidades y selectividades que caen entre los valores de ambos.

La adición de un grupo fenilo a la cadena polimérica no proporciona un aumento significativo en las propiedades de permeabilidad y selectividad.

En el caso del polímero **1d** se llevaron a cabo las mediciones de los coeficientes de permeabilidad realizando diferentes tratamientos térmicos a las membranas, observando que el aumento de temperatura aumentaba la permeabilidad al igual que la selectividad para el caso de los pares de gases H₂/CH₄. Esto puede ser atribuido a la oxidación del fluoreno a fluorenona, aumentando así el volumen libre y disminuyendo el empaquetamiento de las cadenas.

Tabla 4.34 Permeabilidad y selectividad de la membrana polimérica **1d** con diferentes tratamientos térmicos

Membrana 1d	P _i ^a					P _i /P _j			
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
									
80°C 24h ◆	79	8.52	1.6	1.14	34	69.10	5.3	30.10	21.2
80°C 24h +180°C 45min ●	83	8.46	1.5	0.9	33	92.54	5.57	35.95	21.28
80°C 24h + 240°C 45min ○	86	7.71	1.4	0.93	31	100.7	5.8	36.26	21.89

^a Permeabilidades en Barrer, donde 1 Barrer= $1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ STP cm}}{\text{cm}^2 \text{ s mmHg}}$

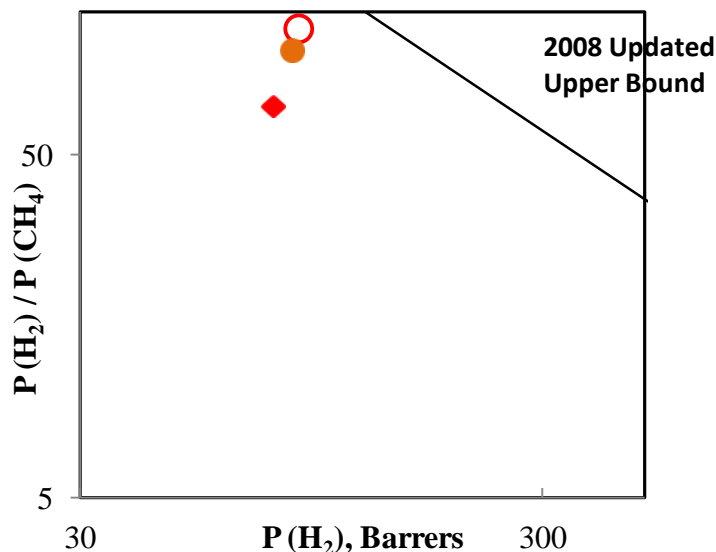


Figura 4.65. Permeabilidad vs Selectividad del polímero **1d** para el par de gases H₂/CH₄.

La gráfica anterior muestra que la selectividad ideal a los pares de gases H_2 / CH_4 se encuentra muy cercana al upper Bound, lo cual indica que el polímero muestra propiedades muy prometedoras para la separación de este par de gases.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los polímeros tipo semiescalera y escalera.

Tabla 4.35. Permeabilidad y selectividad de las membranas polimérica **4g, 3h, 4h y 1j**.

Polímero/icono	P_i^a					P_i/P_j			
	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	H_2/CH_4
4g ○	330	64	16	17	308	3.9	18.55	19	19.8
3h ◆	112	34.6	8.5	6.54	137	4.06	21	16.1	17.14
4h ▲	219	42.5	9.2	7.7	167	4.62	21.64	18.1	28.44
1j ◆	64	38	4.3	7.5	72	8.54	9.70	16.9	8.62

^aPermeabilidades en Barrer, donde $1 \text{ Barrer} = 1 * 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \text{ STP cm}}{\text{cm}^2 \text{ s mmHg}}$

Podemos decir que los polímeros con estructuras más rígidas, como son los **polímeros tipo escalera y semiescalera**, presentan unos coeficientes de permeabilidad muy altos y en el caso del polímero tipo escalera **1j** la selectividad para el par de gases O_2 / N_2 está **muy por encima del Upper Bound** siendo este polímero un buen candidato para su aplicación como membrana en el ámbito de separación de gases. (Figura 4.66)

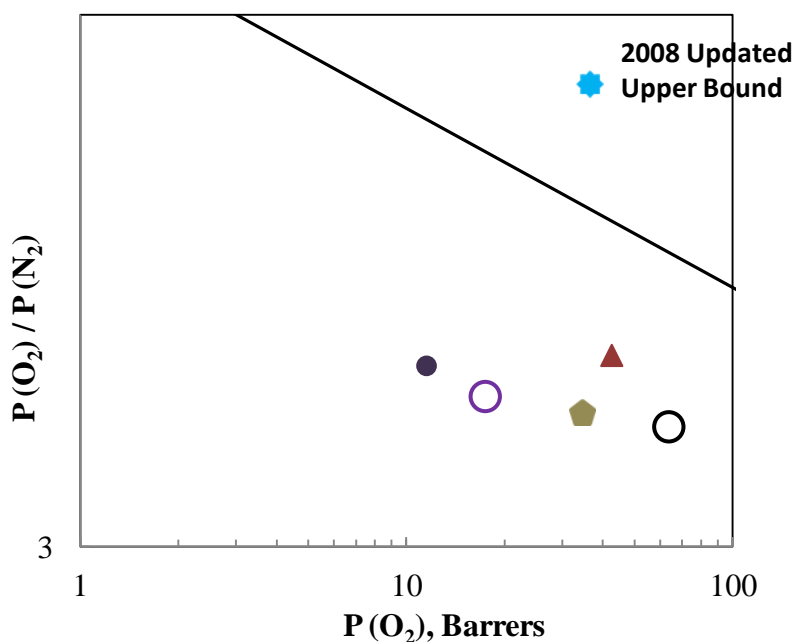


Figura 4.66. Permeabilidad vs Selectividad del par de gases O_2/N_2 para los polímeros tipo semiescalera, escalera.

En general los polímeros con mayor volumen libre y bajo empaquetamiento de las cadenas son aquellos que presentan mayores valores de permeabilidad. Así mismo se observa que para todas las membranas estudiadas, el comportamiento de permeabilidad para los diferentes gases es el siguiente:

$$P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) \gg P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$$

Este orden concuerda con los diámetros cinéticos de las moléculas estudiadas.

*La incorporación de **grupos voluminosos y rígidos** mejora las propiedades de transporte proporcionando una mayor permeabilidad, la incorporación de heteroátomos ayuda a la selectividad.*

En el caso de los polímeros tipo escalera y semiescalera, las unidades de xanteno en la cadena principal proveen estructuras rígidas, mientras que los fragmentos CF_3 contribuyen sustancialmente a la movilidad rotacional.

*Los resultados presentados colocan a los nuevos fluoropolímeros sintetizados como **buenos candidatos** para aplicaciones en tecnología de membranas separadoras de gases y cabe mencionar que presentan la ventaja de poder sintetizarse en un solo paso a temperatura ambiente sin la utilización de catalizadores metálicos y presentan una alta estabilidad térmica y química.*

4.5.2.2 Membranas osmóticas

Los fluoropolímeros aromáticos son buenos candidatos para membranas osmóticas debido a la combinación de propiedades como son, alta estabilidad térmica y química, baja energía superficial y buenas propiedades mecánicas.

Se están realizando estudios con los fluoropolímeros sintetizados a partir de 2,2,2-trifluoroacetofenona y *p*-terfenilo en procesos de ósmosis inversa y ósmosis de presión retardada. En la Tabla 4.36 se presentan algunos resultados preliminares.

Tabla 4.36. Propiedades en procesos de ósmosis inversa de fluoropolimeros sintetizados.

Membrana	Espesor (μm)	Permeación de agua ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)	Permeación de sal inversa ($\text{mmol}/\text{m}^2 \text{h}^{-1}$)
PBI	55	0,16	0,53
Fluoropolímeros	35	0,3	1,0
HTI membrane	96	8	7.9

Los resultados en la Tabla 4.36 muestran que los fluoropolímeros presentan valores superiores a las membranas de polibenzimidazoles. Aunque los valores de los fluoropolímeros estudiados son menores comparados con las membranas HTI comerciales, no indican menores eficiencias, ya que el espesor de las membranas de fluoropolímeros son menores que los espesores de las membranas HTI.

Actualmente se continúan los estudios en procesos de ósmosis reversa y ósmosis por presión retardada.

Capítulo 5

Conclusiones

- *Se desarrolló un método de síntesis práctico, en un sólo paso, sin catalizadores metálicos, a temperatura ambiente, para la obtención de fluoropolímeros con alto peso molecular mediante la policondensación de trifluorometilalquil y trifluorometilaril cetonas con diferentes compuestos aromáticos obteniendo altos rendimientos.*
- *Se sintetizaron por primera vez 57 nuevos fluoropolímeros mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos con diferentes estructuras y morfologías, como son polímeros lineales, hiperramificados, semiescalera y escalera.*
- *Los polímeros lineales de alto peso molecular se obtuvieron exitosamente mediante la policondensación de diferentes cetonas fluoradas con sustituyentes electroattractores y diferentes compuestos aromáticos tanto activados como desactivados.*
- *Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando ácido trifluorometanosulfónico como catalizador superácido y como disolvente diclorometano y nitrobenzeno. Se encontraron las condiciones óptimas para la obtención de los diferentes tipos de polímeros variando la temperatura, acidez, medio, y tiempo de reacción. Se determinó que la acidez del medio, la temperatura y concentración afectan directamente la obtención de polímeros con alto peso molecular.*
- *Se determinó que la mayoría de las reacciones propuestas para la obtención de nuevos fluoropolímeros presenta efecto no estequiométrico, permitiendo la obtención de polímeros y copolímeros fluorados de alto peso molecular en menor tiempo.*
- *Se determinaron las condiciones experimentales para la obtención de copolímeros en bloque y al azar con diferentes compuestos aromáticos, así mismo, se logró la copolimerización de cetonas fluoradas y cetonas que contienen unidades de piridina con diferentes reactivos aromáticos logrando una posterior modificación del polímero obtenido.*
- *Se logró por primera vez la incorporación directa de p-cuaterfenilo en una cadena polimérica en un solo paso, sin catalizadores metálicos a temperatura ambiente mediante una reacción de policondensación en medio superácido.*
- *El análisis estructural de los polímeros y copolímeros estudiados por medio de RMN de H^1 , C^{13} y F^{19} así como por FT-IR, revela una alta regioselectividad dando como resultado polímeros lineales de alto peso molecular, con sustitución para en el fragmento aromático de la cadena principal.*

-
- *Se logro por primera vez la síntesis de polímeros tipo semiescalera y escalera con unidades de xanteno en la cadena principal, llevando a cabo una reacción de policondensación catalizada por superácidos de cetonas fluoradas y bisfenoles.*
 - *La mayoría de los polímeros y copolímeros sintetizados son solubles en disolventes orgánicos típicos y tienen la capacidad de formar películas flexibles y resistentes. El análisis térmico de los nuevos fluoropolímeros obtenidos muestra alta estabilidad térmica ya que no se observa ninguna pérdida de peso por debajo de 450°C y presentan altos valores de T_g .*
 - *La buena solubilidad que presentan los polímeros sintetizados, así como sus altas temperaturas de descomposición y altos valores de volumen libre los hacen útiles en tecnología de membranas. Se midieron coeficientes de permeabilidad y selectividad para los gases H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 , de los polímeros más representativos; encontrándose que la mayoría de las membranas presentan propiedades prometedoras en el área de separación de gases al mostrar una combinación de $P(i)$ vs α_j^i mucho más atractivas que las membranas comerciales de poliimidas o policarbonatos. La membrana del polímero tipo escalera **1j** supera por mucho las propiedades de las membranas comerciales ya que para el par de gases O_2/N_2 , la selectividad se encuentra por arriba del segundo upper bound. Así mismo se midieron propiedades de absorción para los polímeros porosos basados en *p*-cuaterfenilo, siendo factibles su aplicación en diferentes ámbitos como por ejemplo, almacenamiento de hidrógeno.*

Referencias

- ¹ N. G. McCru, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall., **1997**. *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications, UK. 350.
- ² S. Chin, T. Wilson, and R. Maxwell. **2006**. *Polymer Degradation and Stability*. 91,541.
- ³ J.S. Forsythe, D.J.T. Hill., **2000**. *Prog Polym Sci* 25,101.
- ⁴ J. G. Drobny, **2001**. *Technology of Fluoropolymers*, CRC Press, USA. 65.
- ⁵ M. E. R. Peña, M. G. Zolotukhin, S. Fomine. **2004**. *Macromolecules*, 37, 6227.
- ⁶ M. G. Zolotukhin, L. Fomina, R. Salcedo, L. E. Sansores, H. M. Colquhoun, and L. M. Khalilov. **2004**. *Macromolecules*, 37, 5140.
- ⁷ M. T. Guzmán-Gutiérrez, D. R. Nieto, S. Fomine, S. L. Morales, M. G. Zolotukhin, M. C. G. Hernandez, .H. Kricheldorf, E. S. Wilks. **2011**. *Macromolecules*, 44, 194.
- ⁸ Bill Meyer. **1988**. *Ciencia de los polímeros*. 2ª edición ed. Reverté España. 289.
- ⁹ R. Souzy, B. Ameduri, B. Boutevin., **2005**. *Solid State Ionics*, 176, 2839.
- ¹⁰ D.M. Lemal. **2004**. *J Org Chem*, 69, 1.
- ¹¹ B. Ameduri, B. Boutevin., **2004**. *Well architecture Fluoropolymers: synthesis, properties and applications*. 1ª edición. Ed Elsevier. UK. 203.
- ¹² Z. Wei, M. Dubois, H. Andre. **2007**. *Journal of Fluorine Chemistry*. 128,1402.
- ¹³ J. L. Hedrick, J. W. Labadie and M. Ueda, **1996**, *ACS symposium series*, 624, 210.
- ¹⁴ T. Iizawa, H. Kodou, T. Nishikubo., **1991**. *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.*, 29, 1875
- ¹⁵ G. A. Olah, **1993**. *Angewandte Chemie*, 32, 767.
- ¹⁶ D. A. Klumpp. **2001**. *Recent. Res. Dev. Organic Chem*. 5, 193.
- ¹⁷ M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, R. Salcedo, L. E. Sansores, G. G. Cedillo, H. M. Colquhoun, J. M. Fernandez, A. Khalizov. **2005**. *Macromolecules*, 38, 6005.
- ¹⁸ V. M. Velasko, M. G. Zolotukhin, M. T. Guzmán-Gutiérrez, S. L. Morales, S. Fomine, M. P. Carreón-Castro, M. Salmón, U. Scherf. **2008**. *Macromolecules*. 41, 8504.
- ¹⁹ M. G. Zolotukhin, S. Fomine, L. M. Lazo, M. C. G. Hernández, M. T. Guzman-Gutierrez, A. Ruiz-Treviño, D. Fritsch, D. Cuellas Cuella, J. M. Fernandez. **2007**. *High Performance Polymers*. 19, 638.
- ²⁰ M. T. Guzmán-Gutiérrez, D. R. Nieto, S. Fomine, S. L. Morales, M. G. Zolotukhin· M. C. G. Hernandez, .H. Kricheldorf, E. S. Wilks. **2011**. *Macromolecules*, 44, 194.
- ²¹ H. Kricheldorf, **2014**. *Polycondensation history and new results*. Spring Heidelberg, Alemania. 255.
- ²² M.T. Guzmán-Gutiérrez et al. **2011**. *Journal of Membrane Science*. 277.
- ²³ Araki, Y. **1965**. *J. Appl. Polymer. Sci*. 9, 11, 3585.
- ²⁴ Du Pont, E. I. **1965**, Nemours and Co. Tech. Rept. DP-1.
- ²⁵ D.W. Van Krevelen, **1991**. US, Elsevier. USA. 264.

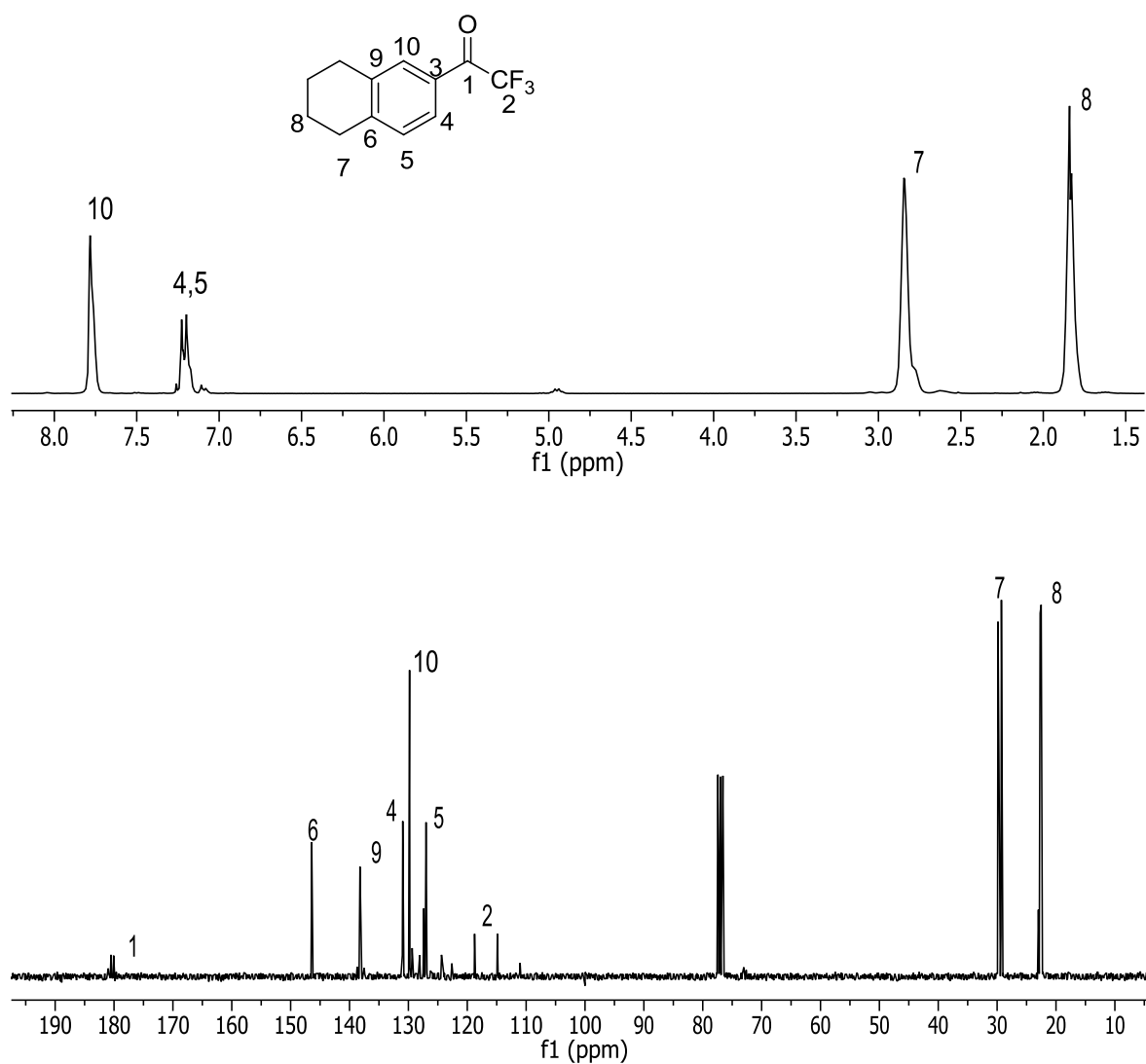
- ²⁶ M. Schmidt, **2000**. *Department of polymer technology*, Goteborg, Sweden, 5.
- ²⁷ F. Laquai, T. Park, T. Basche. **2009**. *Macromol. Rapid Commun.* 30, 1203.
- ²⁸ P. Sonar, S. P. Singh, P. Leclere, M. Surin, R. Lazzaroni, T. T. Lin, A. Dodabalapur, A. Sellinger. **2009**. *J. Mater. Chem.* 19, 3228.
- ²⁹ V. Sinigersky, K. M. Ilen, M. Klapper, I. Schopov. **2000**. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 1134.
- ³⁰ A. Alexander, A. Y. Tsegelskaya, N. S. Perov. **2012**. *High Performance Polymers.* 24, 58.
- ³¹ S.V. Vinogradova, V.A. Vasnev, **2000**. *Polycondensation processes and polymers*, M, Nau a MAIK "Nau a/Interperiodi a", 373.
- ³² V.A. Vasnev, S.I. Kuchanov. **1973**. *Systems, Russ. Chemical Review*, 42, 1020.
- ³³ G. M. C. Hernandez, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, G. Cedillo, S. L. Morales, N. Frohlich, E. Preis, U. Scherf, M. Salmon, M. I. Chavez, J. Cardenas, A. Ruiz-Treviño **2010**. *Macromolecules*, 43, 6968.
- ³⁴ M.T. Guzmán-Gutiérrez et al. **2008**. *Journal of Membrane Science* 323, 379.
- ³⁵ S. Wu, F. Shi, Q. Zhang, Bubeck. **2009**. *Macromolecules.* 42, 4110.
- ³⁶ A. Laforgue . . . Bazuin R. E. Prud'homme. **2006**. *Macromolecules.* 39, 6473.
- ³⁷ C.L. Li, M.C. Li, R.M. Ho, **2011**. *Macromolecules*, 44, 8898.
- ³⁸ G. Mahua, S. B. Dhara. **2010**. *Prog. Polym. Sci.* 35, 1022.
- ³⁹ C.H. Park, C.H., Lee, M.D, Guiver, Y.M. Lee. **2011**. *Prog Polym Sci.* 36, 1443.
- ⁴⁰ K. Goto, I. Rozhanskii, Y. Yamakawa, T. Otsuki, Y. Naito. **2009**. *Polym J.* 41,95.
- ⁴¹ U. i m nez astillo, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, D. Romero Nieto, L. Olvera Garza, S. Fomine. **2013**, *J. Mol. Model.* 19, 793.
- ⁴² A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar. **2009**. *J. Phys. Chem. B*, 113, 6378.
- ⁴³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.;Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.;Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.;Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.;Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao,O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.;Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.;Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman,J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.;Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.;Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al Laham, M. A.; Peng, C. Y.;Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen,W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. **2009**. *Gaussian 09, revision C.01;Gaussian, Inc.: allingford, CT,*
- ⁴⁴ E. Ramos Peña, M. G. Zolotukhin, S. Fomine. **2004**. *Macromolecules*, 37, 6227–6235.
- ⁴⁵ U. i m nez astillo, M. G. Zolotukhin, L. Fomina, D. Romero Nieto, L. Olvera Garza; S. Fomine. **2013**. *J. Mol. Model.* 19, 793.
- ⁴⁶ E. Bob, T. Hillringhaus, J. Nitsch and M. Klussmann. **2011**, *Org. Biomol. Chem.* 9, 1744.
- ⁴⁷ S. Hillebrand, J. Bruckmann, C. Krüger, M. W. Haenel. **1995**. *Tetrahedron Lett.* 36, 75.

-
- ⁴⁸ L. Tao , H. Yang , J. Liu , L. Fan & S. Yang. **2013**. *Synthetic Communications*. 43, 2319.
- ⁴⁹ G. Lopez, O. H. Cruz, L.I. Olvera. **2014**. *J. Mol. Model.* 20, 2474.
- ⁵⁰ S. W. Thomas, T. M. Long, B. D. Pate, S. R. Kline, E. L. Thomas, T. M. Swager. **2005**. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 17976.
- ⁵¹ P.E. Cassidy. **1980**. *Thermally stable polymers: syntheses and properties*. New York: Marcel Dekker. 120.
- ⁵² Stern S.A. **1994**. *Journal of Membrane Science*. 94, 1.
- ⁵³ C. G. Bezzu, M. Carta, A. Tonkins, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown. **2012**, *Adv. Mater.* 24, 5930.
- ⁵⁴ M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown. **2013**. *Science*. 339, 303.
- ⁵⁵ M. Silverstein, N. Cameron, M. Hillmyer. **2011**. *Porous Polymers*. 1ª. Edición, ed. Willey. Canadá. 145.
- ⁵⁶ B. Neil, McKeown, P. M. Budd, D. Book. **2007**. *Macromol. Rapid Commun.* 28, 995.
- ⁵⁷ A. Ronova **2010**. *Struct. Chem.* 21, 541.
- ⁵⁸ A. Ronova, S.A. Pavlova, **1998**. *High Perform. Polym.* 10, 309.
- ⁵⁹ A. A. Askadskii, V. I. Kondrashchenko. **1999**. *Computer material science of polymers*. Nauchnyi Mir, Moscow. 206.
- ⁶⁰ C. Hamciuc, E. Hamciuc, I. A. Ronova, M. Bruma. **1997**. *High Perform. Polym.* 9, 177.
- ⁶¹ E. M. Rozhkov, B. V. Schukin, I. A. Ronova. **2003**. *Cent. Eur. J. Chem.* 1, 402.
- ⁶² M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. **1985**. *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3902.
- ⁶³ E. M. Rozhkov, B. V. Schukin, I. A. Ronova. **2003**. *Cent. Eur. J. Chem.* 1, 402.
- ⁶⁴ A. A. Askadskii, V. I. Kondrashchenko. **1999**. *Computer material science of polymers*. Nauchnyi Mir, Moscow. 206.
- ⁶⁵ P.M. Bungay, H.K. Lonsdale y M.N. de Pinho. **1986**. *Synthetic membrane science, Engineering and Applications*. Willey, USA.
- ⁶⁶ Y. Wang, S. Huang, C. Huc, C. Lib, K. Leeb, D. Liaw, J. Laic, Y. Wang, et al. **2005**. *Journal of Membrane Science*. 248, 15.

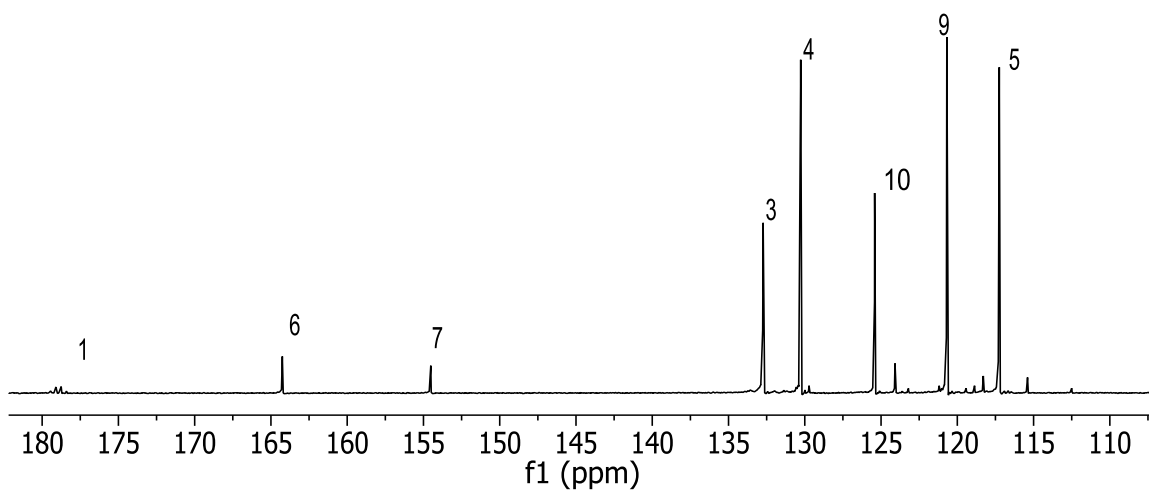
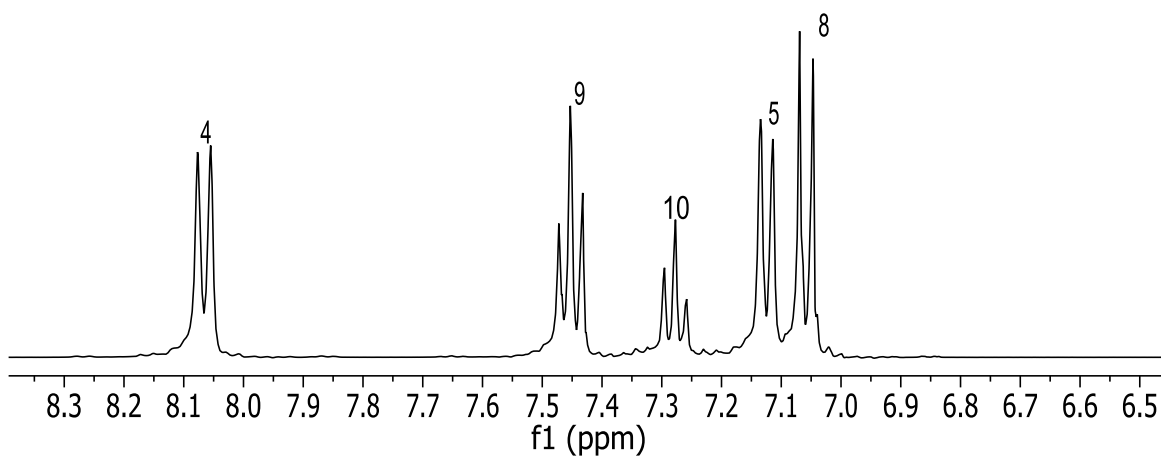
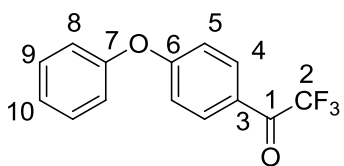
Anexo 1

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

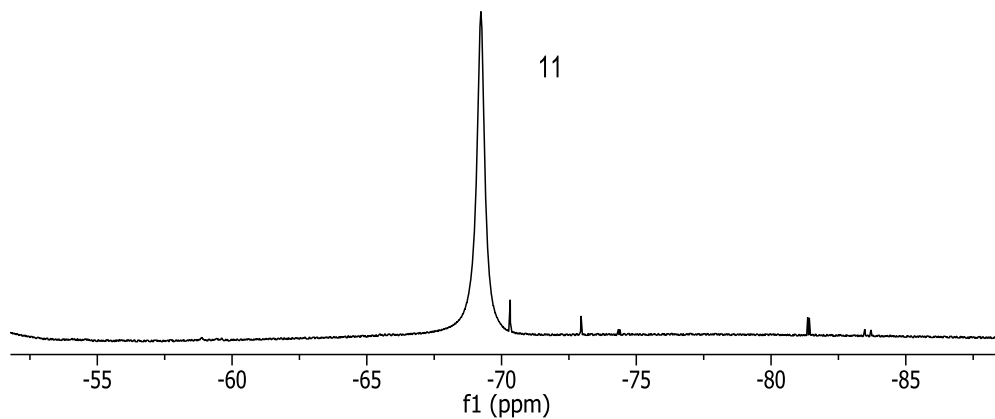
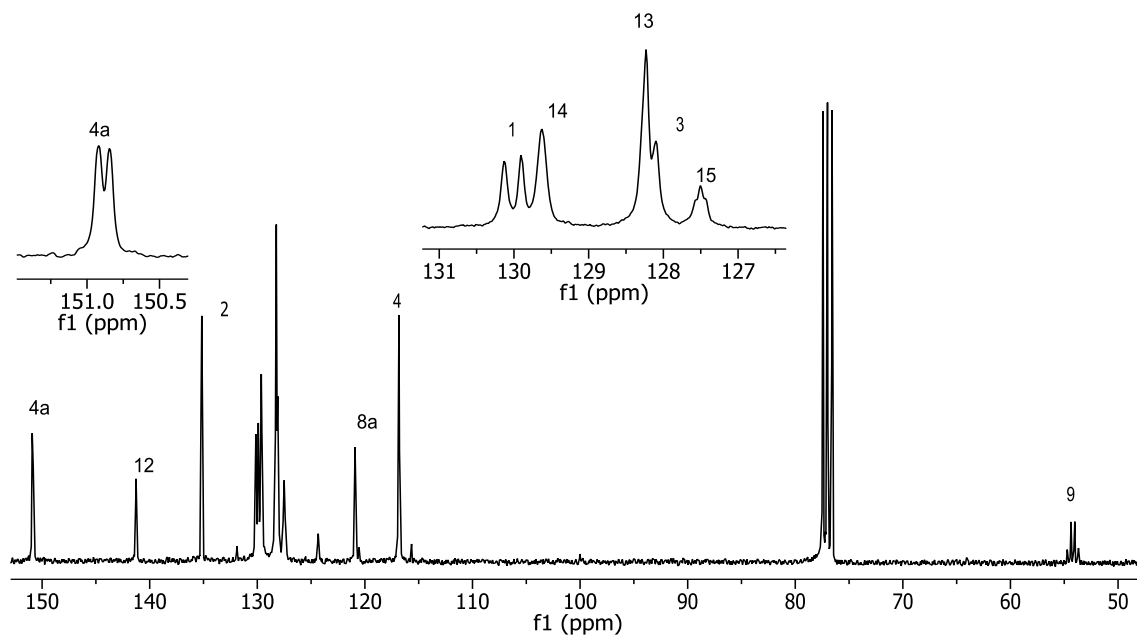
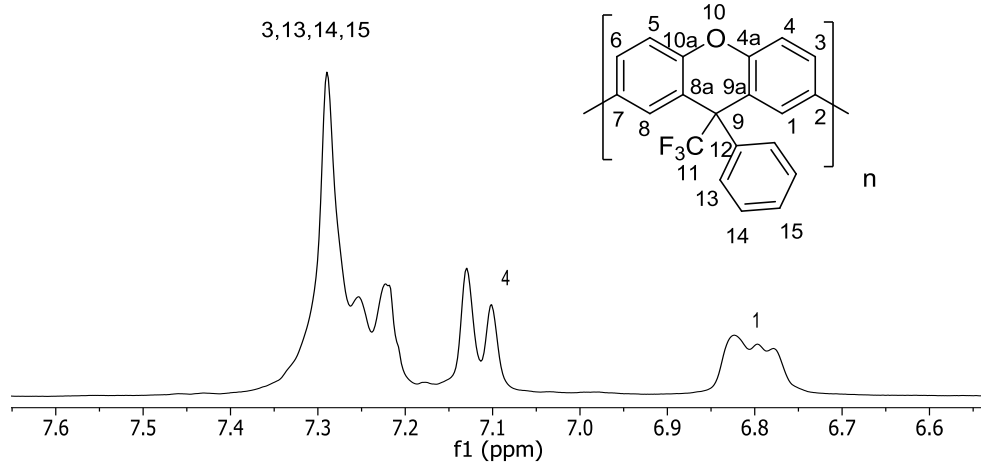
A continuación se presentan los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F de los monómeros y polímeros obtenidos.



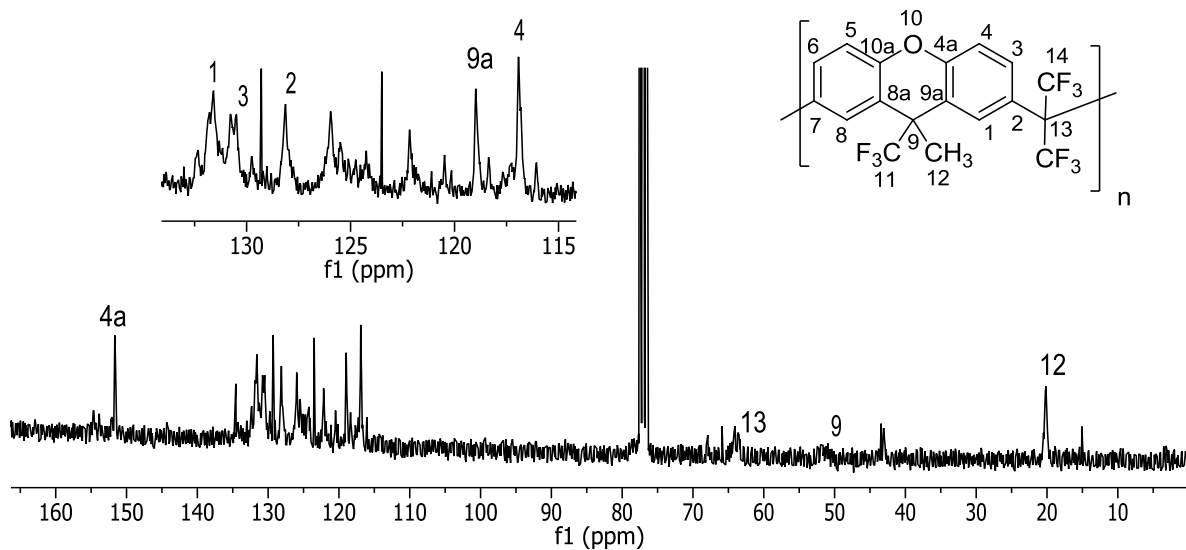
Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C de 6-trifluoroacetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.



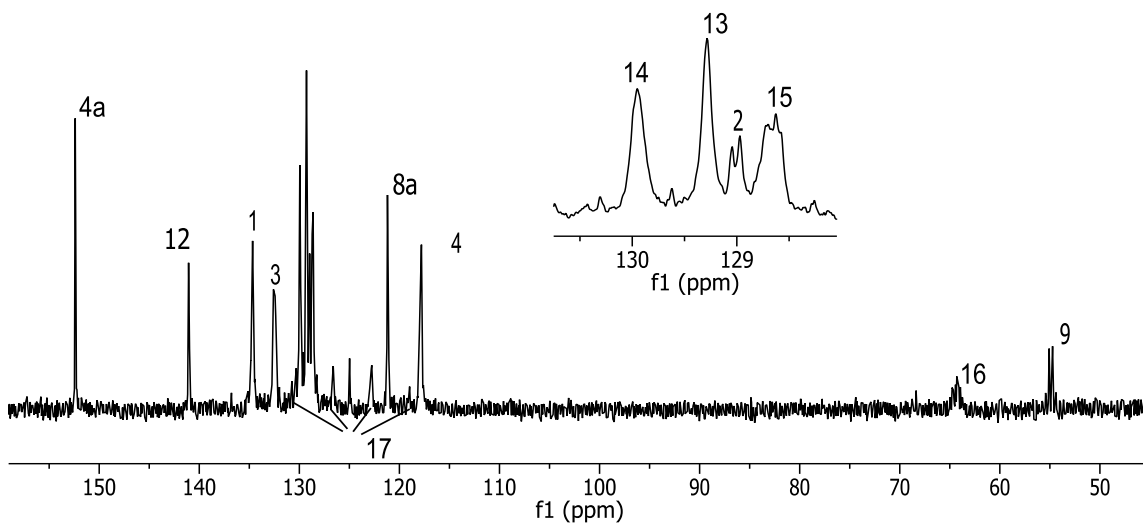
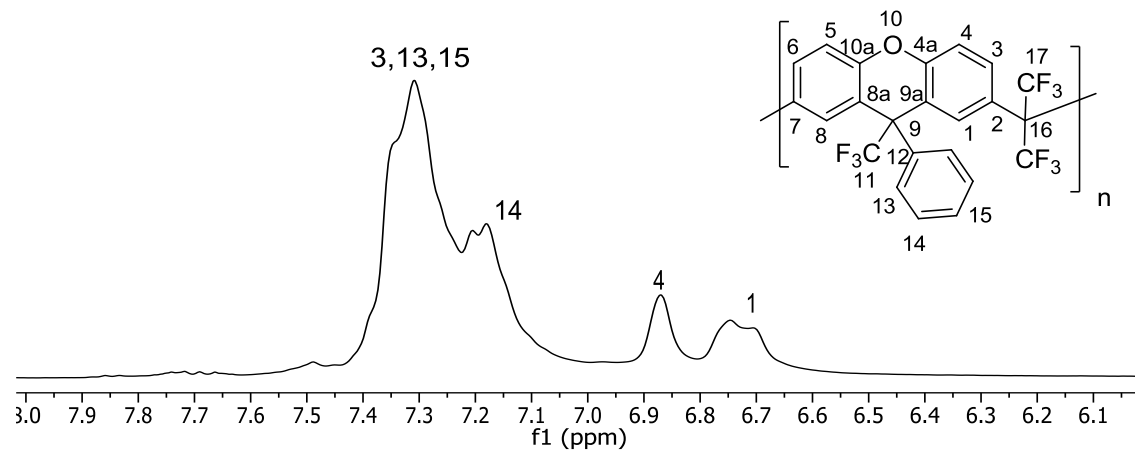
Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona.



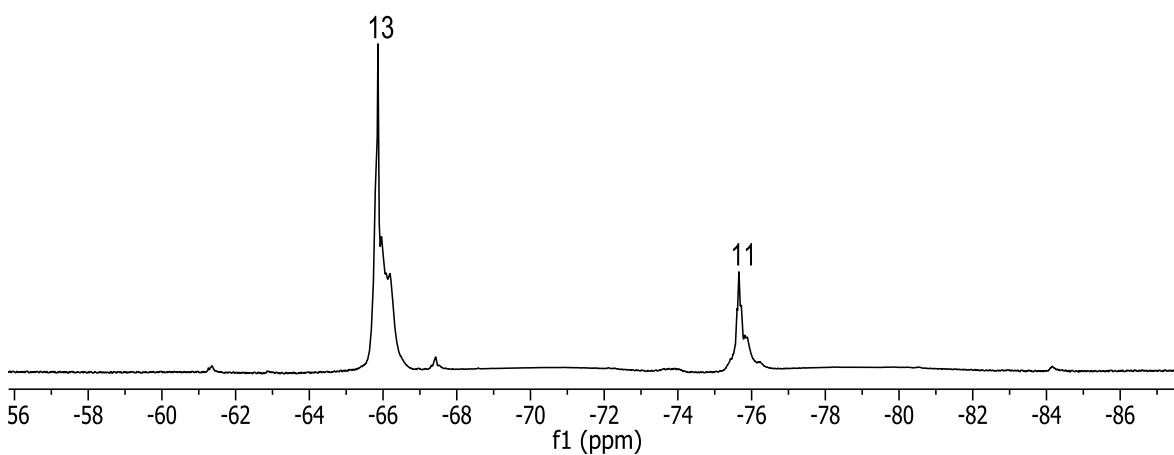
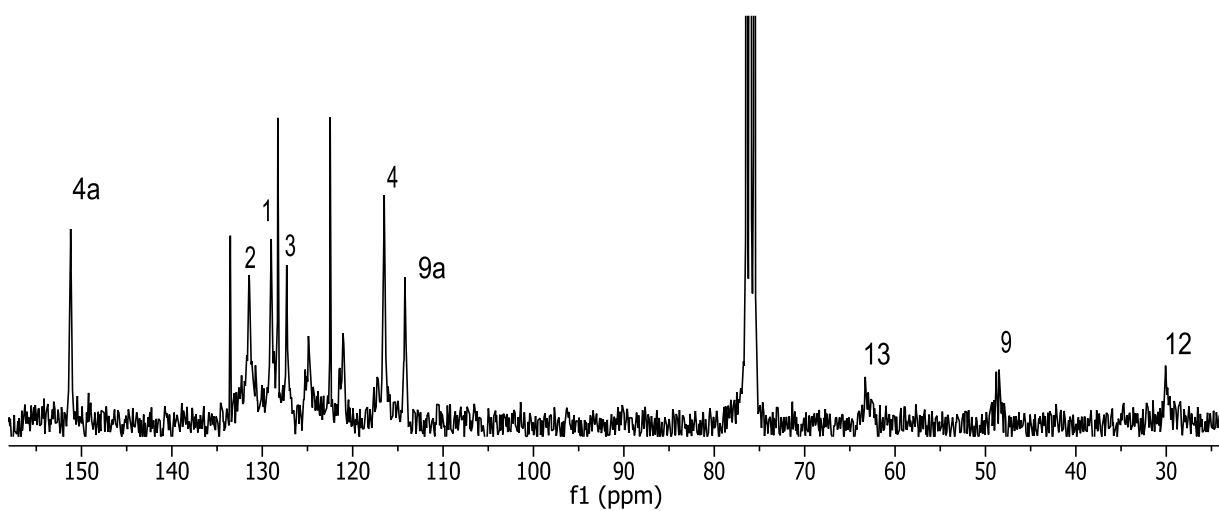
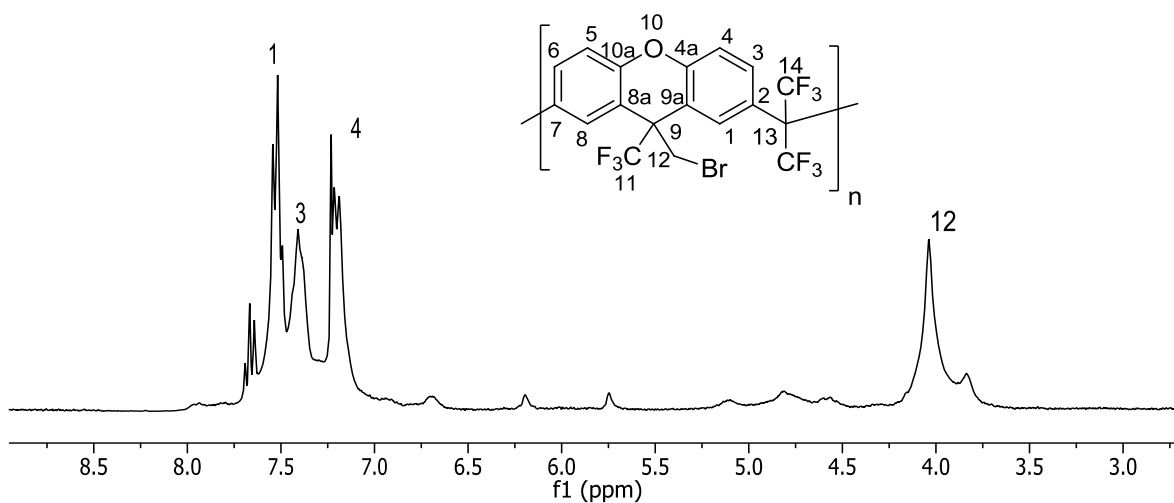
Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F del polímero **3g**.



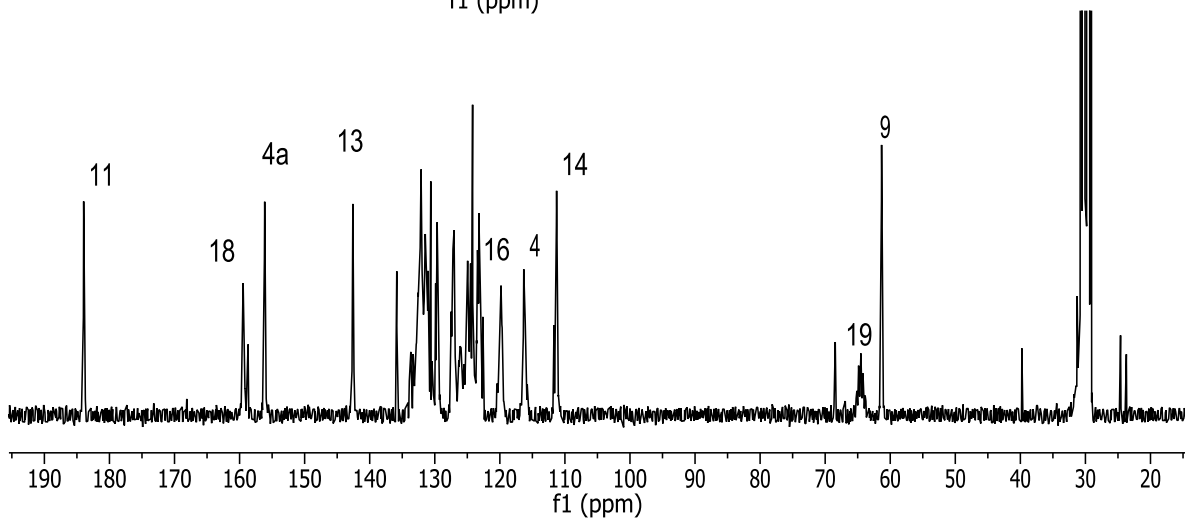
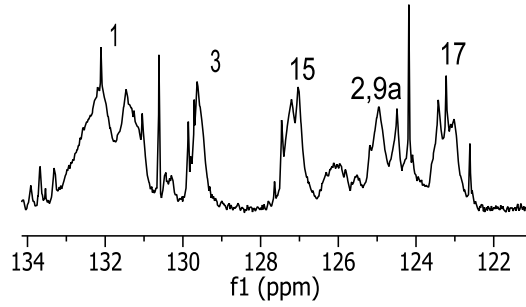
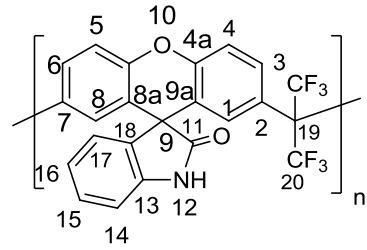
Espectro de RMN de ^{13}C del polímero 1h.



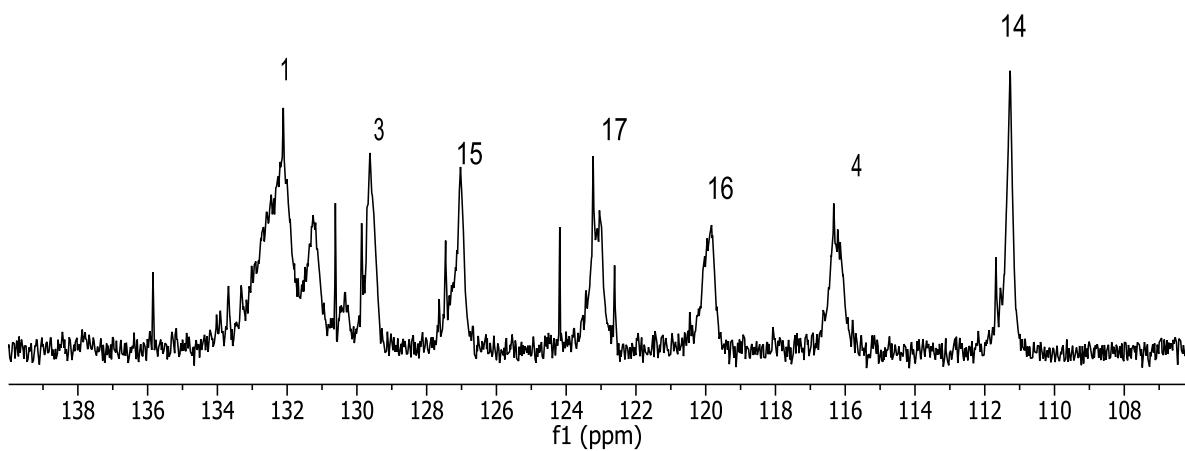
Espectro de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero 3h.



Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F del polímero **11h** (señales en 133.5, 128.3 y 122.5 ppm en ^{13}C corresponden a nitrobeneno).

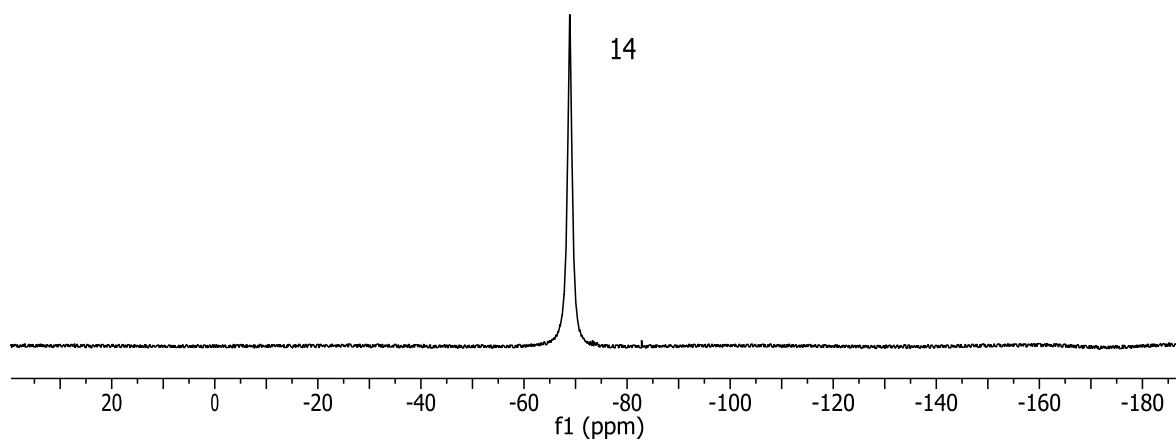
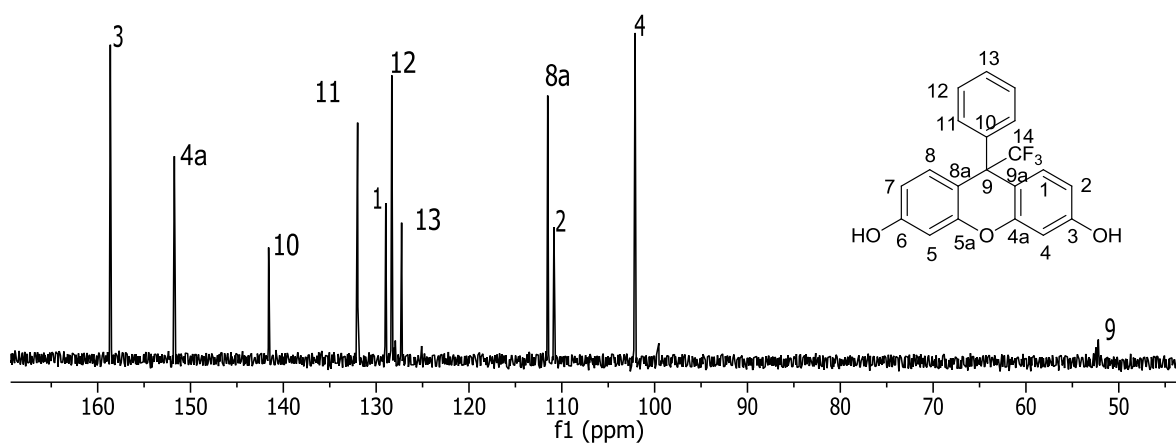
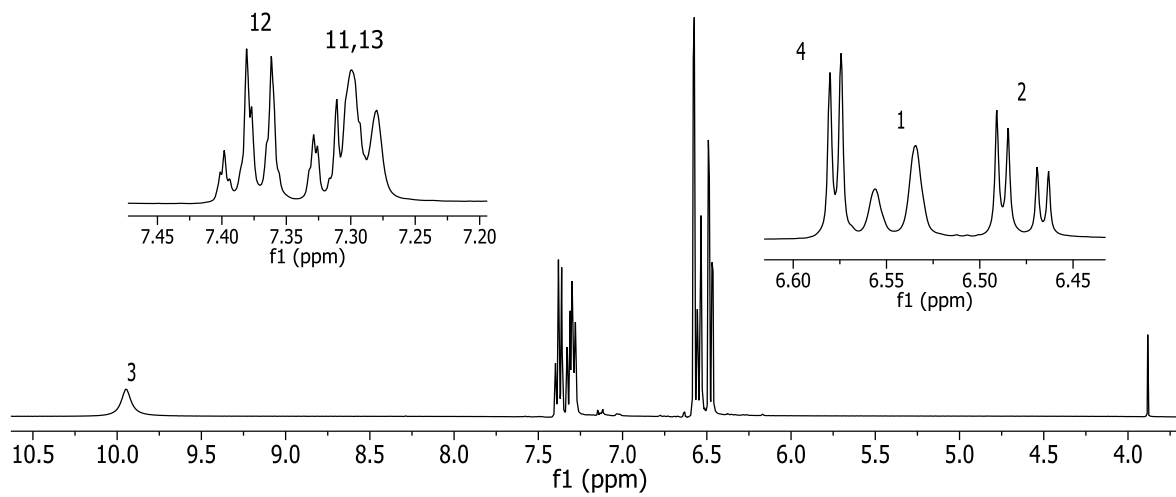


Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **12h**.

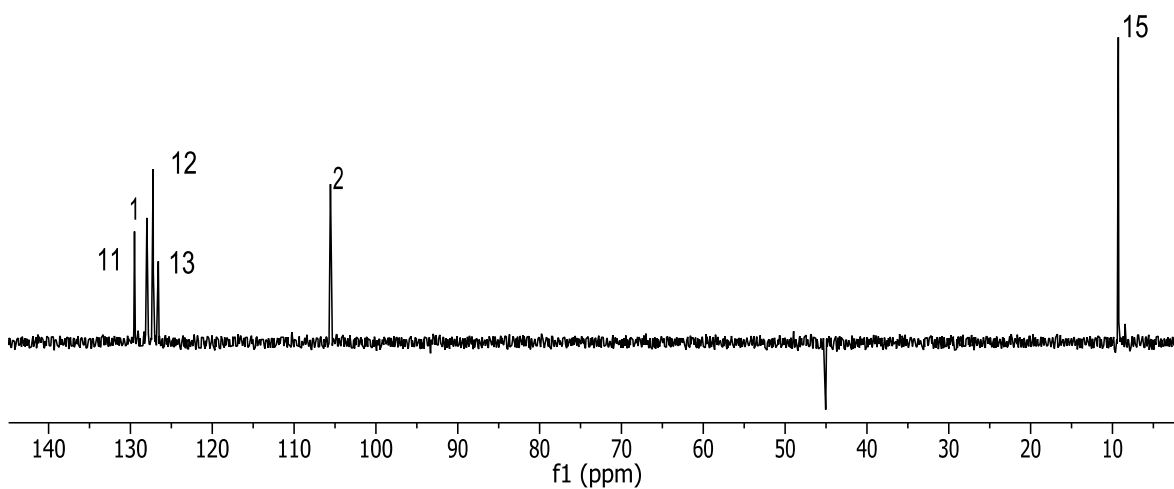
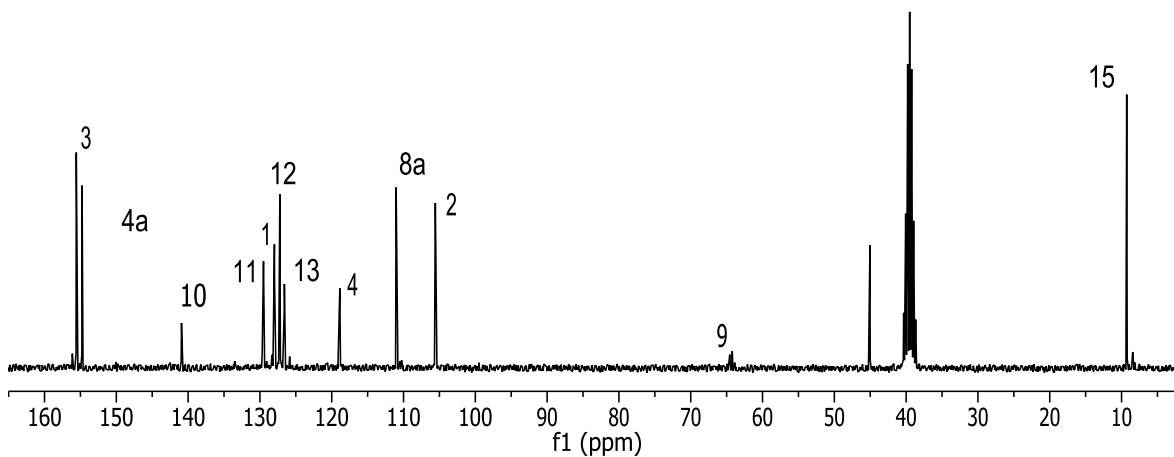
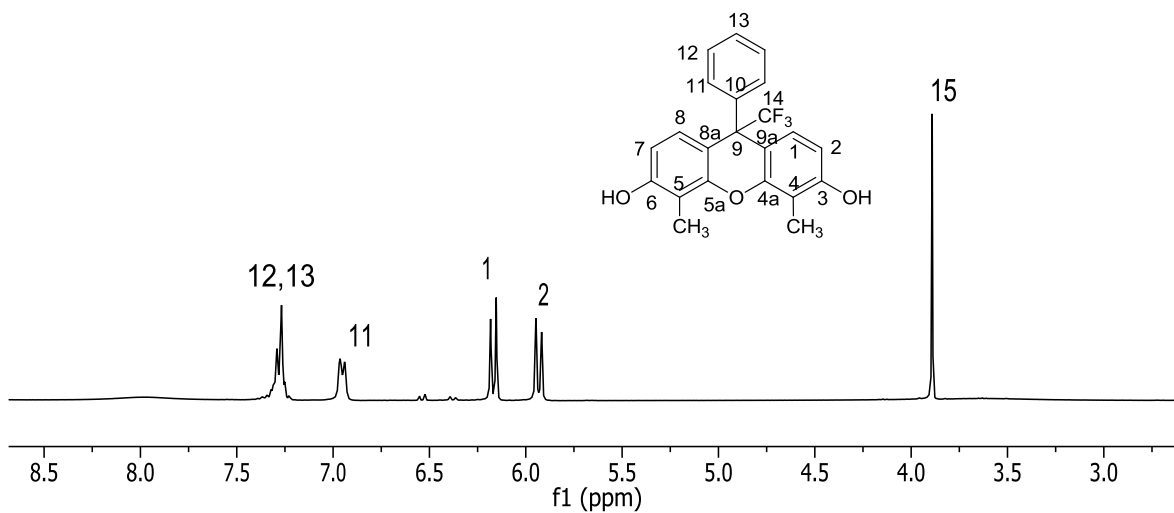


Espectro de RMN dept 135 del polímero **12h**.

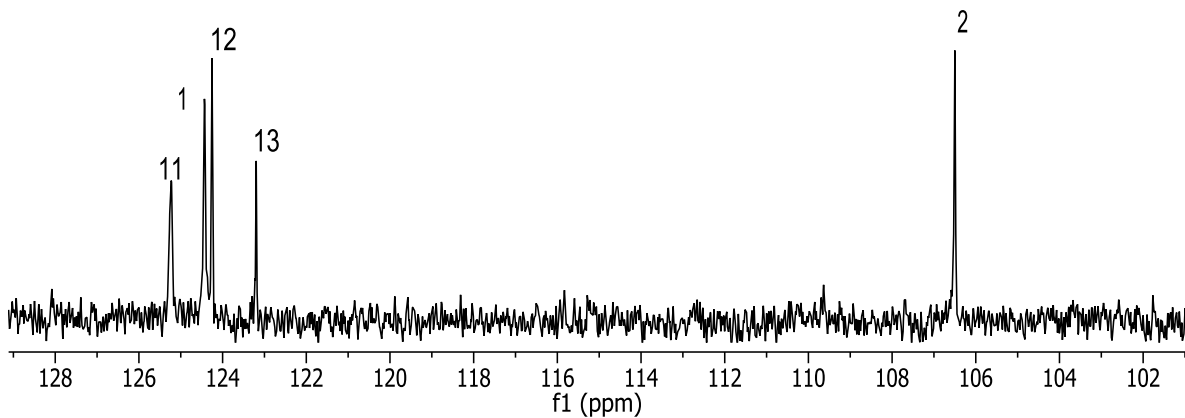
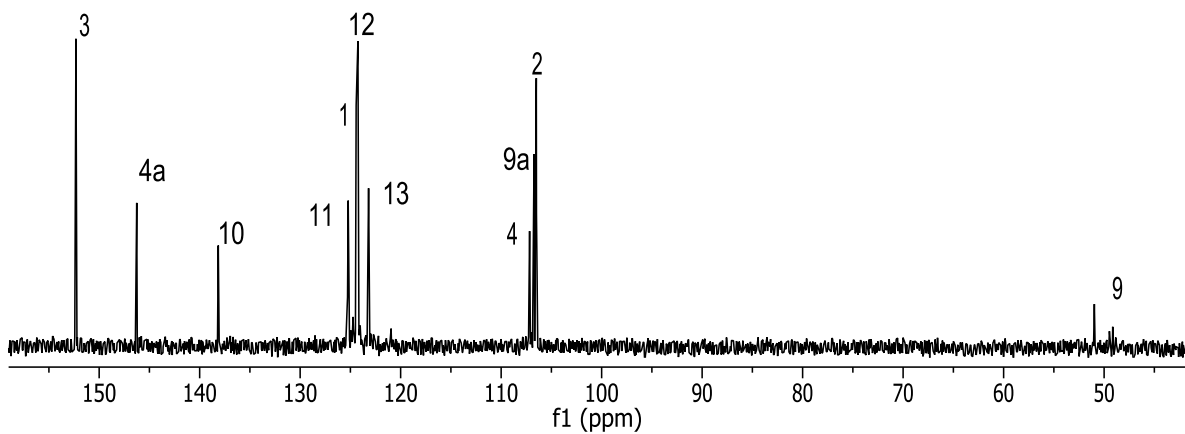
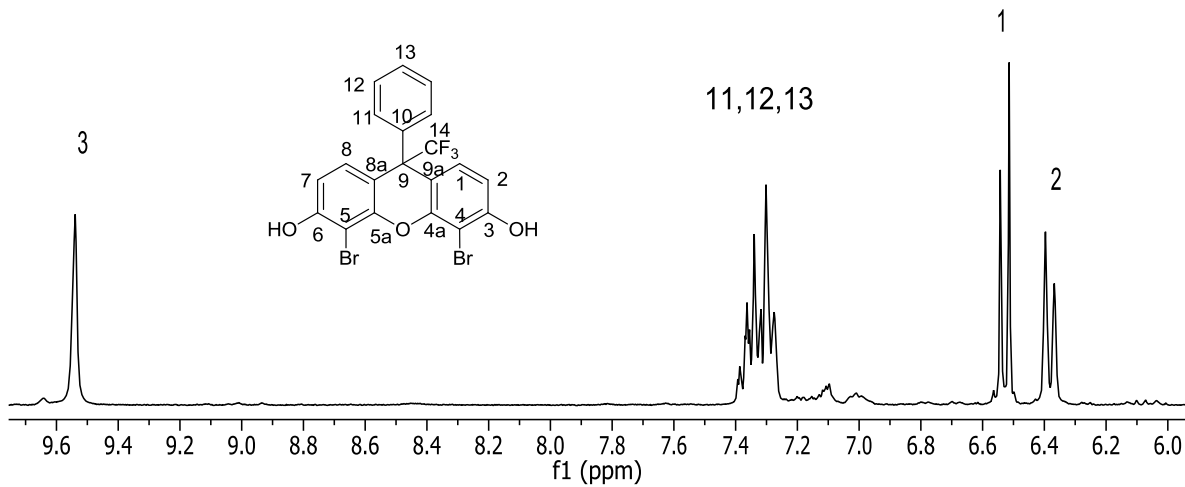
Espectros de RMN de bifenoles fluorados cíclicos



Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F del monómero obtenido a partir de resorcinol y 2,2,2-trifluoroacetofenona.

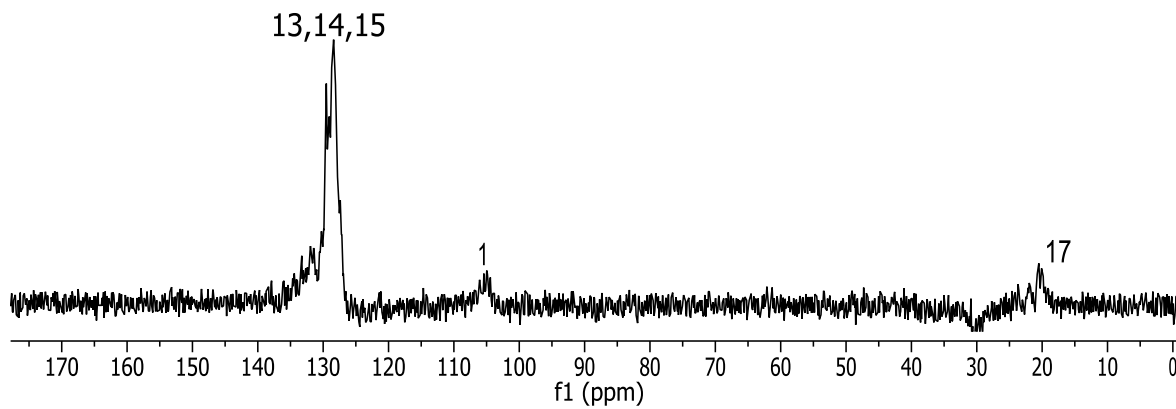
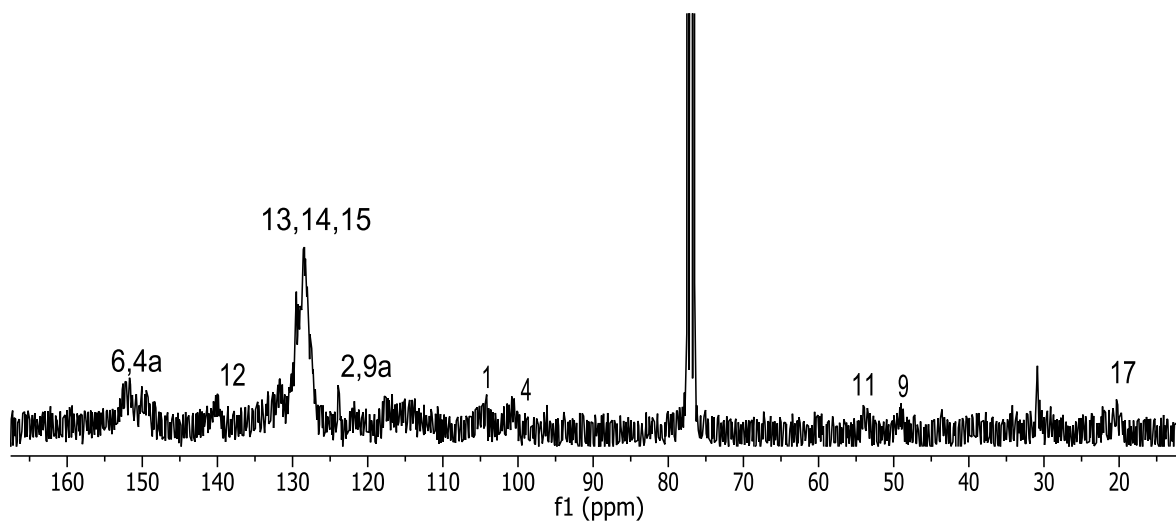
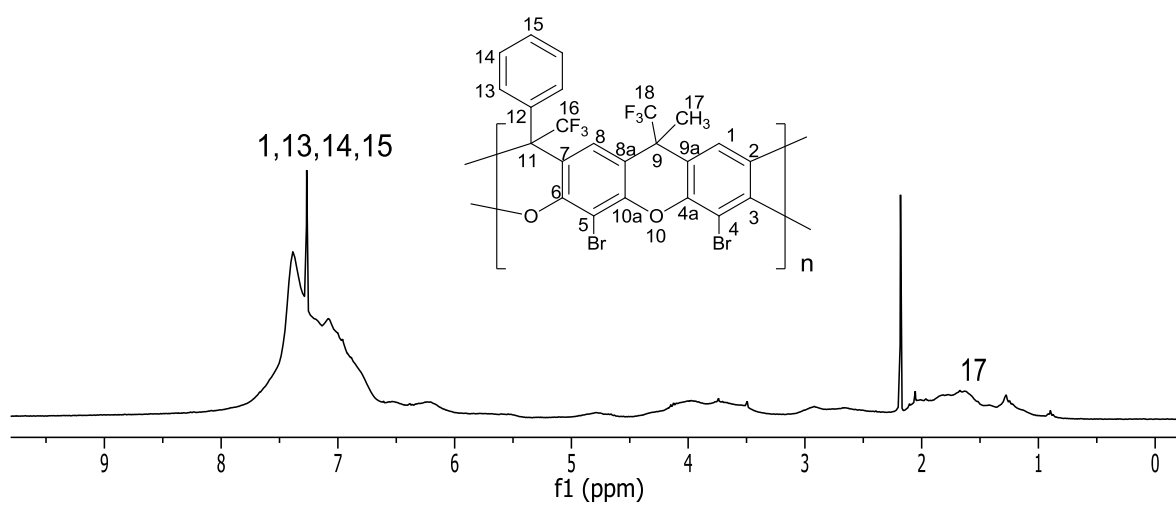


Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y dept 135 del monómero 6,3-diol-4,5-metil-9H-xanteno sustituido.



Espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y dept 135 del monómero 6,3-diol-4,5-bromo-9H-xanteno sustituido.

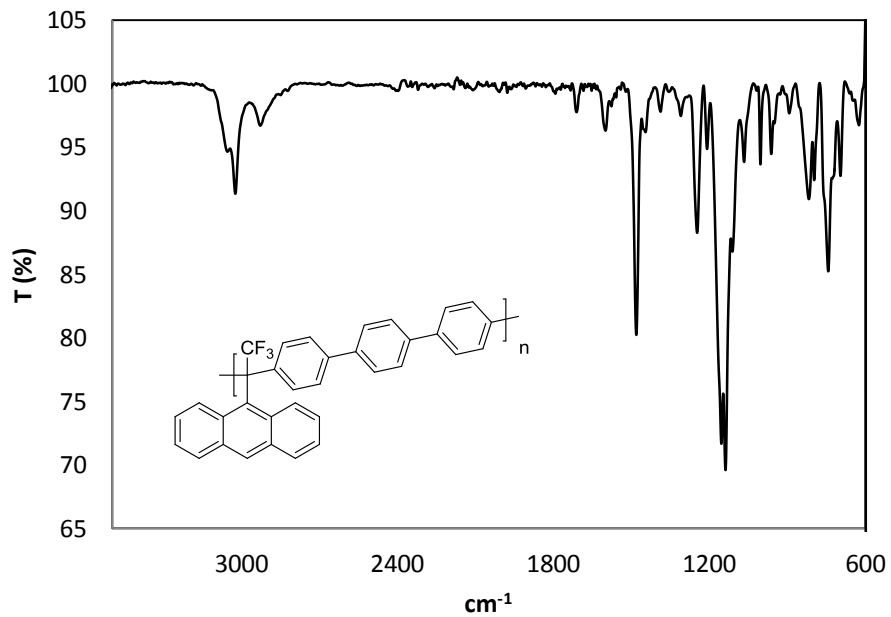
Espectros de RMN de polímeros tipo escalera



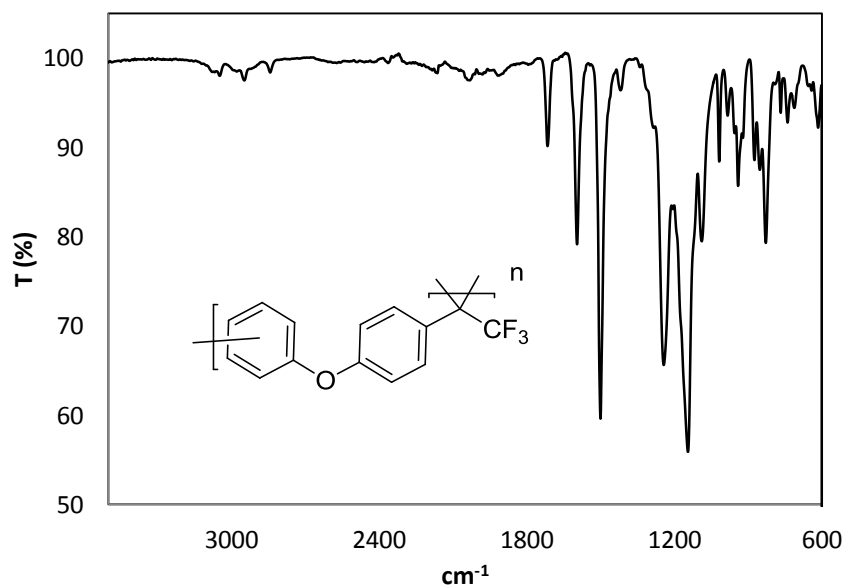
Espectro de RMN de ¹H, ¹³C y dept 135 del polímero 1m

Anexo 2

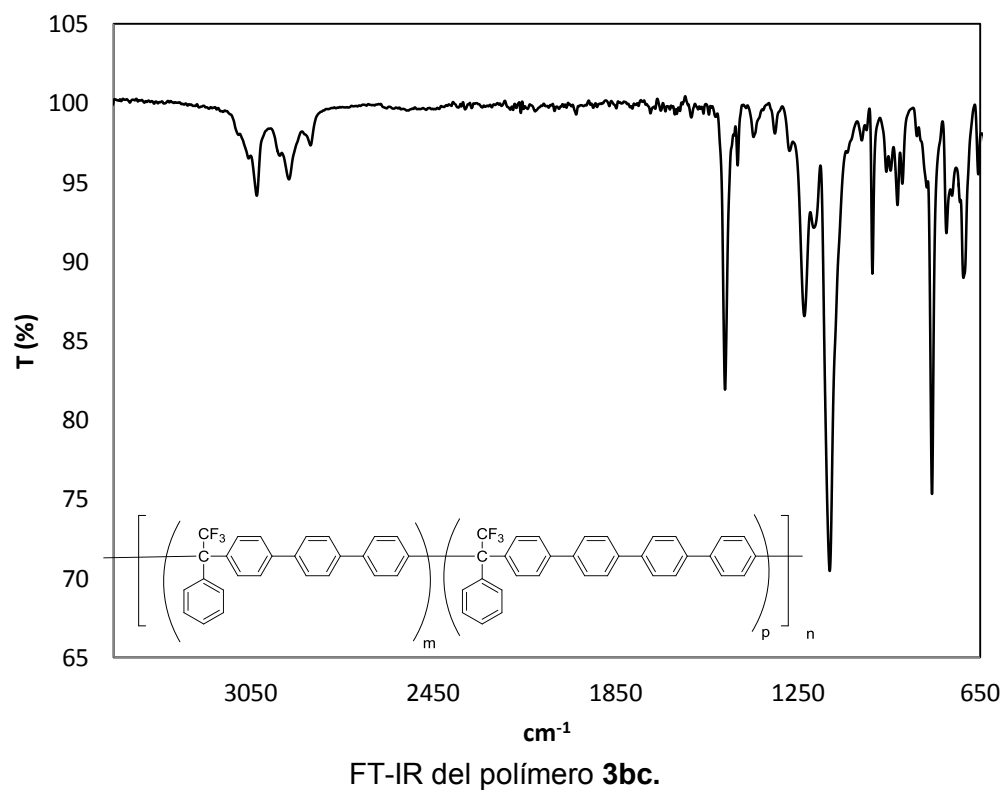
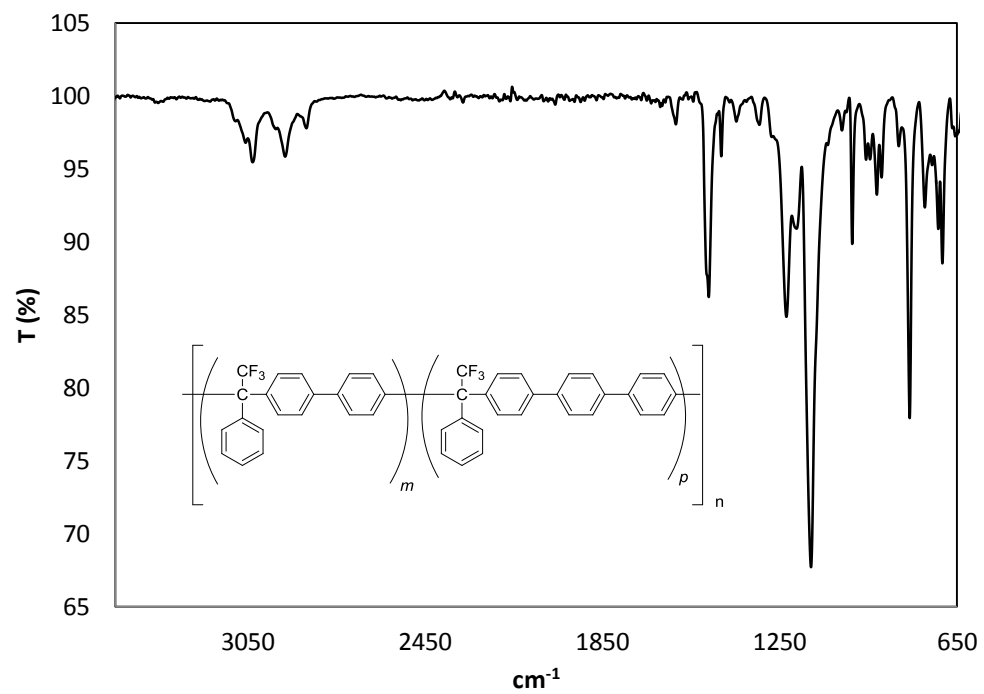
Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier

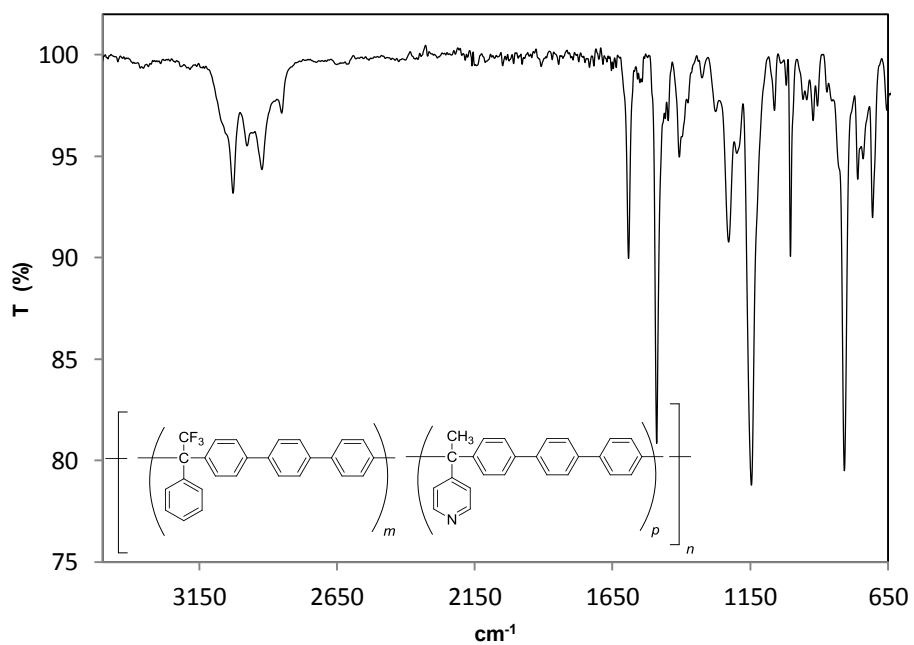
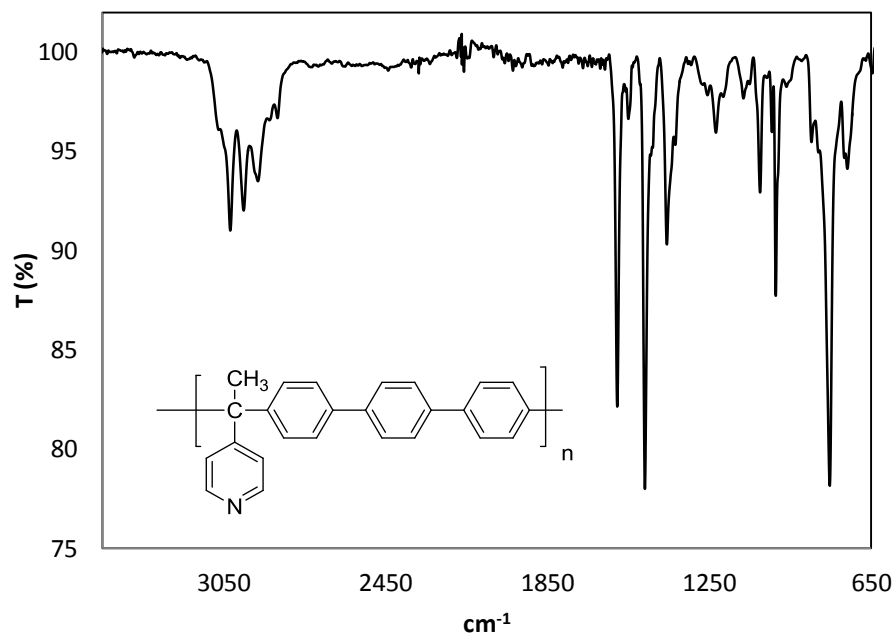


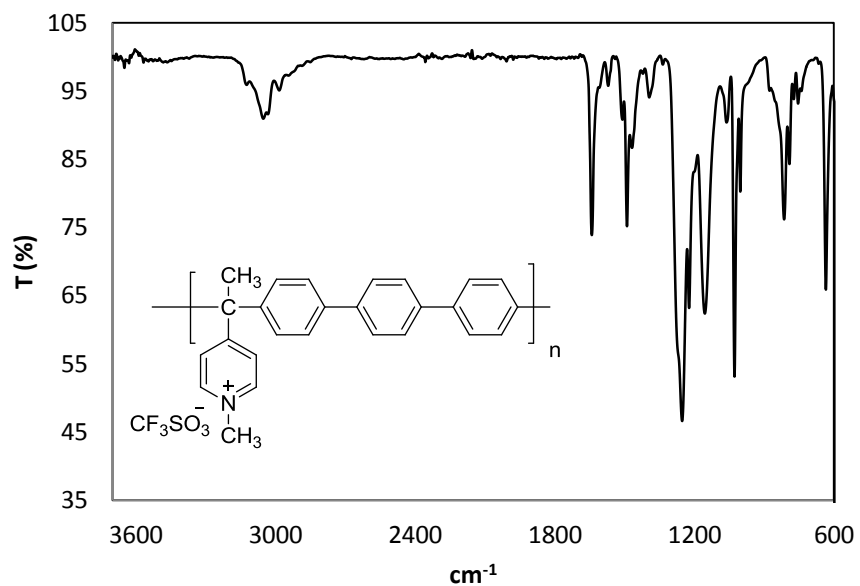
FT-IR del polímero **8b**.



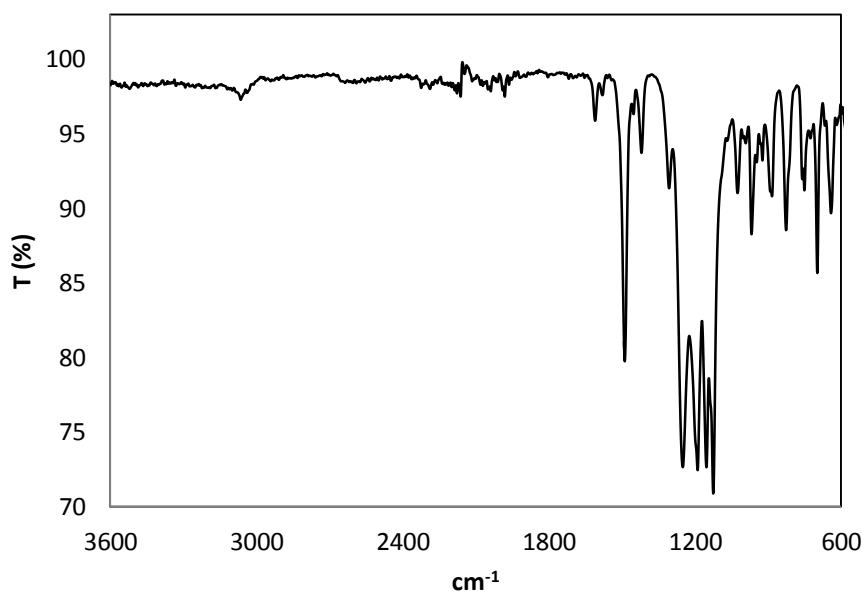
FT-IR de la autopolimerización de 4'-fenoxi-2,2,2-trifluoroacetofenona.



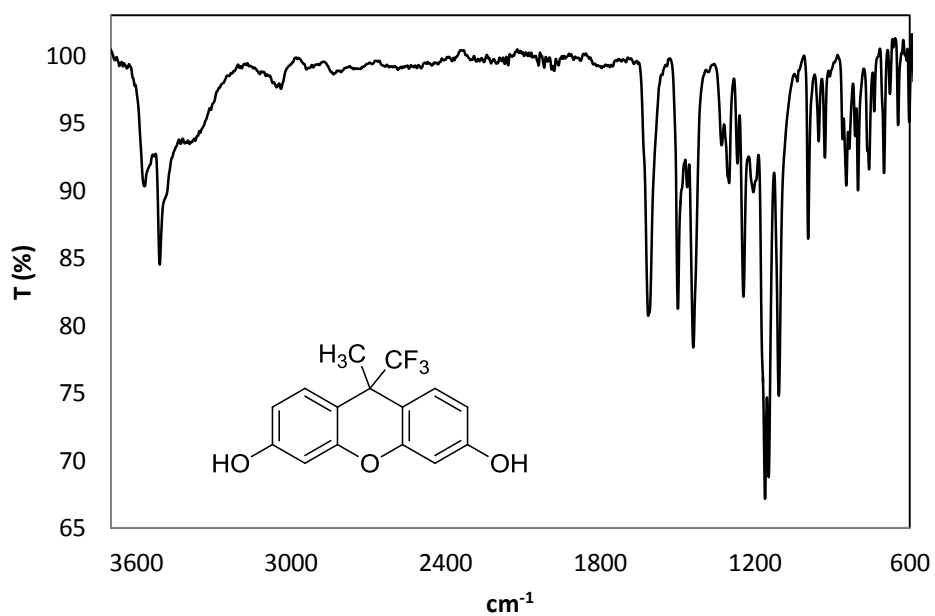
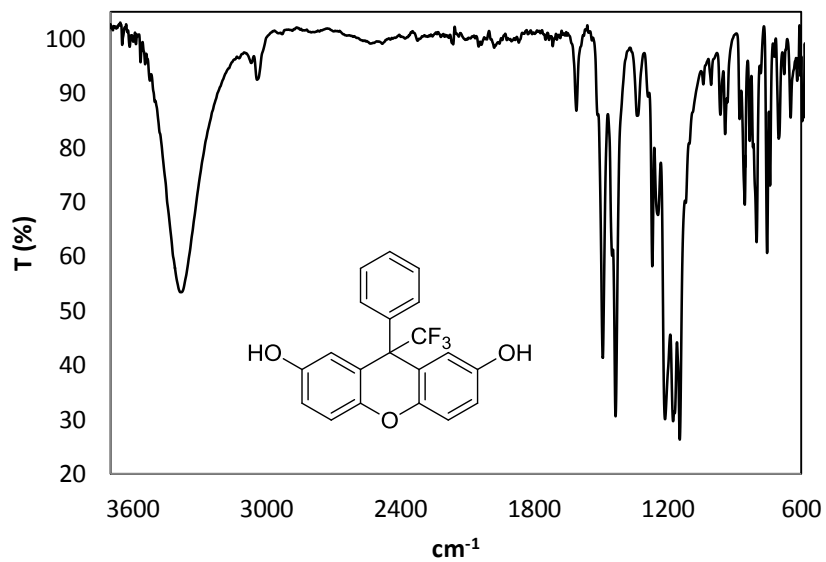


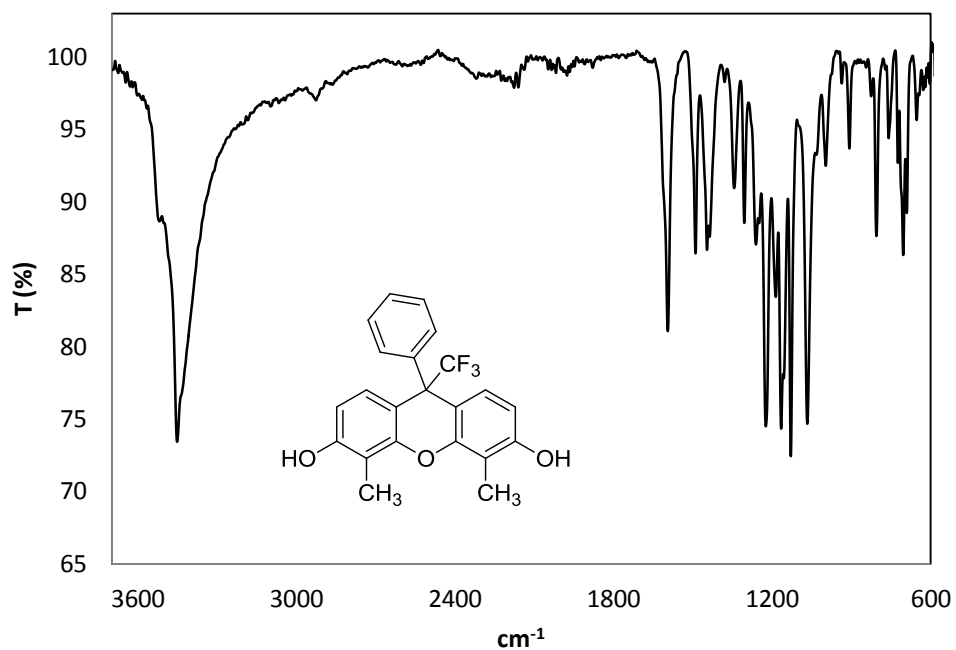


Espectros de FT-IR de polímeros tipo semiescalera



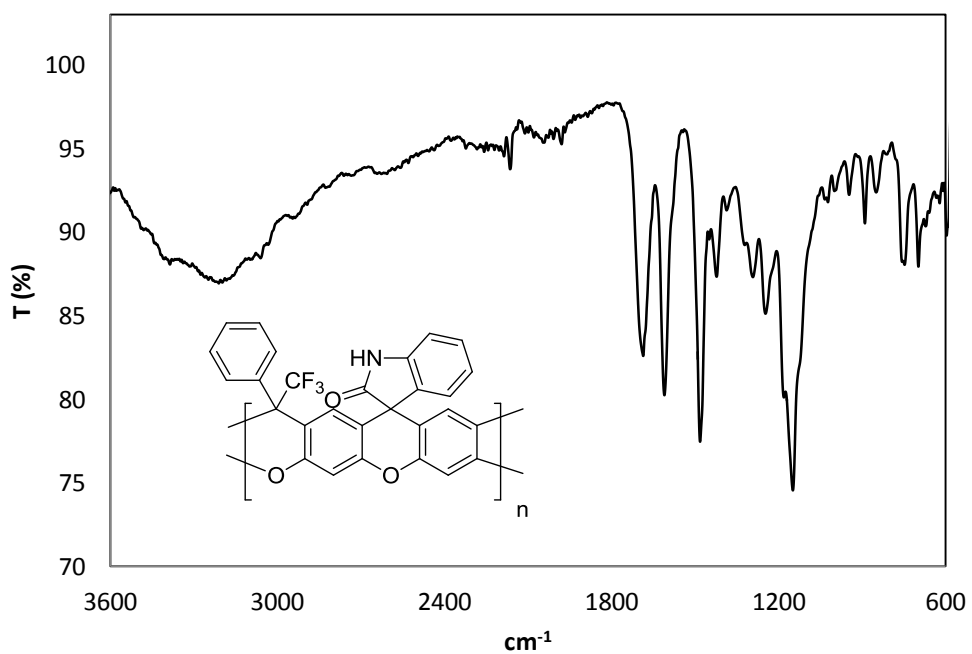
Espectros de FT-IR de los monómeros bifenoles fluorados cíclicos



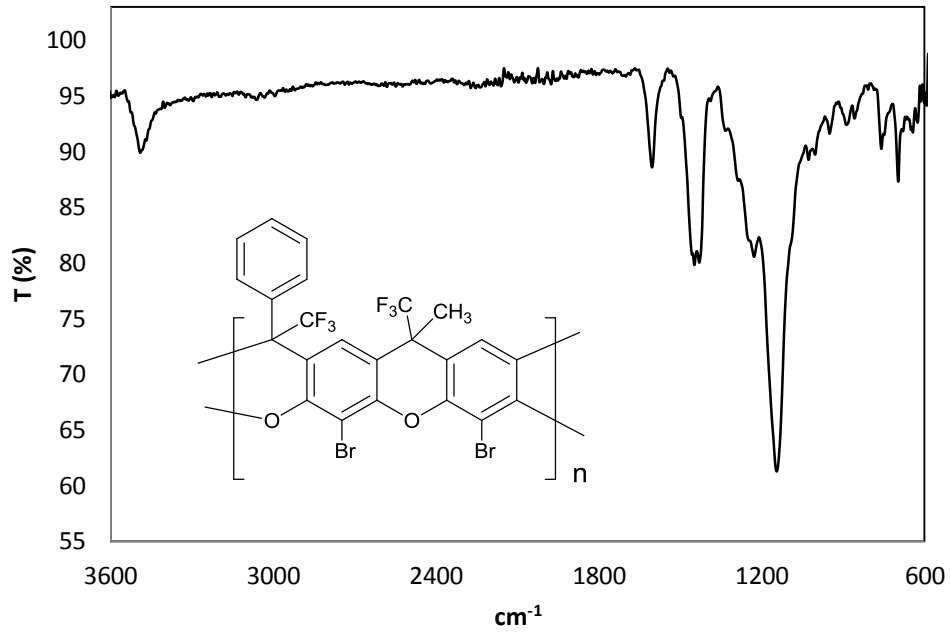


FT-IR del monómero 9-fenil-9-trifluorometil-3,6-diol-9H-xanteno sustituido.

Espectros de FT-IR de polímeros tipo escalera



FT-IR del polímero tipo escalera **12j**.

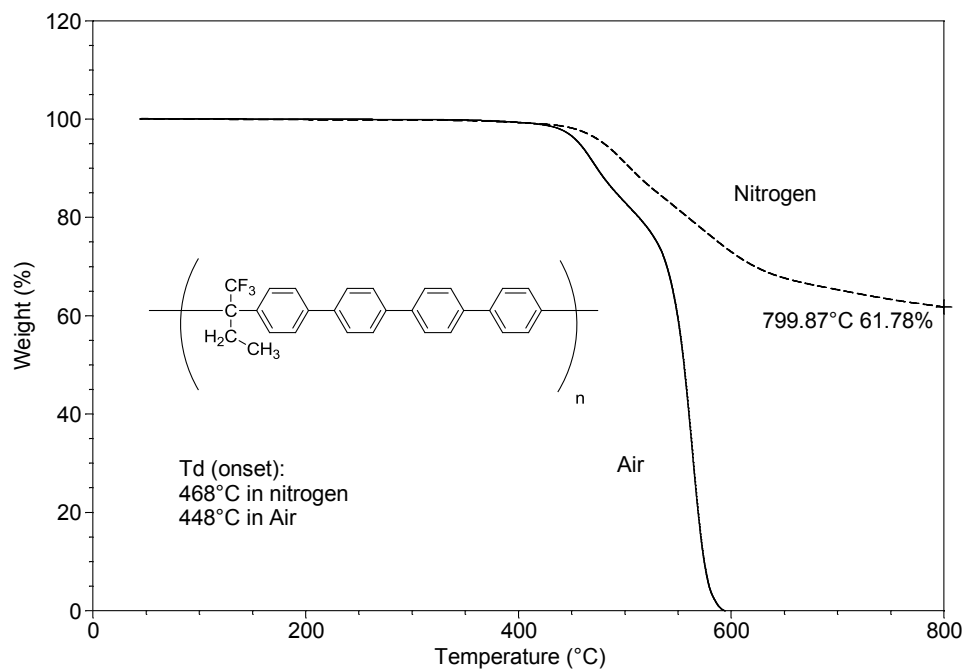
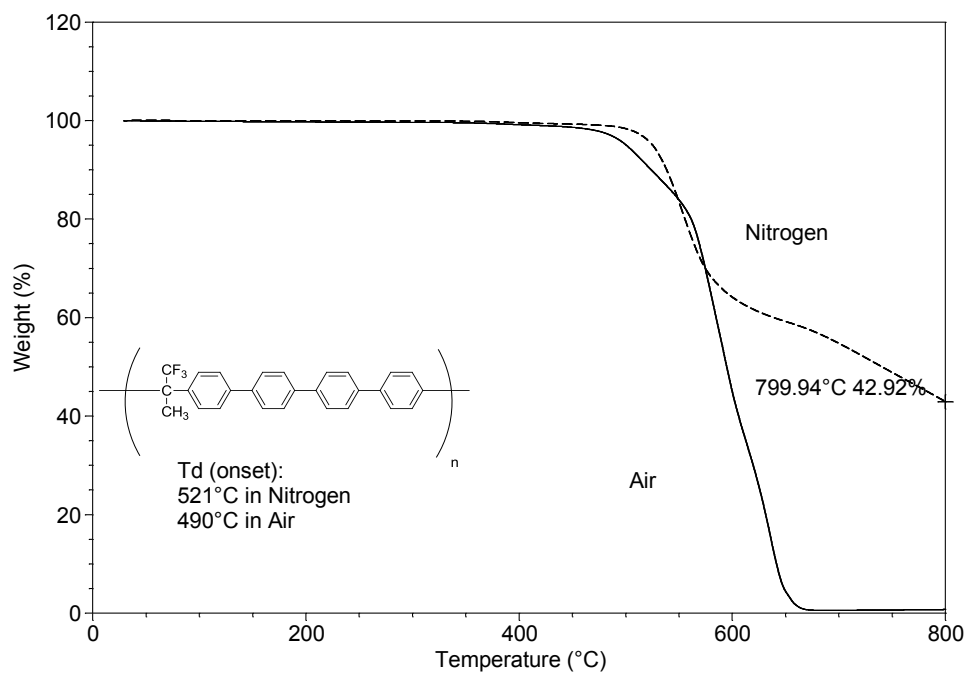


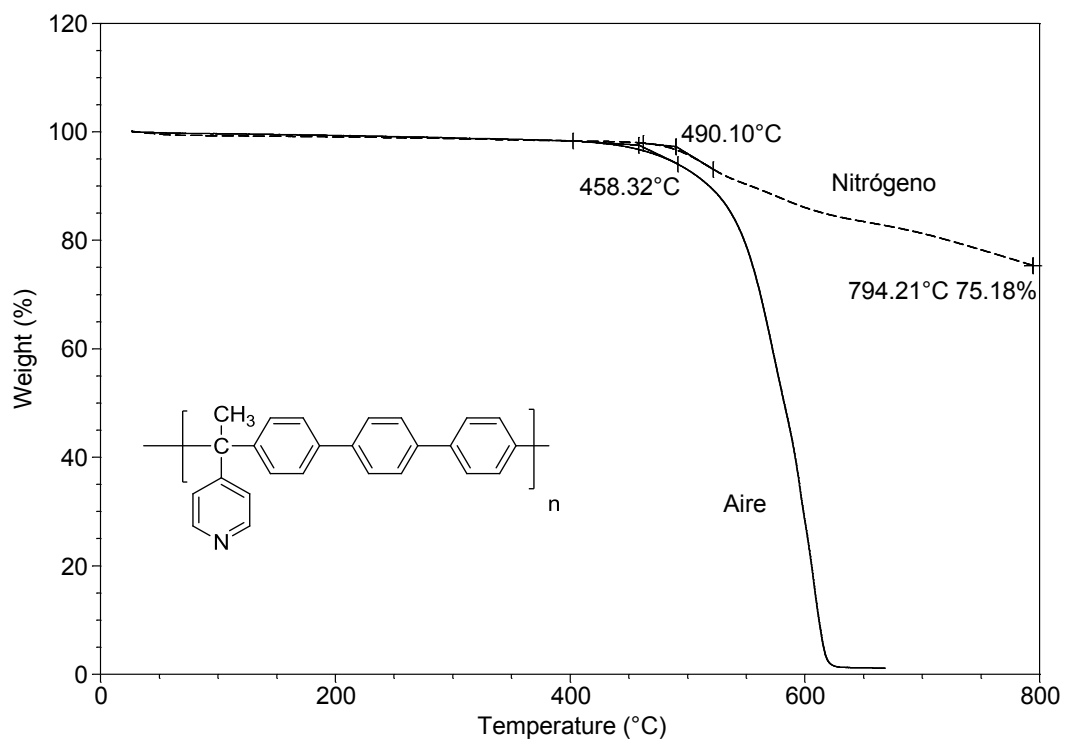
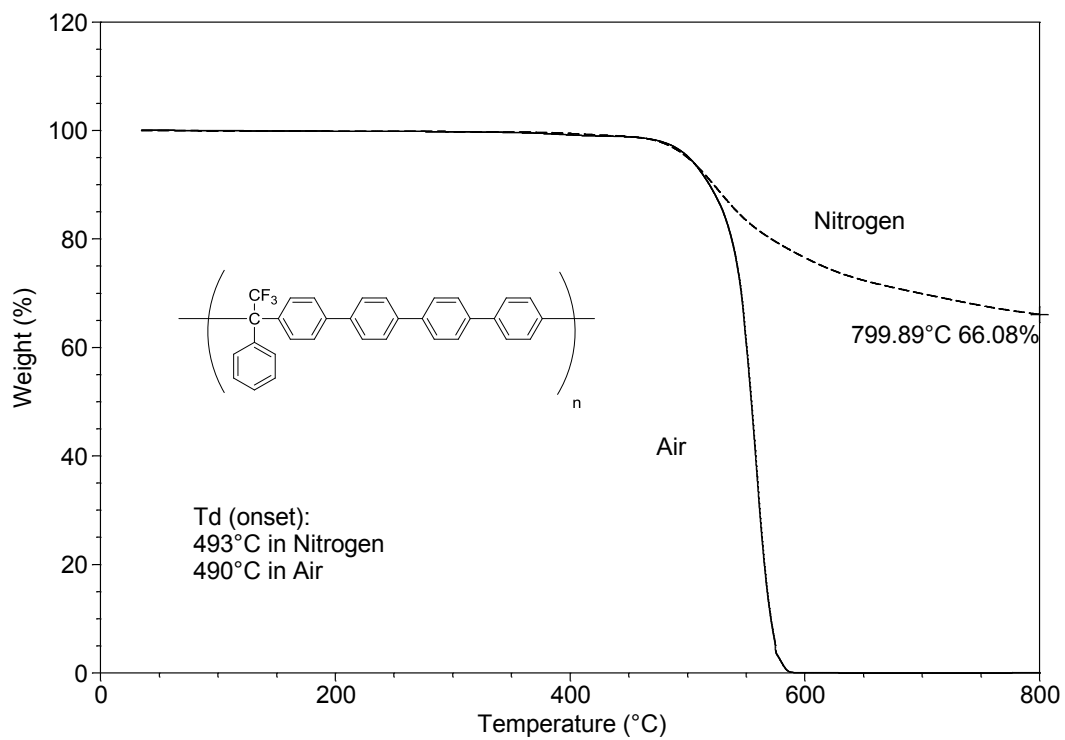
FT-IR del polímero tipo escalera 1m.

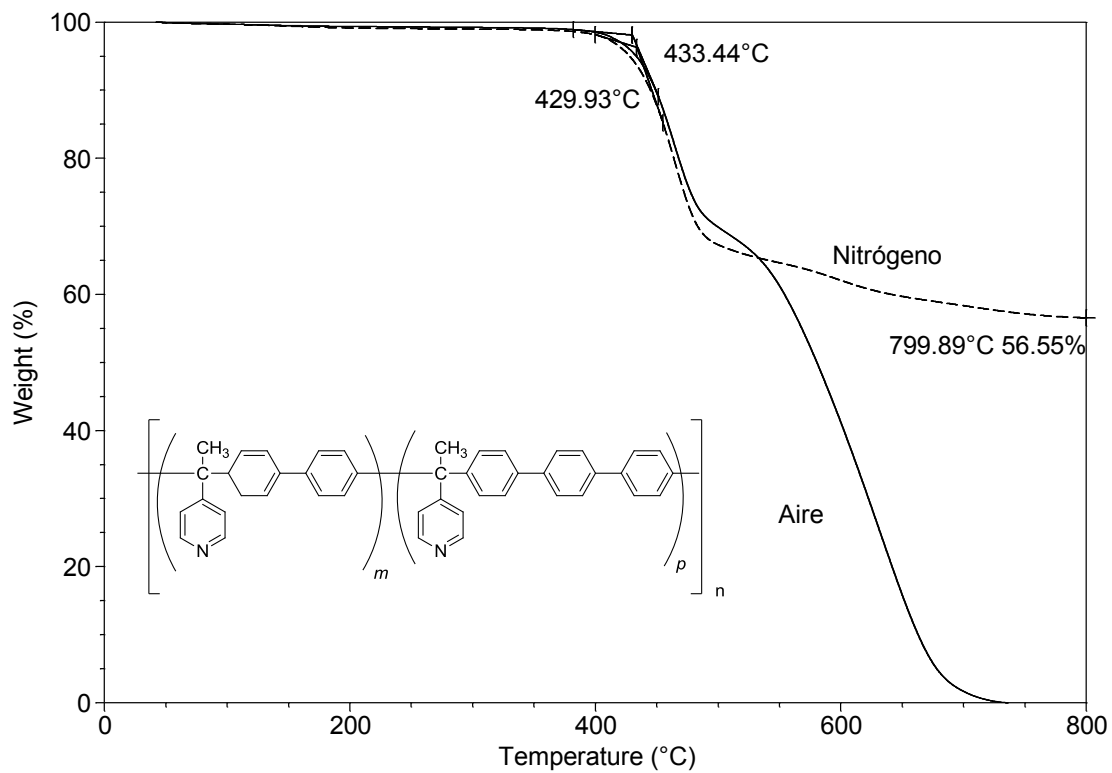
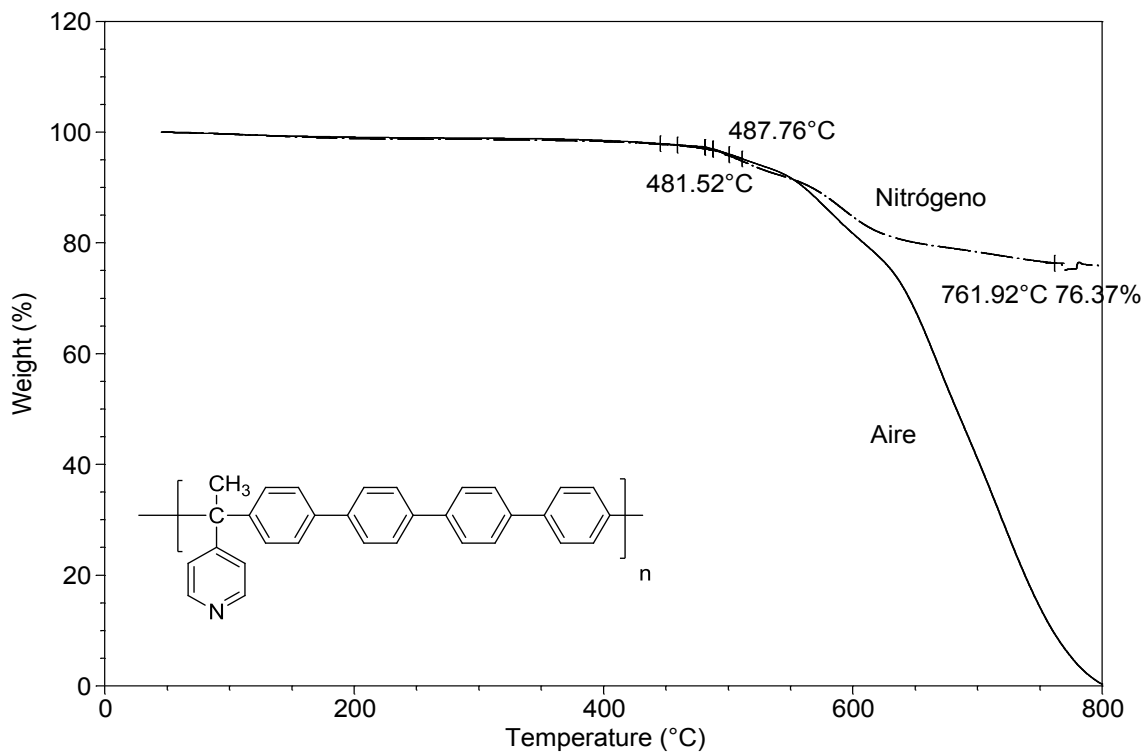
Anexo 3

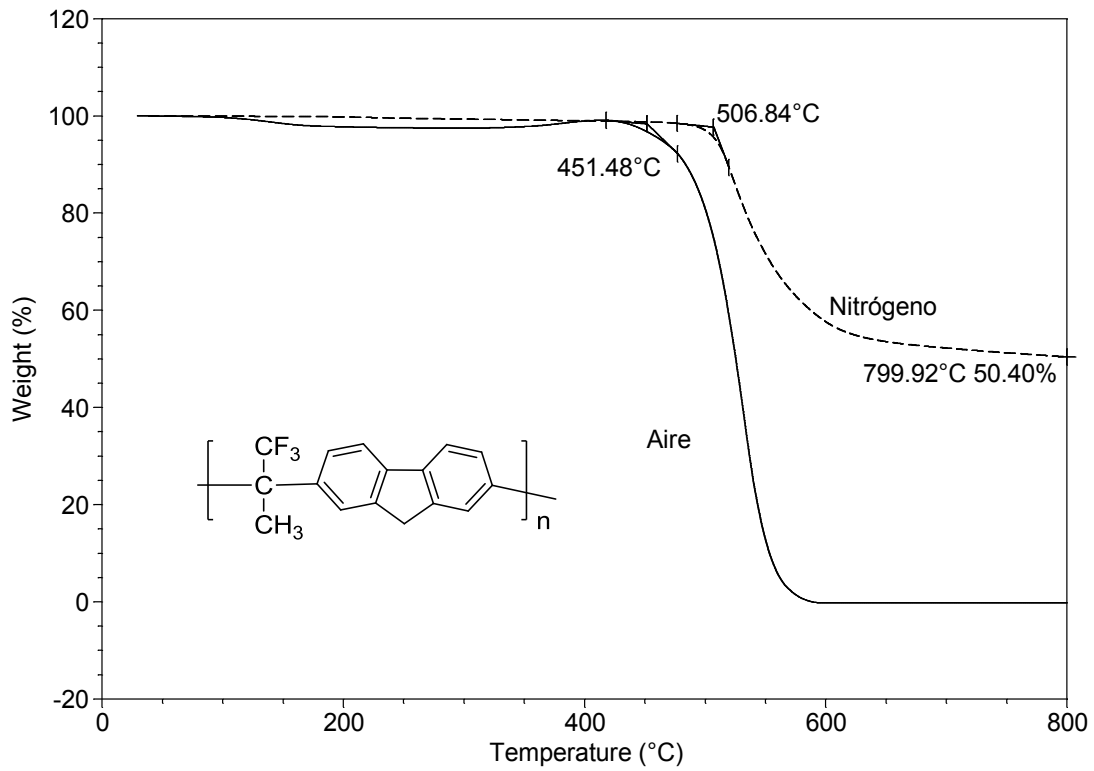
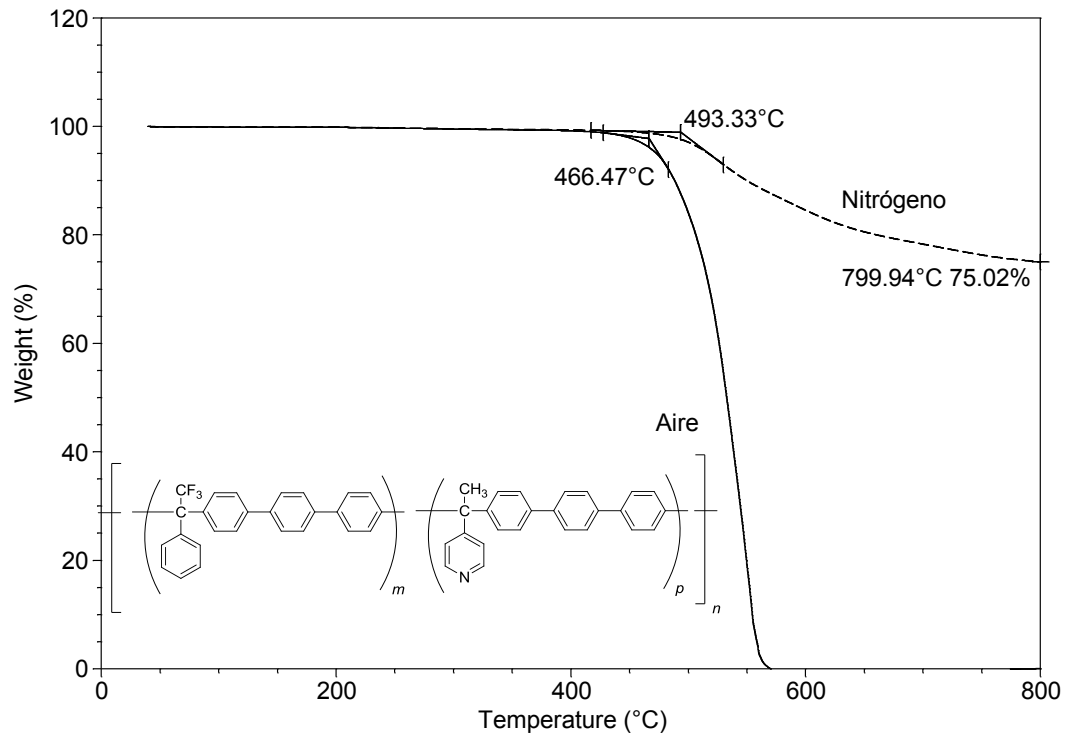
Propiedades térmicas

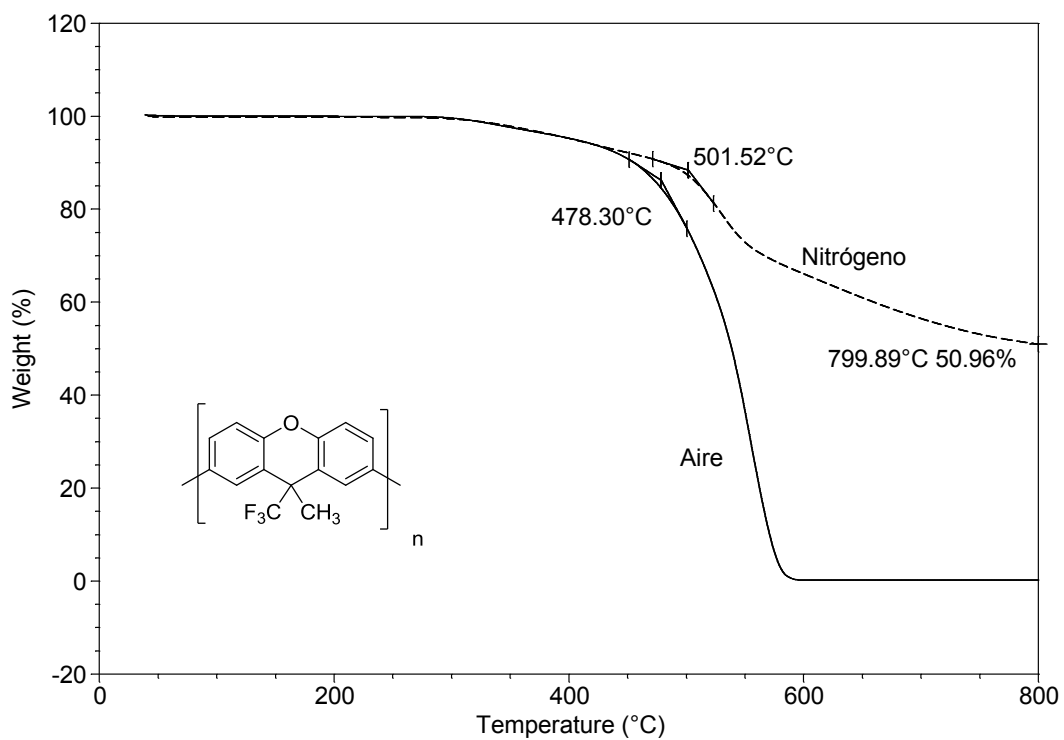
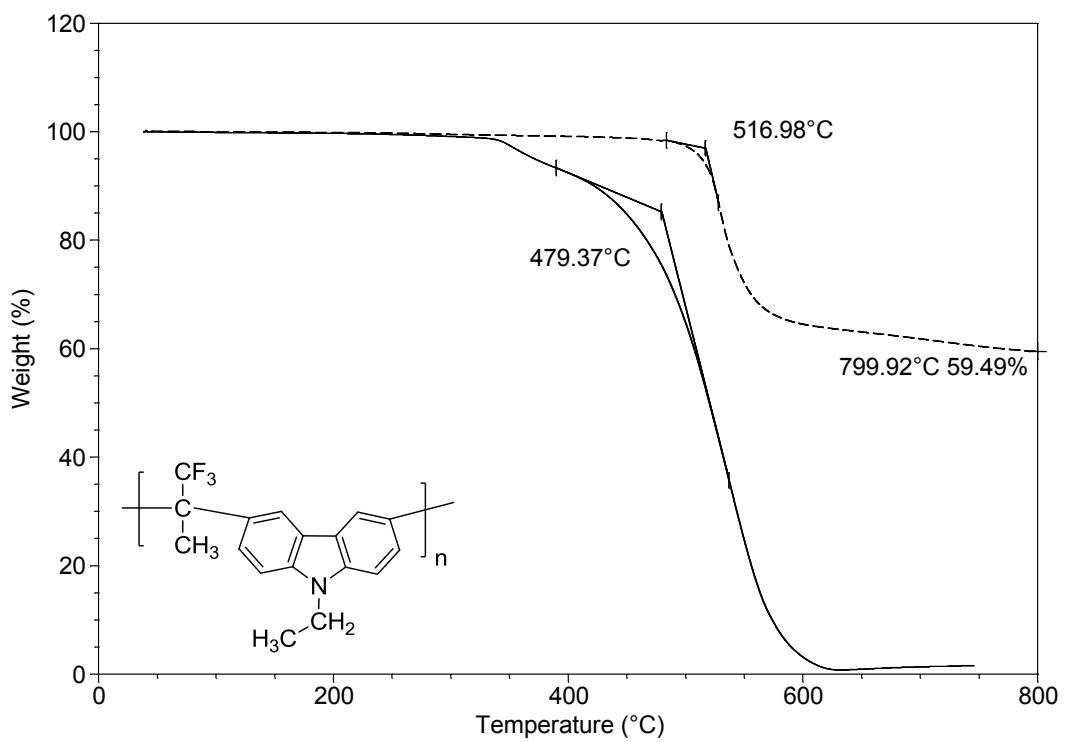
Análisis Termogravimétrico

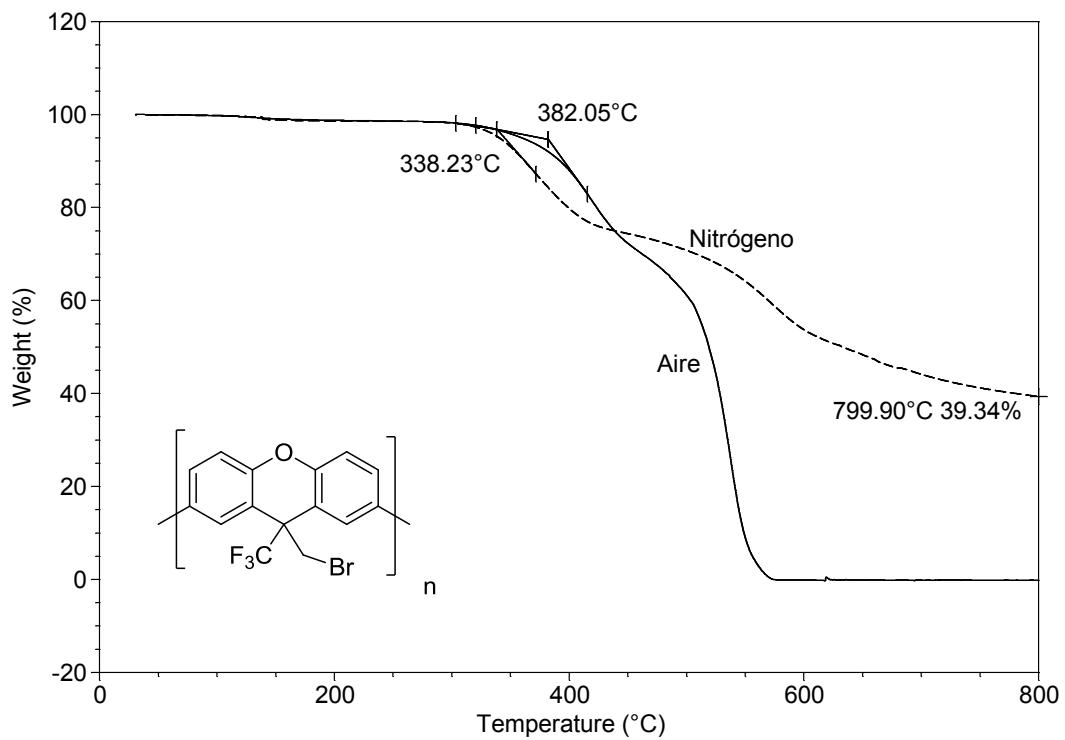
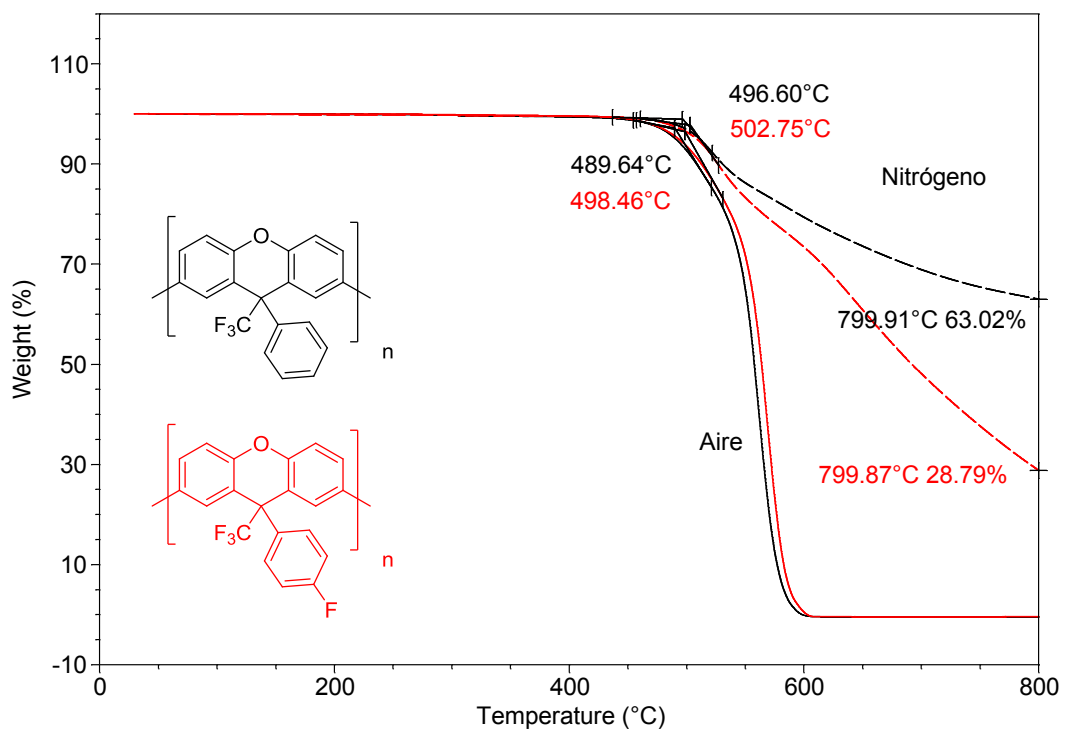


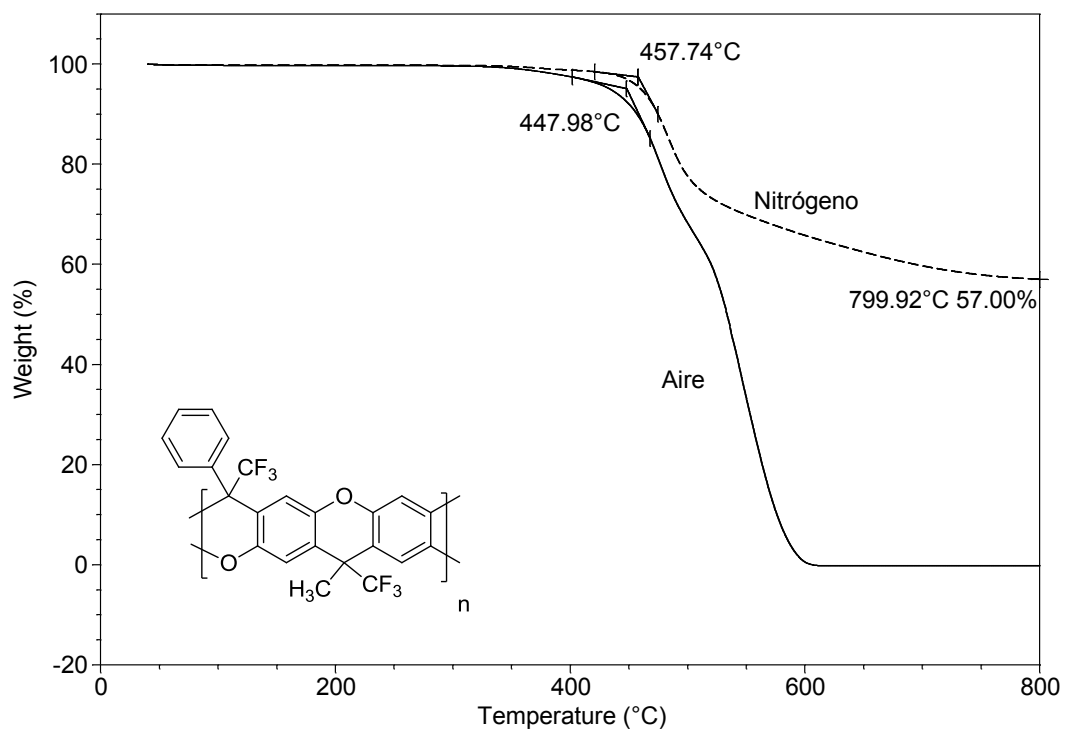
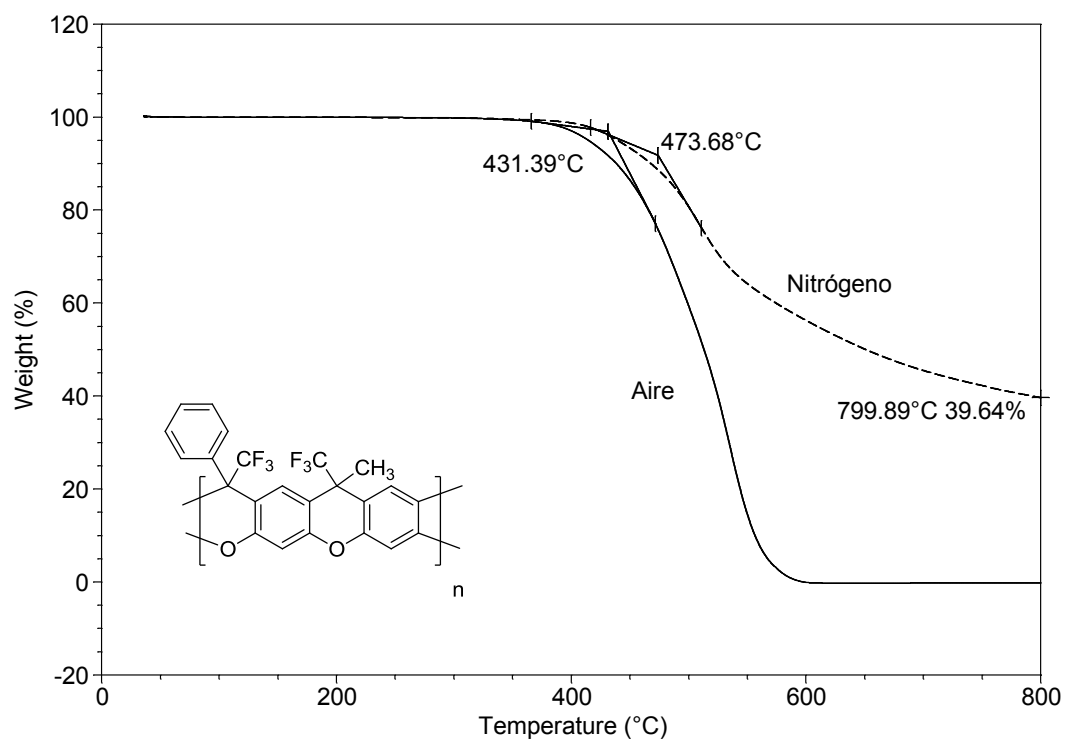


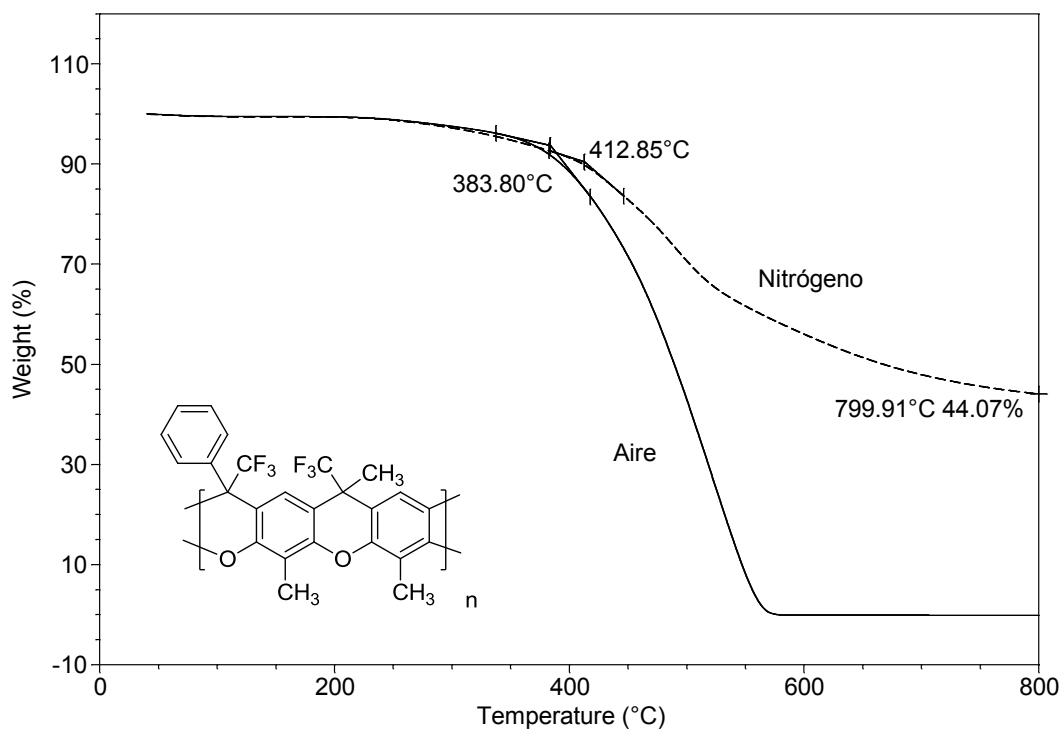
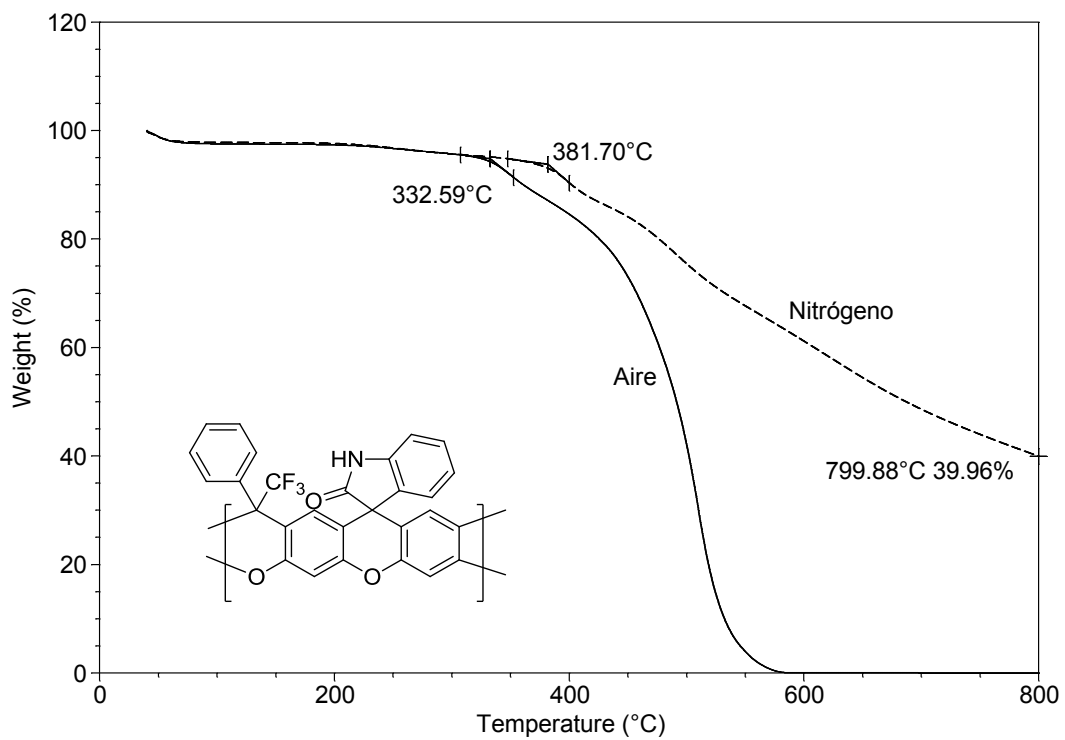


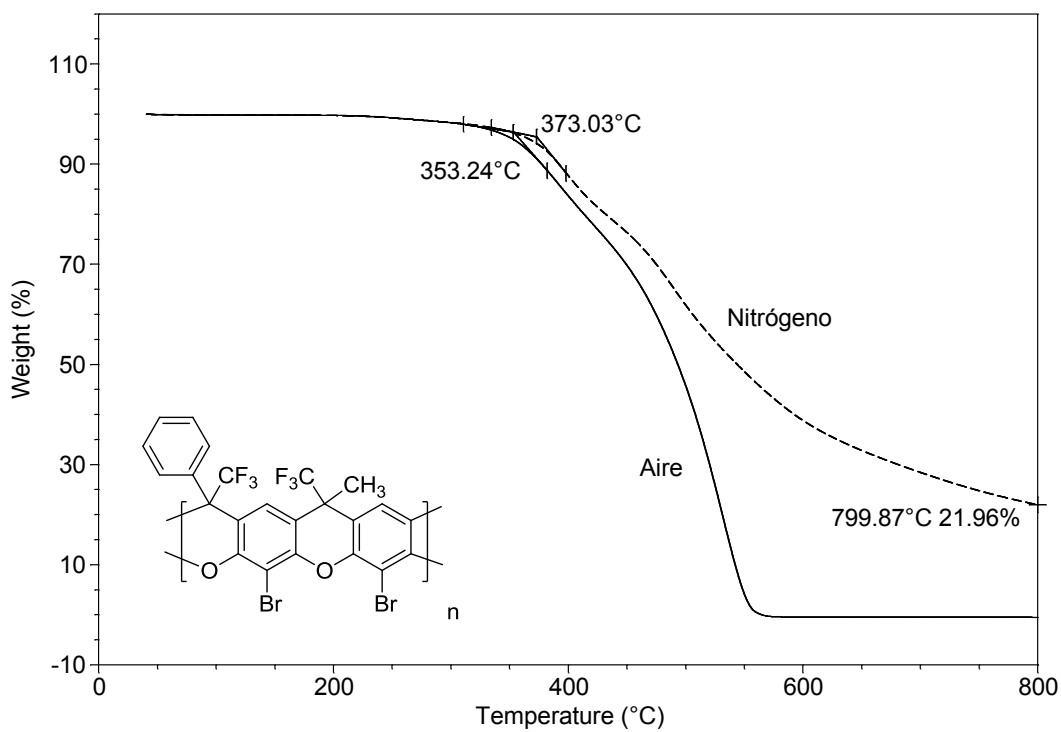




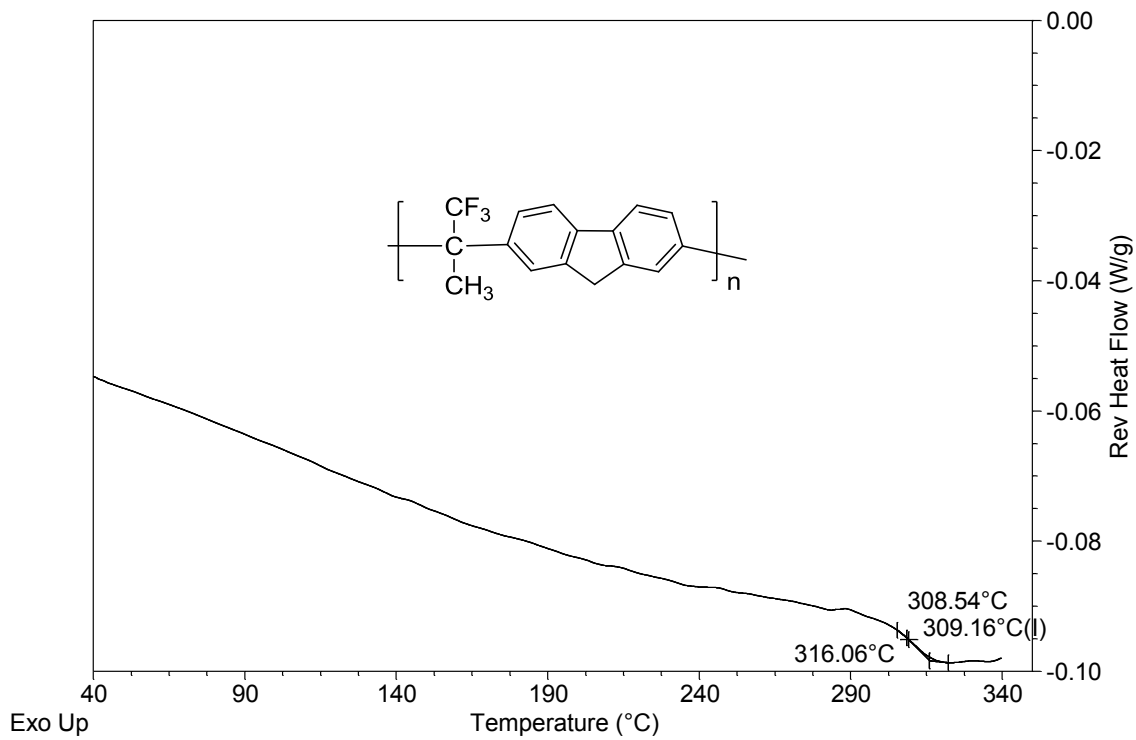


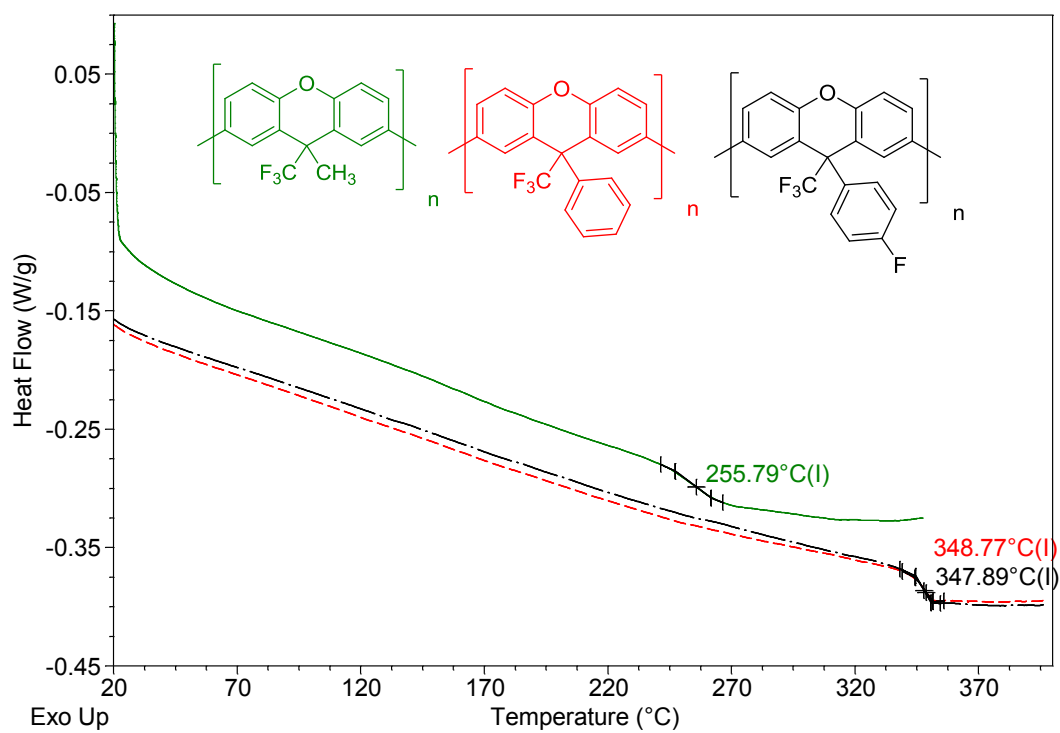
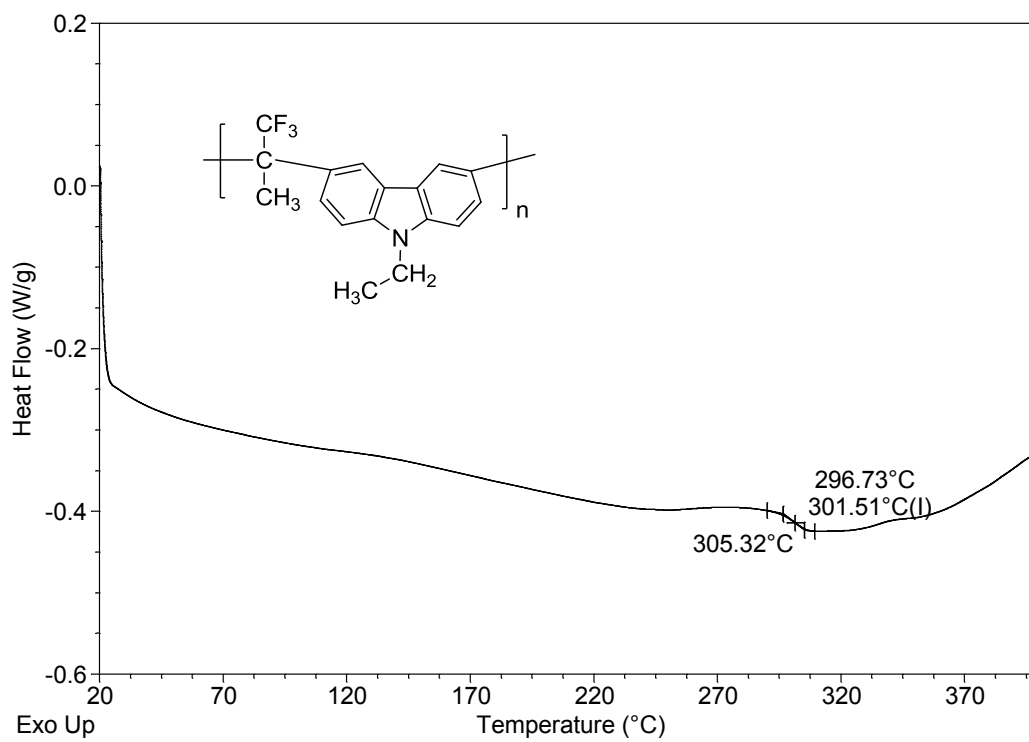


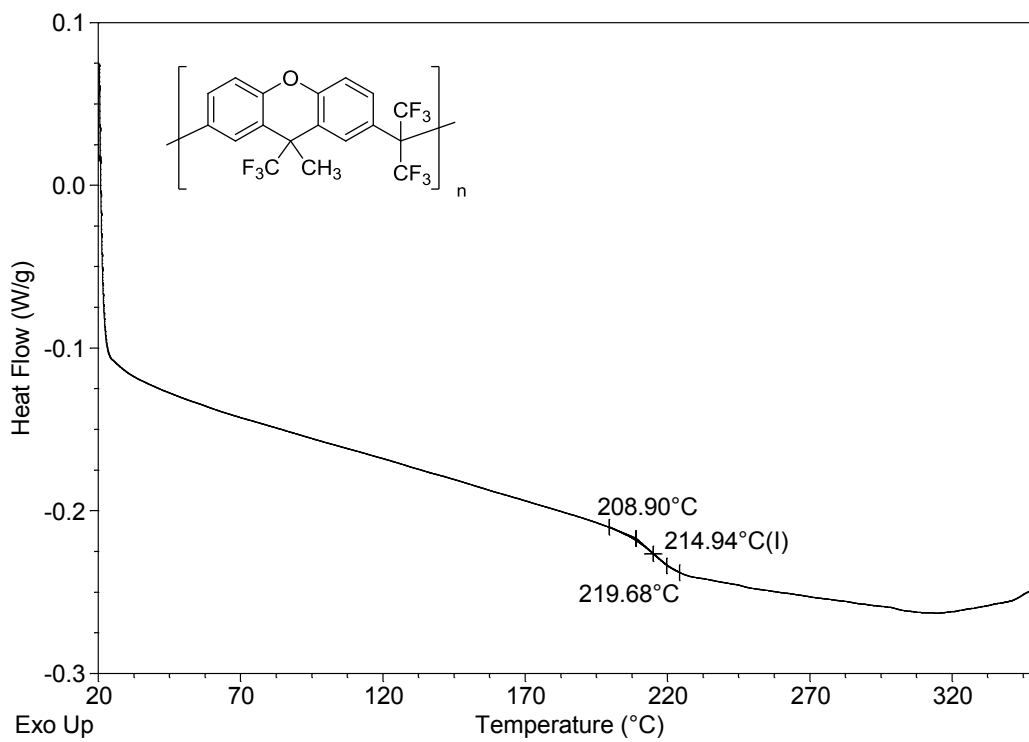
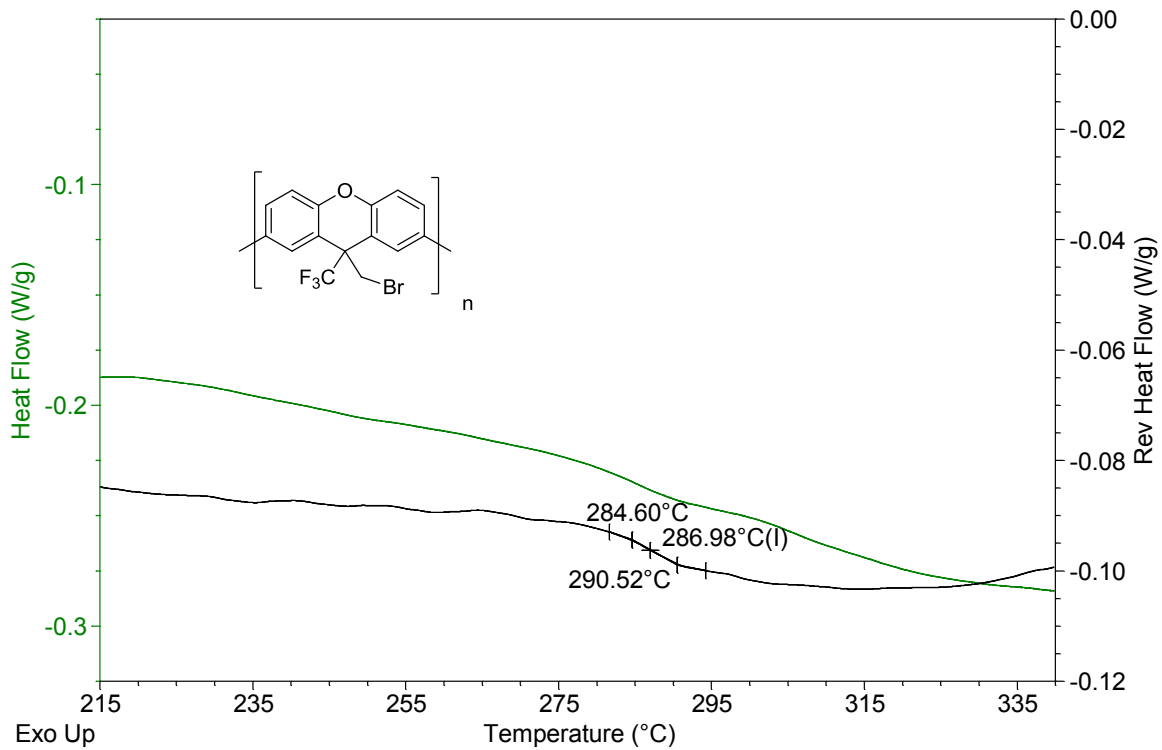


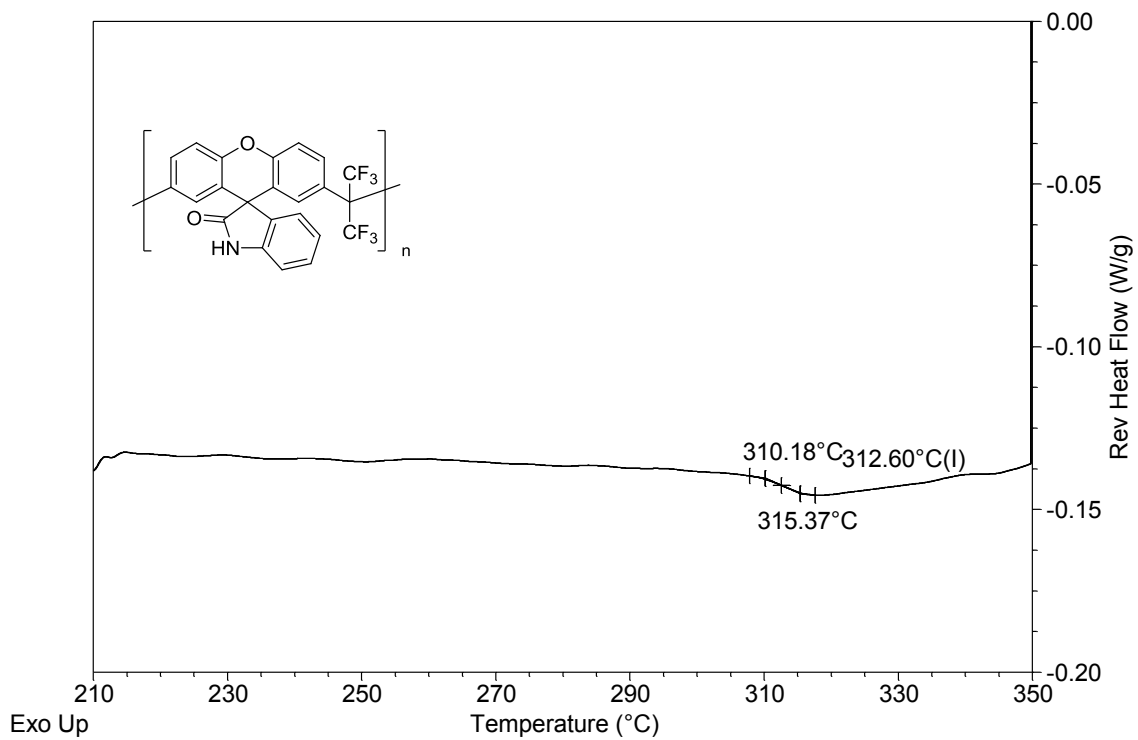
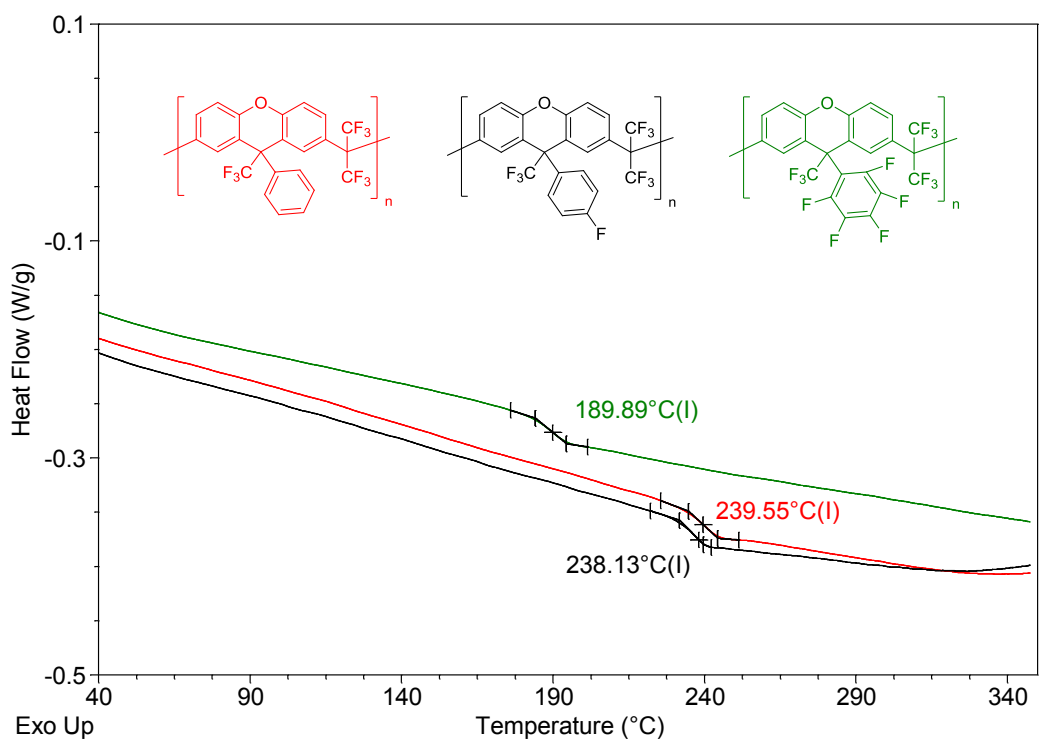


Calorimetría diferencial de barrido. Determinación de T_g

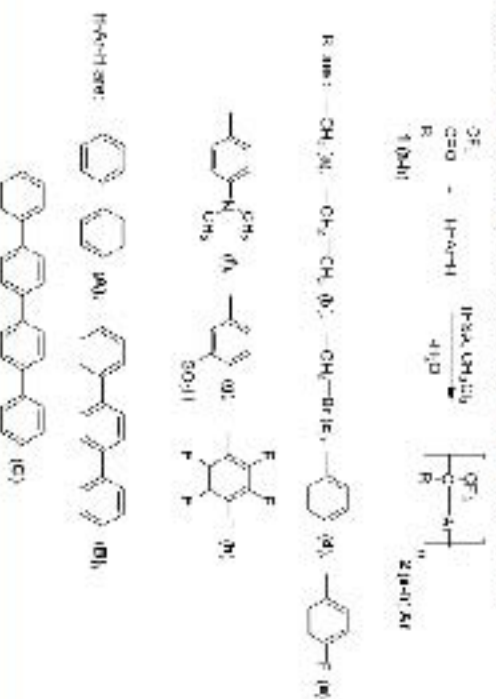








Scheme 1. Step Polymerization of Toluene/methyl Ketones with Aromatic Hydrocarbons



superoxide-catalyzed hydroxyalkylation reactions successfully carried out.^{15,16}

It was shown that superoxide-catalyzed condensation reactions of thionocarbonyl ketones gave well substituted aromatic hydrocarbon rich arenes and sometimes chlorinated aromatic hydrocarbons to give alkyl derivatives in good yield.^{15,16} Subsequent to these findings we have recently developed a simple method for direct preparations of *sp* aromatic polymers by step-polymerization of thionobenzene with methoxycarbonyl aromatic hydrocarbons^{17,18} in such an approach it is important that thiono-containing groups (particulary thio methyl groups) essentially become substituents in polymer chains, which will afford new polymer structures and properties. Additionally, in many cases, these reactions are the only route to polymers that are otherwise difficult or impossible to prepare directly.

This straightforward reaction scheme opens up the possibility of synthesizing a large variety of polymers with different structures, and hence diverse physical and chemical properties. The reactions were performed at room temperature in the presence of superoxid thionocarbonylsulfonic acid (CT₃SO₂Li TPA) and in a mixture of THF with methylene chloride.

In the present study we utilized this strategy to access a variety of novel polymers from the condensation of thionomethyl ketones with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons according to Scheme 1.

The effect of the nature of the reaction medium and reaction conditions are highlighted. The structure of the polymers obtained, the reaction mechanism proposed and general properties are reported.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Monomer Selection. Commercially available thionomethyl ketones (1a–1h) were used for the polymerization with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons such as biphenyl, 1-terphenyl, and p-quinaterphenyl. These monomers are of particular interest for these reactions because: (i) they are readily cheap commercial products, (ii) direct involvement of multiring aromatic hydrocarbons in polymer synthesis via an electrophilic substitution reaction presents a new and very promising challenge for Fiedel–Crafts polymer, and (iii) incorporation of phenylene fragments in the polymers increases

their glass transition temperatures, chemical inertness and thermal stability. More importantly, superoxid-catalyzed condensations of thionomethyl ketones with aromatic hydrocarbons are the only way to obtain *sp*-aromatic polymers without heteroatoms in the main chain which are otherwise very difficult or impossible to prepare. Besides, this route opens up a number of opportunities for the design of *sp* copolymers by using thionomethyl ketones with mixtures of aromatic hydrocarbons. The monomer selection demonstrates the scope of the reaction and the possibilities for preparation of new polymers.

2.2. Polymer Synthesis and Characterization. Polymer synthesis were carried out as stoichiometric step polymerization. Very recently, an accelerated of superoxid catalyzed polyhydroxyalkylation in the presence of a small excess of the carbonyl compound (so-called “autooxidative polycondensation” or polymerization with relative heteroatoms) was demonstrated.¹⁹ The polymerization of thionobenzene with 4-(4-chloroxyphenyl)phenone was one of the examples. However, this paper is focused on basic features of stoichiometric polymerizations and the properties of the polymers thus obtained. Nonstoichiometric polymerizations involving thionomethyl ketones are presently under study and will be reported elsewhere.

A common feature of the polymerizations of thionomethyl ketones with multiring aromatic is that reactions proceed as precipitation polymerizations; i.e., the polymer formed precipitates from the initially homogeneous solution. It is generally accepted that premature polymer formation in polycondensation synthesis prevents further macromolecular chain growth reactions. However, it has been found that under certain conditions polymerization reactions can occur in the precipitation, i.e., after phase separation to yield high-molecular-weight polymers.^{20,21} Depending on monomer structures, solvents, and catalysts, the precipitates formed appear in the form of swollen sediment or agglomerate particles or as a defined stable mass (“beaker gel”).

It is worth mentioning that thienyl is generally considered to be a monomer of low reactivity for Fiedel–Crafts polymerizations. Moreover, the fast reaction of thienyl with an electrophilic intermediate (which results in the formation of

Table 1. Polymerization Results for Polymers Based on Trifluoromethylalkyl Ketones and Aromatics

entry	polymer code	TfSA/ketone, mol/mol	monomer concentration, mol/L	reaction time, h	inherent viscosity η_{inh} , dL g ⁻¹	molecular weight, $M_n \times 10^{-4}$, g/mol	molecular weight, $M_w \times 10^{-4}$, g/mol	M_w/M_n
1	2aA	10	0.68	24	gel	—	—	—
2	2aA	8.5	0.68	75	3.57	51.05	107.50	2.1
3	2aA	5.2	0.68	29	2.53	50.65	70.81	1.4
4	2aA	5.7	0.68	74	3.09	40.65	67.39	1.5
5	2aA	4.0	0.68	74	1.70	36.97	57.94	1.6
6	2aB	6.5	0.44	24	na.	—	—	—
7	2a(A+B)	7.3	0.65	74	3.50	37.07	50.77	1.4
8	2bA	4.5	0.75	10	0.68	5.25	6.83	2.1
9	2bB	6.7	0.44	5	1.65	25.45	51.64	2.0
10	2b(A+B)	5.1	0.75	4	0.67	14.74	25.81	1.8
11	2cA	5.5	0.75	27	0.46	1.73	2.50	1.4
12	2cB	6.1	0.45	8	0.80	16.11	25.77	1.6
13	2c(A+B)	6.9	0.65	74	0.47	4.66	19.5	2.9

an electron-withdrawing fluorinated alkyl-group) decreases of nucleophilicity (and reactivity) of the second, nonreacted phenyl group.

The first exploratory reactions of trifluoroacetone (1a) with biphenyl in mixtures of TfSA with methylene chloride gave polymers of moderate molecular weight, and the ¹H NMR revealed the presence of regular units.

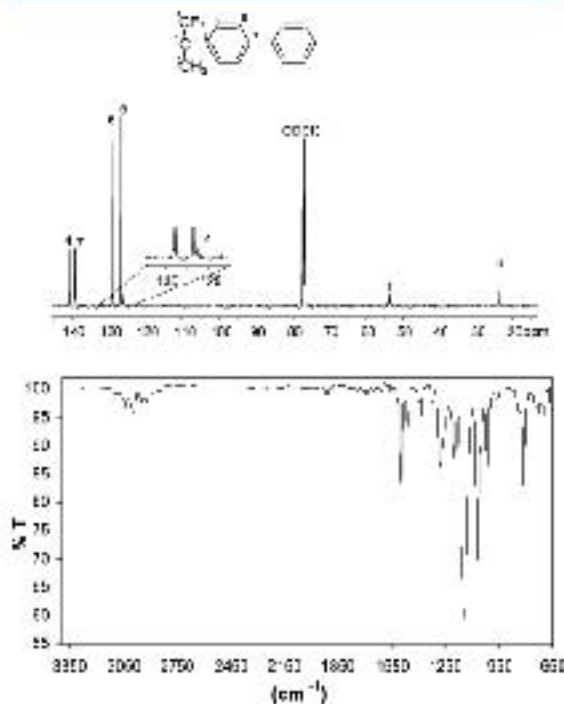
We therefore turned our attention to the optimization of the condensation of trifluoroacetone (1a) with biphenyl to try to obtain high-molecular-weight product. The reaction starts at low temperature (0 °C). A colored emulsion is formed when TfSA catalyst is added to the transparent, colorless solution of 1a and biphenyl in methylene chloride. Thereafter, the reaction temperature is slowly increased and the reaction is continued at room temperature. In the course of polymer synthesis, a coalescence of polymeric droplets produces a voluminous phase of swelling polymer. We have found that both the physical state of the swelling polymer (strongly deca) and polymer viscosity depend on the monomer concentration and proportion of TfSA. The very strong and elastic brown mass formed was shredded, washed thoroughly with methanol and dried overnight in air before reprecipitation from *N*-methylpyrrolidone solution into methanol to get a fibrous material suitable for purification by an extraction with hot methanol and acetone. Maximum viscosity values were obtained for the monomer concentration range 0.50–0.70 mol/L. Another important factor affecting polymer synthesis is the proportion of TfSA. An increase of TfSA relative to 1a up to 6–9 mol/mol leads to an increase in molecular weight. An ultrahigh-molecular-weight polymer has been obtained (Table 1, entry 2). Such synthetic efficiency could be attributable to the high local concentration of functional groups in the “reactive gel” (precipitated polymer) and to the formation of linear chains at the expense of macrocyclization in the polymerizations involving reactive intermediates.²⁹ Further increase in the proportion of TfSA results in cross-linking. Although polymerization of 1a with *p*-terphenyl gave an apparently polymeric but insoluble product, reaction of 1a with a mixture of biphenyl/*p*-terphenyl produced amide-like soluble copolymers.

Similar to trifluoromethyl ketone 1a trifluoromethylalkyl ketones 1b and 1c reacted with biphenyl and *p*-terphenyl to give polymers 2bA, 2bB, 2cA, 2cB and copolymers 2b(A+B) and 2c(A+B). It is worth noting that molecular weights of these

products were generally lower than that of the polymer from trifluoromethyl ketone 1a.

Friedel–Crafts electrophilic aromatic substitution reactions are known to be relatively unselective. Thus, such reactions as alkylation and acylation basically lead to formation of isomer mixtures. It is also difficult to achieve high regioselectivity in acid-catalyzed hydroalkylation. Surprisingly, NMR analyses of the polymers presented in the Table 1 revealed no structural irregularities (Figure 1, 2). All the NMR spectra are well resolved and the resonances anticipated are all evident.

Interestingly, the polydispersity of the polymers based on 1a are rather low for step polymerization products. It is worth mentioning the stability of the bromomethyl group in ketone 1c under reaction conditions. Well-defined polymers 2aA,

Figure 1. ¹³C NMR and IR spectra of polymer 2aA.

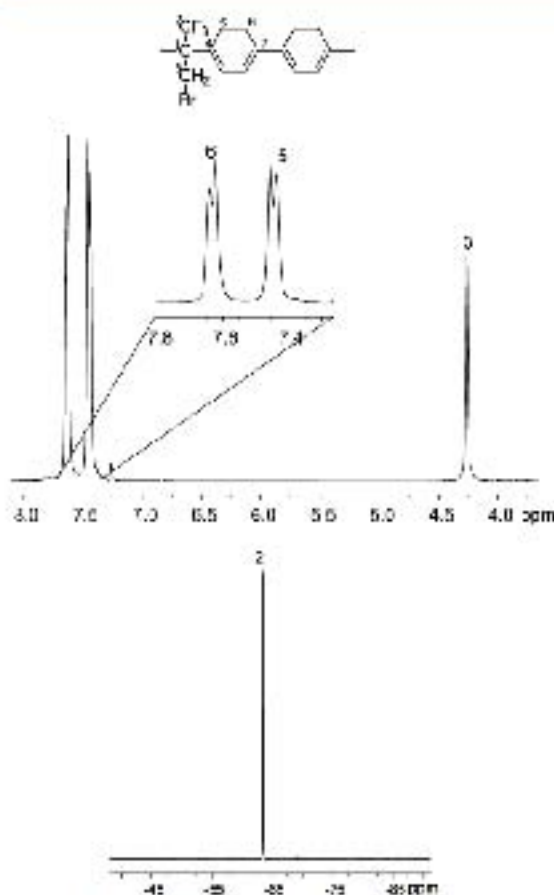


Figure 1. ^1H and ^{19}F NMR spectra of polymer 2cA (solution in CDCl_3).

2aB, and 2c(A+B) bearing bromomethyl functionalities are promising materials for various chemical modifications including controlled cross-linking and polymer grafting by means of the atom transfer radical polymerization methods (ATRP).

The results of polymerizations based on trifluoromethylaryl ketones (1d) are given in Table 2.

As can be seen from the table, trifluoromethylaryl ketones are less reactive than trifluoromethylalkyl ketones and preparation of high-molecular-weight products takes longer times and larger amounts of TFSA. It was reported that the TFSA-catalyzed condensation of 2,2,2,4'-tetrafluoroacetophenone (1h) with benzene is accompanied by the formation of ca. 5% impurity identified as 1,1,1-trifluoro-2,2,2-triphenylethane.²⁴ In contrast, polymerizations of 1h with aromatic hydrocarbons proceed highly selectively to give only *para*-substituted polymers (Figure 3, 4). Reactions involving trifluoromethylaryl ketones bearing 4-(*N,N*-dimethylamino) (1f) and 3-sulfo (1g) groups also gave high-molecular-weight polymers. A polymer based on 1g and *p*-terphenyl swells in methanol whereas the copolymer 2(d-g)B does not. The trifluoromethylaryl ketone 1h had low reactivity and the polymerization of 1h with *p*-terphenyl took almost one month. Yields of the polymers obtained were close to quantitative (92–98%). All polymers obtained were completely soluble in organic solvents.

Because of limited solubility, *p*-quaterphenyl is seldom if ever used for direct Friedel–Crafts polymerizations. To the best of our knowledge, superacid-catalyzed copolymerization of *p*-quaterphenyl and isatin with 4,4'-diphenoxybenzophenone is the only known example.²⁵ Polymerization of trifluoromethyl ketone (1d) with *p*-quaterphenyl gave apparently polymeric but insoluble product in particle form. Thermogravimetric analysis of the particles both in air and in nitrogen atmosphere revealed no significant weight loss below 500 °C which confirms the polymeric nature of the product. It is known that copolymerization is an efficient way to improve solubility of polymers. We therefore turned our attention to the copolymerizations of 1d with a mixture of *p*-quaterphenyl with biphenyl and terphenyl.

Polymerizations of 1d with biphenyl/*p*-quaterphenyl [75/25, 50/50, 25/75] gave two polymers (Table 3, entries 1 and 2) that were soluble in a wide range of solvents including chloroform, methylene dichloride, NMP and *N,N*-dimethylformamide (DMF).

All the polymers from the reactions involving *p*-quaterphenyl were reprecipitated and washed with refluxing methanol and acetone to exclude the presence of unreacted *p*-quaterphenyl. It should be noted that yields of the polymers were quite high (90–95%). The high solubility of the polymers allowed us to perform reliable spectral studies to delineate their structure.

Table 2. Polymerization Results for Polymers Based on on Trifluoromethylaryl Ketones and Aromatics

entry	polymer code	TFSA/ketone, mol/mol	monomer concentration, mol/L	reaction time, h	inherent viscosity η_{inh} , dl g $^{-1}$	molecular weight, $M_n \times 10^{-3}$ g/mol	molecular weight, $M_w \times 10^{-3}$ g/mol	M_w/M_n
1	2dA	8.7	0.04	74	0.28	1.05	2.18	2.0
2	2dA	8.7	0.09	48	0.55	1.35	3.53	1.8
3	2dA	8.7	0.04	72	0.47	3.17	5.66	1.7
4	2dA	9.7	0.04	96	0.58	3.04	4.75	1.4
5	2dB	6.3	0.45	74	0.59	10.47	13.27	1.3
6	2dB	6.5	0.32	46	1.10	15.26	20.70	1.4
7	2c(A+B)	10.7	0.67	48	0.50	5.12	10.70	1.7
8	2cA	10.5	0.50	48	0.69	2.41	5.08	2.1
9	2cB	6.8	0.47	48	1.71	5.46	17.16	1.9
10	2c(A+B)	10.2	0.67	72	0.46	3.95	6.96	1.7
11	2dC	11.1	0.54	74 d	0.56	23.78	29.61	1.3
12	2d(A+B)	11.1	0.55	24 d	0.47	6.25	24.00	3.7
13	2fA	14.9	0.05	79	0.36	1.10	3.14	2.9
14	2f(d-g)B	9.9	0.56	9	0.37	—	—	—

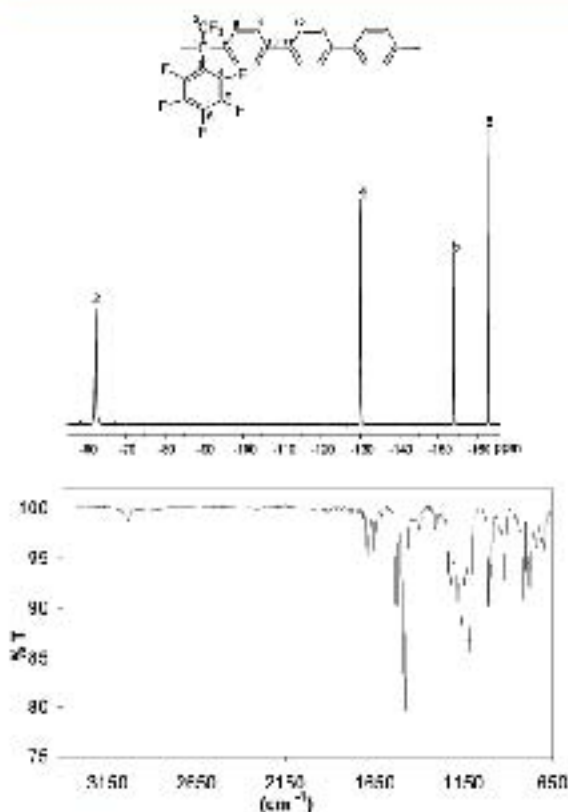


Figure 3. ^{19}F NMR and IR spectra of polymer 2aB.

The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra (Figure 5) clearly indicate resonances of biphenyl and *p*-quaterphenyl fragments adjacent to trifluoromethylketone moiety. Pattern of signals centered at 139.90 point to the presence of the triads characteristic for a random copolymer. Surprisingly, polymerizations of 1d with *p*-terphenyl/*p*-quaterphenyl proceed similarly to the polymerizations of 1d with biphenyl/*p*-quaterphenyl. Despite generally limited solubility of the polymers with *p*-terphenyl moieties in the main chain, two copolymers of 1d with *p*-terphenyl/*p*-quaterphenyl (Table 3, entries 4 and 5) were completely soluble. NMR studies have shown the existence of high regioselectivity in polymer-forming reactions that lead to polymers with para-substitution in the aromatic fragments (Figure 6). The experimental results thus demonstrate a high efficiency of the polymerizations of trifluoromethylketones with aromatic hydrocarbons.

A novel series of linear, high-molecular-weight polymers and copolymers was synthesized by one-pot, metal-free superacid-catalyzed step polymerizations.

To gain further insights into the polymerization mechanism we have estimated the free Gibbs activation energies for the rate-limiting steps of representative hydroxyalkylation reactions. To obtain a complete picture, the extreme cases of ketones possessing only donor (acetone, 6II) and only acceptor groups (hexafluoroacetone, HFA) have been taken as model compounds for the calculations.

2.3. Mechanistic Aspects. Acid-catalyzed reactions between carbonyl compounds and aromatic hydrocarbons (hydroxyalkylation) proceed as electrophilic aromatic sub-

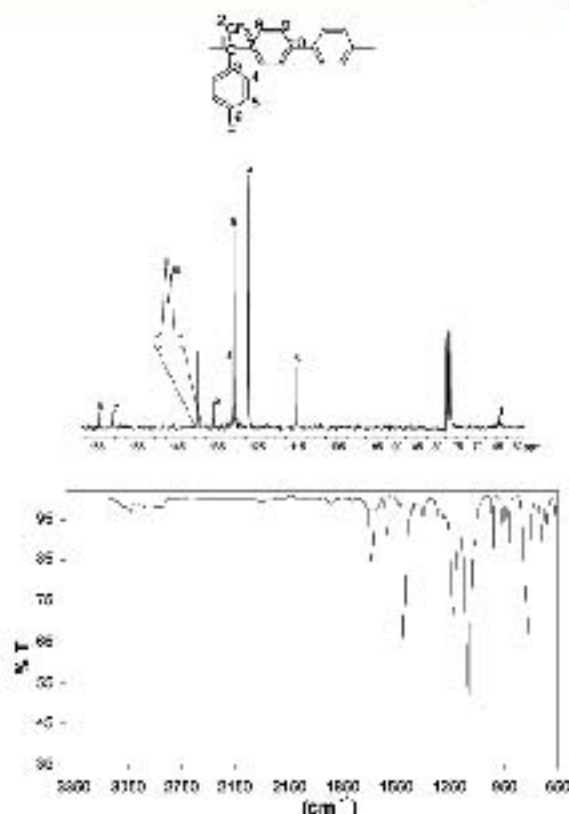


Figure 4. ^{13}C NMR and IR spectra of polymer 2aA.

Table 3. Polymerization Results for Polymers Containing Quaterphenyl

entry	polymer code	TFSA/ ketone, mol/mol	monomer concentration, mol/L	reaction time, h	inherent viscosity, η_{inh} dL g^{-1}
1	2d(0.75A (0.75 C))	11.5	0.25	24	0.74
2	2d(0.50A (0.50 C))	6.5	0.42	24	1.13
3	3d(0.75A (0.75 C))	6.5	0.17	31	nc
4	2d(0.75B (0.75 C))	11.5	0.25	8	3.01
5	2d(0.50B (0.50 C))	11.5	0.25	24	1.27
6	2d(0.25B (0.75 C))	11.5	0.25	24	nc

stitutions. The process can be catalyzed by protic or Lewis acids. Depending on the monomer structures and reaction conditions, an alcohol, a diene-compound or a mixture of these can be obtained. According to recent studies,²⁸ the reaction mechanism of the superacid-catalyzed hydroxyalkylation can be postulated as shown in Scheme 2.

The computational model used for the reaction mechanism calculations is described as follows.

A flexible cluster continuum solvation model has been used for the solvent modeling, where the inner solvation sphere contains explicit solvent molecules whereas the outer sphere is modeled using SMD modification of polarizable continuum

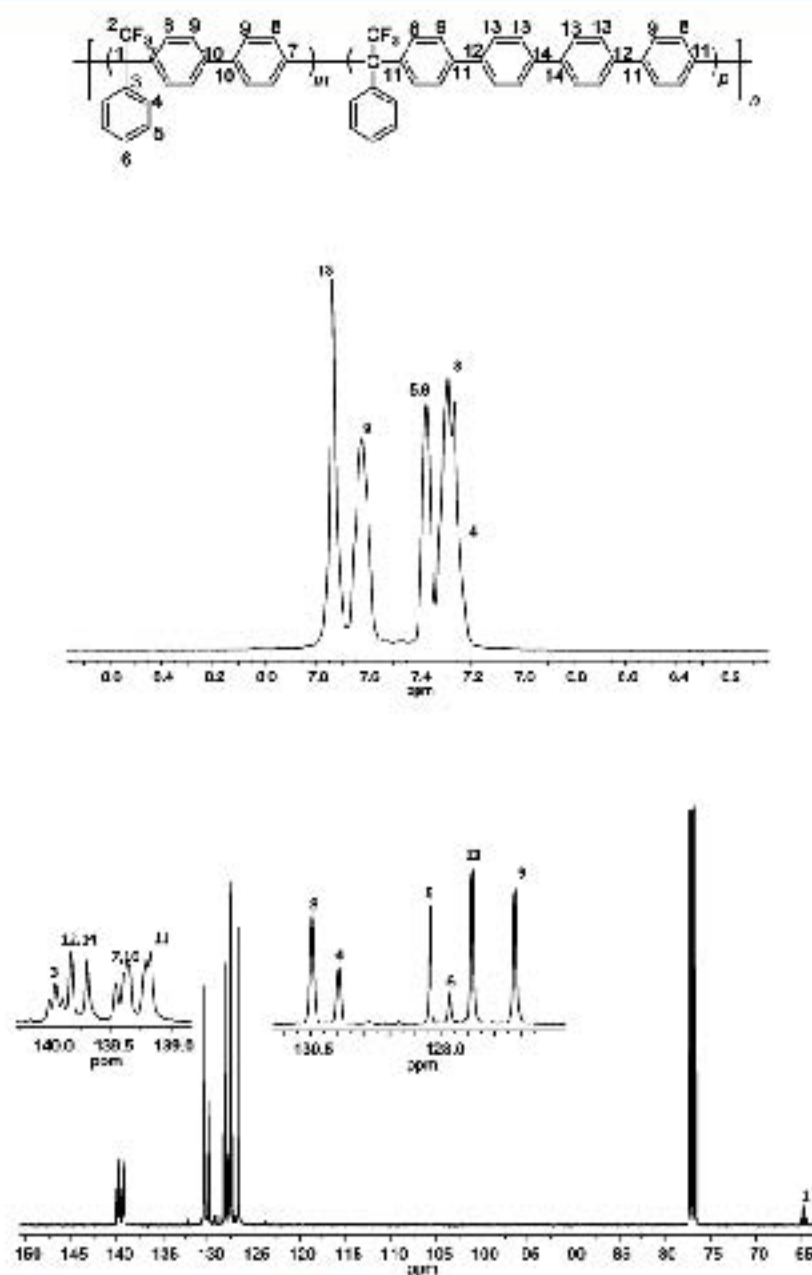


Figure 5. ^1H and ^{13}C NMR spectra of polymer 2d(0.53A+0.50 C).

model.²⁹ For all calculations, the Gaussian 09 suit of programs has been used.³⁰ The M06-2X functional 6-311+G(d,p) basis set have been used with the calculations. To test the performance of M06-2X/6-311+G(d,p) model we estimated gas phase proton affinities for acetone and trifluoroacetone and compared them with available experimental data.³¹ The calculated and experimentally determined proton affinities were found to be 193.6 and 194.2 kcal/mol respectively, for acetone and 170.0 and 173.0 kcal/mol for trifluoroacetone, respectively. For the inner solvation sphere the number of

explicit molecules was equal to the number of the lone pairs at oxygen atoms; two for ketones and three for carbinols. For the outer solvation sphere SMD continuum model was used as implemented in Gaussian 09 (dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.60 Å were used for TPSA).

All of the geometries were fully optimized without imposing any symmetry restrictions and frequency calculations were run to ensure that a ground state (0 imaginary frequencies) or a transition state (1 imaginary frequency) is found. The

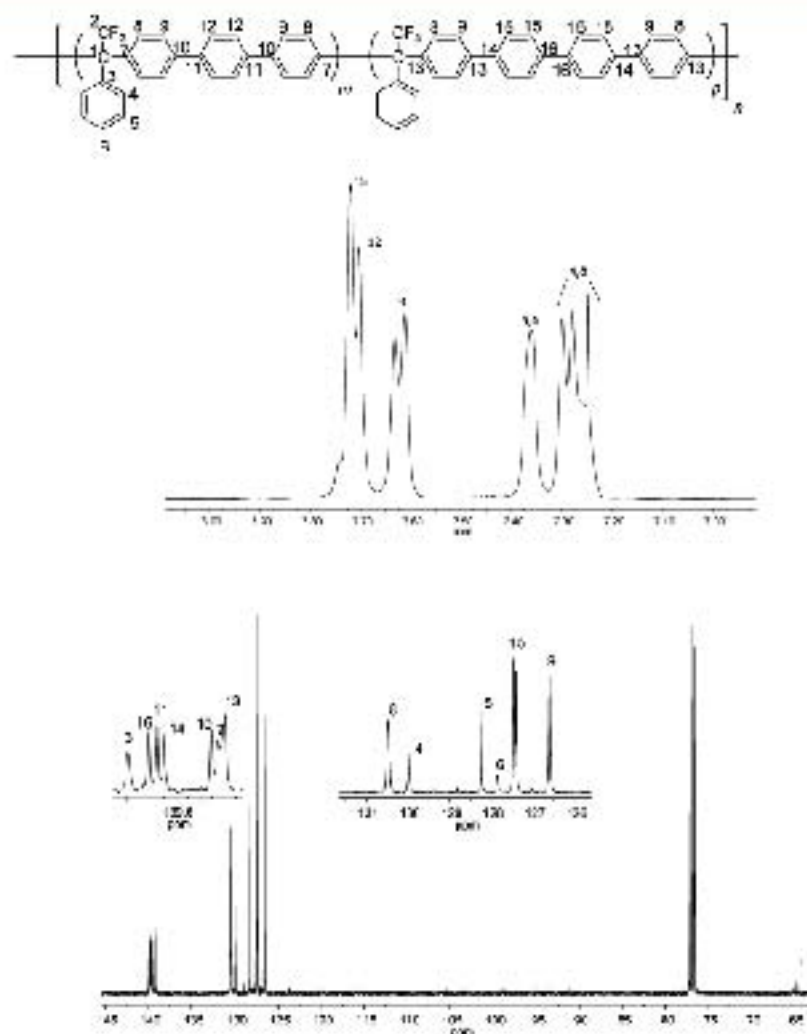
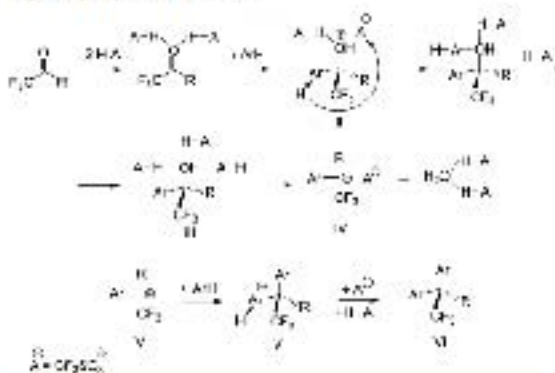


Figure 6. ^1H and ^{13}C NMR spectra of polymer 2d(0.50B+0.50 C).

Scheme 2. Mechanism of Superacid-Catalyzed Hydroxymethylation Reaction



frequency calculations data were used for calculations of the reaction thermochemistry.

The initial reactive intermediate is the solvated ketone (I) that forms when the ketone dissolves in TFSA. Calculations using explicit solvation models for inner solvation spheres demonstrated that at least in the case of acetone (6H) and ketone 1a and HFA incomplete protonation of ketone occurs but only strong hydrogen bonds are formed.²⁶ It is noteworthy that protonated trifluoroacetone (1a) was detected experimentally.²⁵ In this case, a very strong "magic acid" ($\text{SbF}_6^- \text{H}_2\text{SO}_4\text{H}^+$) which is 11 orders of magnitude stronger than TFSA was used for the protonation. The reaction of the solvated ketone with aromatic hydrocarbons (Ar-H) produces the σ -complex (II) where one proton is totally transferred to the carbonyl oxygen while the second one forms a hydrogen bond. After aromatization of intermediate II carbocation III is formed. The inner solvation sphere of carbocation III involves 3 explicit acid molecules. The dissociation of the C–O bond of III produces a water molecule and carbocation IV, which reacts with a second aromatic molecule to produce diarylmethane derivative (VI).

It is common knowledge that the reactivity of electrophilic species can be quantified using electrophilicity which is defined as a kinetic quantity. The more electrophilic the species are, the faster they react. Therefore, in this particular case the electrophilicity and the reactivity are synonymous. It is noteworthy that there is no correlation whatsoever between total electron density at a site (charge) and the corresponding electrophilicity since the aromatic electrophilic substitution consists of the reaction between soft acids and soft bases which are known to show orbital but not charge control. Thus, it has been demonstrated that there is good correlation between the LUMO of a carbonyl component and the reactivity (activation energy) of hydroxyalkylation.¹²

The reactivity of monomers studied in polyhydroxyalkylation reactions depends notably on their nature. Thus, the reactivity decreases in the order 6H, 1a, 1d, 1h, and HFA. Actually HFA does not react at all. In the case of the first three monomers, there is a correlation between the energy of LUMO and their reactivity. 1h and HFA monomers, however, do not follow this trend. Organic chemistry textbooks state that the rate limiting step for the hydroxyalkylation reaction is the formation of the σ complex (II).⁴¹ However, the calculation demonstrated that this is the case only for "conventional" carbonyl compounds.²³

When very strong and multiple electron-withdrawing groups are attached directly to the carbonyl group, the cleavage of the C–O bond in carbinal (III) becomes the rate-determining step. (For the first time D. Kumpf observed this effect in the superacid-promoted reaction of 1-(trifluoroacetyl)pyridine with benzene.²⁵) Thus, the corresponding calculated activation energies of two steps for the reaction of ketones 6H, 1a, 1d, 1h, and HFA with benzene are shown in Table 4.

Table 4. Free Gibbs Activation Energies of σ -Complex Formation (G_{11}) and C–O Bond Cleavage (G_{12}) for the Reaction of Selected Carbonyl Components with Benzene in TFSA (kcal/mol)

monomer	G_{11}	G_{12}
acetone (6H)	27.2	3.9
1d	25.1	13.9
1a	22.7	15.4
1h	22.8	23.3
HFA	19.7	27.0

On the one hand, electron-withdrawing groups reduce the free Gibbs activation energy of the σ -complex (II) formation due to increasing of the electrophilicity of carbonyl carbon. On the other hand, the electron-withdrawing group reduces the stability of the carbocation formed upon C–O bond cleavage, which increases the free Gibbs activation energy of this step. Therefore, the reactivity of the carbonyl component can be rationalized in terms of those two steps. When the carbonyl component has no electron-withdrawing groups, the rate-determining step is the σ -complex formation and the introduction of electron-withdrawing groups increases the reactivity of carbonyl molecule. When the rate-determining step is the C–O bond cleavage, additional electron-withdrawing substituents at the carbonyl group increases the activation energy and therefore reduces the reactivity of the carbonyl component. This behavior is illustrated in Figure 7.

Thus, in extreme cases of the comparatively unreactive monomers 6H and HFA, their low reactivity is related to high G_{11} and high G_{12} , respectively. Therefore, the introduction of

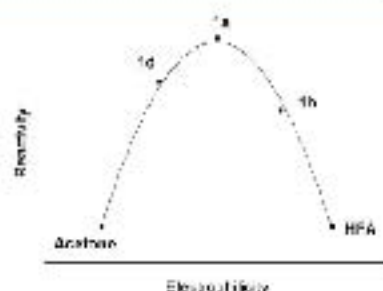


Figure 7. Relative reactivities of carbonyl compounds in the reaction of TFSA-catalyzed hydroxyalkylation.

electron-withdrawing substituents in ketones increases their reactivity in the reaction of polyhydroxyalkylation only to a certain extent. When G_{11} and G_{12} become equal, further increase of carbonyl-group electrophilicity reduces the monomer reactivity. This finding allows for tuning of the reactivity of the carbonyl component in hydroxyalkylation reactions by changing the electron-withdrawing ability of substituents adjacent or relatively close to a carbocation center.

2.4. Polymer Properties. The polymers obtained after being isolated from the reaction medium, washed, and dried have the appearance of white fiber-like fibrous powders with a λ_{max} value of 254.8 nm in methylene chloride solutions, and no absorption occurs above 340 nm. The qualitative solubility properties of the polymers are reported in Table 5. As can be seen from Table 5, the majority of the polymers obtained possess good solubility in chlorinated and aprotic solvents. Transparent, strong, flexible films could be cast from the polymer solutions. The polymers are insoluble in sulfuric acid, alcohols, and aromatic hydrocarbons.

Some properties of the polymers are presented in Table 6. DSC analyses of the polymers revealed glass transitions temperature ranging from 187 to 330 °C and the absence of heat transitions for polymers 2bB, 2b(A+B), 2cA, 2c(A+B), 2dB, 2eA, 2eB, 2eF and 2h(A+B) up to 400 °C. The wide angle X-ray diffraction (WAXD) patterns of the polymers show amorphous halos.

The polymers obtained also possess high thermostability. No significant weight loss below 480 °C (air) was observed for fully aromatic 3F polymers. The amount of carbonized residue (char yield) of these polymers depends on the chemical composition of the polymers. It is in the range of 70–75% for fully aromatic 3F polymers. Decomposition temperatures of polymer 2aA were surprisingly high: 528 and 492 °C in nitrogen and air, respectively (Figure 8).

Intrigued by these results we decided to estimate the energy of dissociation of weakest chemical bonds for polymer model compounds (Figure 9). It is well-known that the energies of C–C bonds decrease in the following order sp^2-sp^2 , sp^2-sp^3 and sp^3-sp^3 . Therefore, the gas phase bond dissociation energies of C–C bonds formed by sp^3 carbon atoms have been estimated. All calculations were carried out using the Gaussian 09 suit of programs.⁴² B3LYP functional in combination with 6-311G(d,p) basis set was used for calculations. As seen from the Figure 9, there is a very notable correlation between C–C bond dissociation energy and polymer thermostability. These data suggest that the first step in the thermal decomposition of the polymers involves the cleavage of the corresponding 1–C bond. It is worth noting that Tg and 5% weight loss of polymer

Table 5. Solubility^{a,b} of Polymers

solvent	2aA	2aB	2a(A+B)	2bA	2bB	2b(A+B)	2cA	2cB	2c(A+B)	2dA	2dB	2d(A+B)	2eA	2eB	2e(A+B)	2fA	2fB	2f(A+B)	
CH ₂ Cl ₂	+	±	+	+	±	+		±					±						±
CHCl ₃	+	±	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
CCl ₄	+	±			-														
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF	+	-	±	+	-	-	-	+	+	±	±	±	±	-	-	+	+	+	±
NMP	+	±																	
DMAC	-	-	-	±	-	±	-	±	+	±	±	-	±	+	+	+	+	+	±
DMF/C	+				±														
DMAC/C	+	-			±														
TEP	+	-	+	+	±	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
polydimethylsiloxane	+	-																	

^a +) Soluble, ±) Soluble heating, ±) Soluble on heating and precipitate on cooling, ±) well, ±) well heating, insoluble. ^b Solubility was determined for the polymer concentrations 50 mg/ml.

Table 6. Thermal Properties of the Polymers

sample	T _g (°C)	T _d (cont.°C)		char yield 800 °C (wt %) in N ₂
		N ₂	air	
2aA	298	528	492	37
2a(A+B)	>400	573	519	51
2bA	350	464	470	60
2bB	>400	452	434	65
2b(A+B)	>400	450	423	64
2cA	>400	530	499	55
2cB	376	569	559	60
2c(A+B)	>400	282	273	50
2dA	330	508	501	72
2d(B)	>400	438	495	75
2d(A+B)	364	485	483	71
2eA	>400	479	481	67
2eB	>400	445	487	71
2e(A+B)	387	483	477	70
2fB	>400	435	423	65
2f(A+B)	>400	419	416	61
2f(0.5CA+0.50C)	>400	499	495	60
2f(0.5CB+0.50C)	>400	495	493	62

of repeating structure 4 were reported to be 255 and 515 °C respectively.²⁶ The dissociation energies of the corresponding C–F bond can be rationalized in the following manner:

The weakest bond calculated for compound 6 is due to the formation of stable triyl radical followed by 3 where the bond dissociation produces less stable diphenylmethyl radicals. The stronger C–C bond of 4 is related to the lower stability of the diphenyltrifluoromethyl radical compared to the diphenylmethyl one due to the strong electron-withdrawing character of the trifluoromethyl group. The strongest C–C bond is estimated for 5. In this case formation of unstable diphenyltrifluoromethyl and methyl radicals favors the bond stability. It is worth mentioning that prediction of thermostability based on bond dissociation energy can be applied only to the case of purely thermal and not to oxidative decomposition.

The dielectric constants and surface properties for some polymers are presented in Table 7.

It is well-known that the presence of small amounts of water in polymers both increases ϵ and causes other problems. The highly hydrophobic nature of these new 2F polymers ensures that the dielectric constants will not be significantly influenced

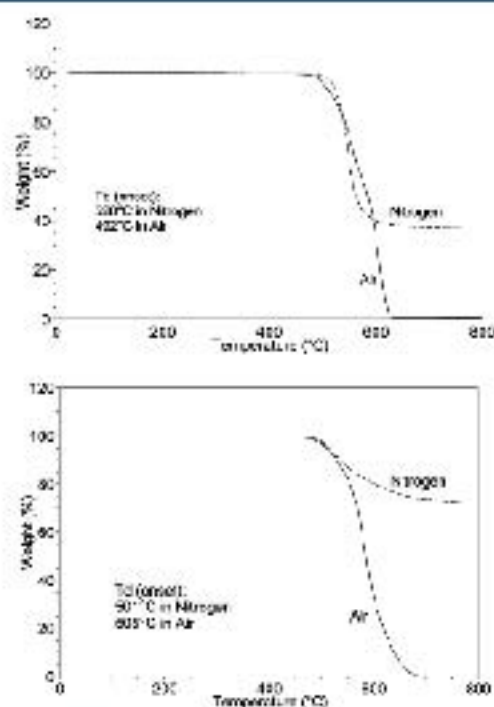


Figure 8. TGA thermograms of polymer 2aA (top) and 2dA (bottom).

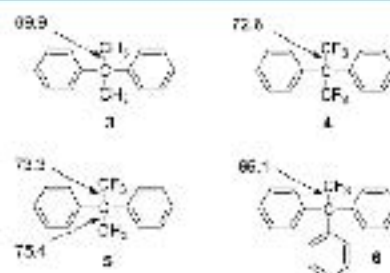


Figure 9. Selected bond dissociation energies calculated at B3LYP/6-31(G(d,p)) level of theory (kcal/mol).

Table 7. Hydroxy-*C*-containing Units as Angle and Surfaceal Tension of Polymers 2aA, 2LA, 2LA(A), E) and 2HB

polymer code	hydroxyl content ϵ ($\mu\text{mol/g}$)	surface energy γ (mJ/m ²)	equivalent weight γ (mJ/m ²)
2LA	3.08	53	153
2EA	3.13	94	294
2LA(A)	2.79	94	102
2HB	2.02	93	202

by humidity. On the whole, these fluoropolymer demonstrate good processability combined with high thermal stability and excellent chemical inertness while containing pendant functional groups.

3. CONCLUSIONS

A novel series of linear, high-molecular-weight polymers and copolymers were synthesized by one-pot, methylene chloride-catalyzed reaction of trifluoroethylalyl (1a–1c) and trifluoroethylstyryl (1d–1h) ketones with linear, non-aromatic, malining aromatic hydrocarbons biphenyl (A), *p*-terphenyl (B), and *p*-quaterphenyl (C). Aromatic fluoropolymers were obtained by both polymerization of trifluoroethyl ketones with a mixture of aromatic hydrocarbons and polymerization of aromatic hydrocarbons with a mixture of trifluoroethyl ketones. Polymerizations of trifluoroethyl ketones (1a, 1b–1h) bearing functional groups gave polymers with reactive lateral groups, such as bromomethyl, 4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl, 3-*tert*-butylphenyl and pentadecylphenyl. It seemed plausible that trifluoroethyl ketones would also react with variety of aromatic hydrocarbons capable of the formation of disubstituted derivatives in the Friedel–Crafts reactions. The polymerizations performed at room temperature in the Brønsted superacid CF₃SO₃H and in a mixture of TFAA with acetylene chloride or TFA (mixture of bromomethyl, pentadecylphenyl and 3-sulfobutyl) groups demonstrate wide applicability and facile simple reaction conditions, readily available starting materials and reagents, and generation of an inexpensive byproduct (water).

The polymers obtained were soluble in most common organic solvents, melt-able transparent, colorless films could be cast from the solutions. ¹H and ¹³C NMR analyses of the polymers synthesized revealed high regioselectivity of the polymerizations yielding linear structures with para-substitution in the phenylene fragments of the main chains.

The polymerizations of trifluoroethylalyl ketones with aromatic hydrocarbons afford polymers with molecular weights (M_n) up to 1 000 000, while the molecular weights of the polymers based on trifluoroethylstyryl ketones and aromatic ranged from 30 000 to 300 000 *g/mol*. The polydispersity of the polymers is generally well below 2.

Complementary theoretical and experimental studies of supramolecular polymerization of trifluoroethyl ketones with aromatic hydrocarbons revealed that electron-withdrawing substituents at the carbonyl initially increases the carbonyl reactivity by reducing the activation energy of a complex formation, the rate-limiting step of the hydroxyalkylation reaction. On the other hand, the electron-releasing effect decreases the reactivity, which thereby increases both the activation and reaction energies of its formation. This dual effect of electron-receptor substituents leads to a maximum in the reactivity profile of the carbonyl component when one trifluoroethyl group activates the carbonyl group toward the

hydroxyalkylation reaction, whereas two electron receptor groups inhibit it. Therefore, the highest reactivity of the carbonyl component is achieved when only one strong acceptor group is present in the molecule.

There are two principal factors governing reaction of superacid-catalyzed hydroxyalkylation of trifluoroethyl ketones with aromatic hydrocarbons, which should be taken into account for the design of new polymerizations to gain ready access to macromolecular architectures with desired properties. These new fluoropolymers obtained demonstrate good processability, excellent chemical inertness and thermal stability. The combination of these properties is of great interest for potential use of the polymers in the area of membrane separation processes, microelectronics, and high-performance, functional-polymer-based materials.

The results obtained can also be considered to be the basis for the design of nontrifluoroalkene ring polymerizations that can afford high-molecular-weight polymers in shorter reaction times. The efficient reactions of trifluoroethylalyl and trifluoroethylstyryl ketones with macromonomers and oligomers bearing terminal aromatic hydrocarbons can be also used as a coupling step in the formation of various polymeric hybrids (polybenzyl, polybutenyl, polyalkenyl, etc.).

4. EXPERIMENTAL PART

4.1. Characterization. NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 Spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ¹H and ¹³C, respectively. Chloroform-*d* (CDCl₃) and dimethyl sulfoxide-*d*₆ were used as solvents. Infrared (IR) spectra were measured on a Nicolet FTIR-670 spectrometer. The inherent viscosities of 0.5% polymer solutions in benzole-*p*-pyridone (NMP) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC–MALLS) according to the published method.²⁵

The thermogravimetric analysis (TGA) were carried out in air and under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min on a DuPont 951 furnace where no analysis. The T_g was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measured at 10 °C/min on DuPont 910.

4.2. Materials. All starting reagents were obtained from Aldrich. Biphenyl, *p*-terphenyl, and *p*-quaterphenyl were used as received. Methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,1-trifluoro-2-butene, and acetylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,1-trifluoro-2-butene, and acetylene chloride were distilled prior to use.

4.3. Polymer Synthesis. Polymer syntheses were carried at room temperature conditions. In a typical synthesis of polymer 2aA, a 20 mL three-necked flask equipped with a mechanical stirrer was charged with trifluoroethyl ketone (0.504 g, 4.038 mmol), styryl (0.696 g, 4.503 mmol), and dichloroethane (2.5 mL). The solution was cooled to 5 °C. TFAA (0.2 mL) was added to one portion to the solution, and the reaction mixture was stirred for 30 min. The temperature was then raised at 20 °C over 1 h, and the reaction mixture was stirred at 15 °C temperature for 25 h. The resulting dark brown, gel-like mass was then dried and removed slowly with methanol. The precipitate which still was allowed, washed with hot methanol and dried in air overnight and at 100 °C under vacuum. The resulting pure white fibers polymer 2aA (0.971 g, 87.8% yield) had an inherent viscosity of 2.57 dl/g when a 0.2% polymer solution in NMP was measured at 25 °C in an Ubbelohde viscometer.

Copolymer 2d(A+B). A mixture of trifluoroethyl (1a) (0.754g, 5.532 mmol), biphenyl and *p*-terphenyl (0.816 g, 3.270 mmol) and 0.252 g 3.265 mmol, respectively, methylene chloride (5.2 mL) and TFAA (0.2 mL) was stirred at room temperature for 24 h and then poured in a methanol. The white fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.738g (91.9%) of white fiber-like polymer was obtained. The inherent viscosity (η_{inh}) was 2.58 dl/g [KMP].

Polymer 2bA. TFSA (2.0 mL) was added to a mixture of 1,1,1-trifluoro-2-butanol (1b) (0.792 g, 6.28 mmol), biphenyl (0.969 g, 6.28 mmol) and dichloromethane (5.3 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 h and then poured into methanol. The resulting pure white fibrous polymer (1.582 g, 99%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.48 dL/g.

Polymer 2bB. 1,1-Trifluoro-2-butanol (1b) (0.206 g, 1.61 mmol), *p*-terphenyl (0.371 g, 1.61 mmol), dichloromethane (2.8 mL) and TFSA (1.2 mL) were stirred at room temperature for 5 h and then poured into methanol. White fibrous polymer 2bB (0.335 g, 98%) with an inherent viscosity (η_{inh}) of 1.65 dL/g was obtained.

Copolymer 2b(A+B) was obtained by analogous procedure. 1,1-Trifluoro-2-butanol (0.213 g, 1.69 mmol), biphenyl and *p*-terphenyl (0.130 g, 0.84 mmol and 0.195 g, 0.84 mmol, respectively), dichloromethane (1.6 mL) and TFSA acid (0.8 mL) were stirred at room temperature for 4 h and then poured into methanol. The resulting pure white fibrous polymer (0.492 g, 97%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.67 dL/g.

Polymer 2cA. 1-Fluoro-3,3,3-trifluoro-2-propanol (1c) (0.739 g, 3.90 mmol), biphenyl (0.597 g, 3.90 mmol), dichloromethane (3.1 mL) and TFSA (1.9 mL) were stirred at room temperature for 30 h and then poured into methanol. White fibrous polymer (1.139 g, 90%) and an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.16 dL/g.

Polymer 2cB. 1-Fluoro-3,3,3-trifluoro-2-propanol (1c) (0.32 g, 6.88 mmol), *p*-terphenyl (1.587 g, 6.88 mmol), dichloromethane (11.5 mL) and TFSA (3.8 mL) were stirred at room temperature for 8 h and then poured into methanol. The resulting pure white fibrous polymer (2.169 g, 89%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.50 dL/g.

Copolymer 2c(A+B) was obtained by analogous procedure. 1-Fluoro-3,3,3-trifluoro-2-propanol (0.627 g, 3.28 mmol), biphenyl and *p*-terphenyl (0.253 g, 1.61 mmol and 0.378 g, 1.61 mmol, respectively) were dissolved in dichloromethane (3.0 mL), TFSA (2.0 mL) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. After precipitation, washing and drying the resulting pure white fibrous polymer (1.079 g, 90%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.62 dL/g.

Polymer 2dA. 2,2,2-Trifluoroacetophenone (1d) (5.41 g, 35.45 mmol), biphenyl (7.0 g, 45.45 mmol), dichloromethane (53.7 mL) and TFSA (4.3 mL) were stirred at room temperature for 95 h. The resulting green, two-phase system was then poured slowly into methanol. The precipitated, pale white solid was filtered off, extracted with refluxing methanol and dried at 100 °C under vacuum. After drying, 14.306 g (98%) of white polymer had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.66 dL/g.

Polymer 2dB. 2,2,2-Trifluoroacetophenone (1d) (5.23 g, 31.31 mmol), *p*-terphenyl (7.19 g, 31.34 mmol), dichloromethane (56.9 mL) and TFSA (18.7 mL) were stirred at room temperature for 45 h. The resulting green viscous solution was poured into methanol and the precipitated white powder was filtered off, extracted with refluxing methanol and dried at 80 °C in an oven. The resulting pure white fibrous polymer (11.505 g, 98%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 1.10 dL/g.

Copolymer 2d(A+B) was obtained by analogous procedure. 1,1,1-Trifluoroacetophenone (7.42 g, 42.70 mmol), biphenyl and *p*-terphenyl (3.292 g, 21.35 mmol and 4.917 g, 21.35 mmol, respectively), dichloromethane (32 mL) and TFSA (8 mL) were stirred at room temperature for 48 h and then poured into methanol. The resulting pure white fibrous polymer (11.114 g, 97%) had an inherent viscosity (η_{inh}) of 0.80 dL/g.

Polymer 2d(A+C). TFSA (1 mL) was added to a mixture of 1,1,1-trifluoroacetophenone (0.170 g, 0.970 mmol), biphenyl (0.075 g, 0.487 mmol), *p*-quaterphenyl (0.150 g, 0.489 mmol) and dichloromethane (3 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 20 h and then poured into methanol. After drying a white fiber like polymer (0.255 g, 90%) was obtained. The inherent viscosity (η_{inh}) was 1.43 dL/g.

Polymer 2d(B+C). A mixture of 2,2,2-trifluoroacetophenone (0.171 g, 0.982 mmol), *p*-terphenyl (0.113 g, 0.490 mmol), *p*-quaterphenyl (0.150 g, 0.492), dichloromethane (3 mL) and TFSA (1 mL) was stirred at room temperature for 24 h and precipitated into

methanol. The white fiber formed was washed with hot methanol. After drying, a white fiber like polymer (0.079 g, 98%) was obtained. The inherent viscosity (η_{inh}) was 1.27 dL/g.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: (M.G.Z.) zolotukhin@mim.mam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grant 151842) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 104211). Thanks are due to D. Cabrera, S. Lopez Morales, Dr. M. I. Chavez, C. Cedillo, and M. A. Canseco for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The authors also thank C. Gonzalez Sanchez, J. Morales Rosales, and A. Lopez Vivas for technical help. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is much appreciated.

REFERENCES

- 1) Irimia, M.; Ebbel, J. W.; Cassidy, P. E. *J. Materiol. Sci.: Ser. Macromol. Chem. Phys.* 1996, C36, 119–59.
- 2) Salamone, J. C. *Polymer Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996; Vol. 4.
- 3) Scherer, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Wiley: New York, 1997.
- 4) Reisinger, J. J.; Hilybur, M. A. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 971–1005.
- 5) Houghorn, G.; Cassidy, P. E.; Johns, K.; Davidson, T. *Fil: Fluoropolymers I: Synthesis, Fluoropolymers 2: Preparation*; Hanser Press: New York, 1999.
- 6) Houghorn, G. *Fluoropolymers*; Kluwer Academic: New York, 1999.
- 7) Elbarajjal, S. *Fluoroplastics*; Plastic Design Library; New York, 2002.
- 8) Das, P.; Malli, S. *Fluoropolymers: science, technology, applications*; Ansanchar Prakashan: Madras, India, 2005.
- 9) Anselmi, B.; Barbato, B. *Well-ordered fluoropolymers: synthesis, properties and applications*; Elsevier Science and Technology: Amsterdam, 2001.
- 10) Sauer, B.; Arnold, B. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 33, 644–687.
- 11) Dreyfus, C. J. *Technology of fluoropolymers*, 2nd ed.; CRC Press: New York, 2008.
- 12) Smith, D. W. *Handbook of fluoropolymer science and technology*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2009.
- 13) Malina, G.; Liana, S. B. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 1022–1077.
- 14) Hoffmann, J. F.; Schriesheim, A. *Allylation of Acetylenes with Alkynes and Ketones*. In *Freidel-Crafts and Related Reactions*; Olah, G. A., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1961; Vol. II, pp 397–610.
- 15) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 969–923.
- 16) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superacids and Their Chemistry*; Wiley & Sons: New York, 2008.
- 17) Klumpp, D. A. *ARKIVOC* 2009, 83–80.
- 18) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 211–230.
- 19) Kay, W. D.; Rosser, E. W. *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1146–1149.
- 20) O'Connor, M. L.; Bostak, K. N.; Spratz, A. D.; Guadardo, P. A.; Borrasa, A. M.; Peter, J. W.; Chen, C. V.; Peter, R.; Meron, A. A.; Klumpp, D. A. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 4954–4957.
- 21) Zolotukhin, M. G.; Fomina, S.; Salcedo, R.; Khalilov, I. *Chem. Commun.* 2004, N 8, 1050–1051.
- 22) Diaz, A. M.; Zastolukina, M. G.; Fomina, S.; Sukovko, R.; Manera, D.; Cedillo, C.; Velasco, V. M.; Frisch, D.; Khalilov, A. P. *Makromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 183–187.
- 23) Gonzalez-Gutierrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomina, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. G.; Zolotukhin, E.; Wilks, E. S. *Makromol. Chem.* 2011, 19, 19–202.

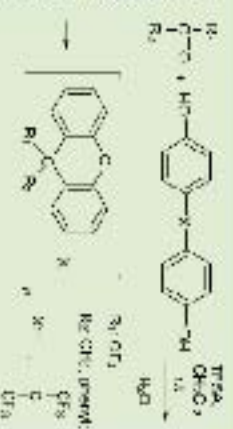
- (241) Zolotarev, M. G.; Doren, M.; Bagger, C.; Wilen, D.; Ghem, N. C. *Polymer* 1996, 36, 3575–3583.
- (25) Zolotarev, M. G.; Kuzel, E. R.; Jula-Calleja, E. L.; Garcia, M. E.; Ferra, M.; Saldon, E. A.; Gilen, R. G. *Polymer* 1997, 38, 1471–1476.
- (26) Lutz, A. R.; Carsten, M. U.; Kuzmar-Garcera, M. T.; Zavalon, M. G.; Perring, S.; Nandoy, S. T.; Kuchler, H. R.; Wills, E. S.; Cadenas, J. *Macromolecules* 2012, 45, 6771–6780.
- (27) Hernandez, G. M. C.; Zolotarev, M. G.; Toranzo, S.; Costillo, G.; Morales, S. L.; Jirokida, M.; Ferra, U.; Saldon, M.; Chavez, M. T.; Contreras, J.; Soto-Torres, A. *Macromolecules* 2010, 43, 6068–6078.
- (28) Jimenez-Castillo, U.; Zolotarev, M. G.; Jarama, L.; Ramirez-Morin, P.; Olvera-Garayzar, L.; Perring, S. J. *Mol. Model* 2013, 19, 793–801.
- (29) Maroney, A. V.; Finner, C. J.; Treiber, D. G. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 6538–6538.
- (30) Fieda, M. J.; Truoka, G. W.; Seelgard, H. E.; Swartz, G. E.; Rosh, M. A.; Coover, J. R.; Meering, J. A.; Jia, Y.; Wong, T.; Enley, K. R.; Bonart, C. J.; Miller, J. M.; Hooger, S. S.; Toranzo, J.; Perring, S.; Maroney, A.; Cass, M.; Saldon, G.; Bagg, N.; Penisson, G. A.; Malinovic, H.; Hada, M.; Elisei, M.; Toyda, K.; Fuchs, P.; Perring, J.; Jirokida, M.; Nandoy, T.; Trivedi, V.; Ferra, U.; Nikol, H.; Kwon, K.-H.; Kim, J. E.; Hwang, H. P.; Cross, J. B.; Jiraden, V.; Adriano, G.; Jarama, L.; Gouppis, K.; Strzemecki, R. F.; Yavuz, G.; Nunez, A. J.; Gama, R.; Romillo, G.; Oshiroki, J. W.; Ayala, E. Y.; Murchland, J.; Voth, C. A.; Saldon, P.; Damschen, J. L.; Zolotarev, V. G.; Daggard, S.; Lucels, A. D.; Stritz, M. C.; Fuchs, O.; Nikol, O. K.; Bahad, A. D.; Raghunathan, E.; Kossman, J. D.; Ohta, J. Y.; Qin, Q.; Nohmi, A. G.; Ciberek, S.; Chodosh, J.; Saldon, E. R.; Liu, G.; Ushakov, A.; Faldut, P.; Kozumeni, I.; Maruta, K. L.; Joo, D. J.; Kishi, T.; Al-Labban, M. A.; Feng, C. Y.; Nandoy, S.; Chakraborty, M.; Gill, P. M. W.; Janssen, R.; Chou, W.; Wong, M. A.; Gerasimov, G.; Nagel, J. A. *ChemSusChem* 2015, 8, 2009.
- (31) Perring, S. J.; Jones, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1998, 27, 413–636.
- (32) Chik, G. A.; Burchberg, A.; Karel, G.; Verho, A. K.; Pichay, G. K. S. *J. Polym. Chem.* 1996, 34, 1931–1938.
- (33) Raman Reda, E.; Zolotarev, M. G.; Perring, S. *Macromolecules* 2001, 34, 6237–6238.
- (34) Saldon, T. W. G. *Handbook of Organic Chemistry*, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- (35) C'Caracas, M. L.; Hochle, K. N.; Tofield, M. L.; Nitschke, P. L.; Rende, J. M.; Zheng, C.; Khoury, O. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3266–3267.
- (36) *Handbook for the 2nd Az. Regel*; K. J. Iversen, H. L.; Steens, V. V. *Macromolecules* 1993, 26, 6418–6424.

Linear, Single-Strand Heteroaromatic Polymers from Supercritical-Catalyzed Step-Growth Polymerization of Ketones with Bisphenols

Lilian I. Ojeda,¹ Mihail G. Zolotarev,^{1b} Oľivia Hernández-Cruz,¹ Sergii Iomine,³ Jorge Cárdenas,¹ Rubén L. Garrino-Ramírez,² and Francisco A. Ruiz-Treuno³¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, U.N. Copacoin, 04510 México D. F., México²Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU Copacoin, 04510 México D. F., México³Instituto de Investigaciones y de Ingenierías y Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Prol. 2580 de la Reforma No. 880, 21219 México D.F., México

Supercritical Information

ABSTRACT: Novel, linear, high-molar-mass single-strand heteroaromatic polymers and copolymers containing 9H-fluorene moieties in the backbone were synthesized by metal-free supercritical-catalyzed sodioacetic acid and cerium(IV)-mediated step-growth polymerizations of carbonyl compounds bearing electron-withdrawing substituents with bisphenols. The electrophilic aromatic substitution reactions of ketones with phenol fragments occur exclusively in ortho-positions to the hydroxy phenyl group and followed by highly efficient cyclization under conditions of hydrofluoroboric acid, then malolysis to give corresponding substituted 9H-fluorene-2,7-diyl polymers. The polymerizations were performed at room temperature in the dissolved supercritical carbon dioxide medium.



Bisphenols are widely used for the preparation of various types of polymers. These commercially available monomers, and the resulting properties of the many polymers that can be produced from them, offer high incentives for polymer theorists to pursue the development of new polymer-forming reactions involving bisphenols. Thus, a new class of nonfluorinated polymers was developed from the nucleophilic addition of bisphenols and aromatic trifluoromethyl ether monomers.¹ As a continuation of this work, new semi-fluorinated aromatic ether polymers containing perfluoroethyl-phenyl and perfluorocyclohexenyl (PFH-CF) endcapping were prepared from the step-growth polycondensation of commercial bisphenols and octafluorocyclopentene (octafluorocyclohexene) in the presence of triethylamine.^{2,3}

Recently, the reactions of trifluoroacetylacryl ketones with carboxylic anhydride and hydroquinone (in the ratio 1 mol of ketone/2 mol of phenol) in the presence of TFSA have been reported.⁴ While the reaction with carboxylic anhydride triphenols without any byproducts, reagent and hydroquinone form substituted 9H-fluorenes in high yield. Therefore, a second plausible that trifluoroacetylacryl ketones would react with bisphenols to form macromolecules.

Polymerization reactions were carried out by reacting 4,4'-biphenol (A) with equimolar quantities of 2,2,2-trifluoroacetylphenone (1) in a mixture of trifluoroacetic anhydride (TFSA) and methylene chloride at room temperature, in a manner similar to supercritical-catalyzed polyhydroxyalkylation.⁵ Various reaction conditions were explored before a successful

polymerization was achieved. The reaction proceeds as a solution step-growth polycondensation. The polymer obtained (A) after being isolated from the reaction medium, washed, and dried has the appearance of white fibers. The polymer is completely soluble in chloroform, DMAc, NMP, DMAc, THF, and pyridine, and flexible transparent films could be cast from the solutions. The polymer had an inherent viscosity η_{inh} of 1.06 dl g⁻¹ in NMP. The high solubility of the polymer allowed us to perform reliable, general studies to determine its structure.

The ¹H NMR spectrum of the polymer presents obvious overlapping of many signals and is therefore unsuitable for structural analysis (Figure 1). However, the ¹³C NMR spectrum is very well resolved and shows clear signals corresponding to the structure 1A (Scheme 1, Figure 2).

It is to be noted that the signals corresponding to carbons C-4a and C-1 are split. It is shown that xanthene units are folded along the connecting line through the oxygen atom and the xanthene carbon atom (1:9) so that the planes of the two benzene rings of the xanthene unit form an angle of 183°. Therefore, the formation of meso-isomers is the reason for the splitting of the signals in the ¹³C NMR spectrum and for observed multiple signals in the ¹H NMR spectrum.

Received: March 6, 2015

Accepted: April 14, 2015

Published: April 15, 2015

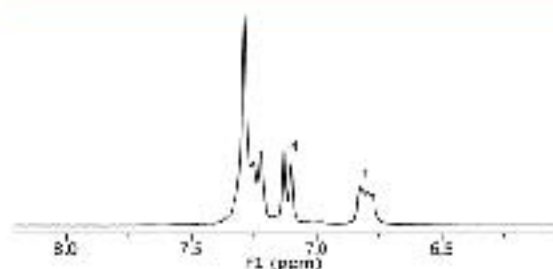


Figure 1. ^1H NMR (400.13 MHz) spectrum of polymer 1A (in CDCl_3).

Scheme 1. Reaction of 2,2,2-Trifluoroacetophenone with 4,4'-Biphenol

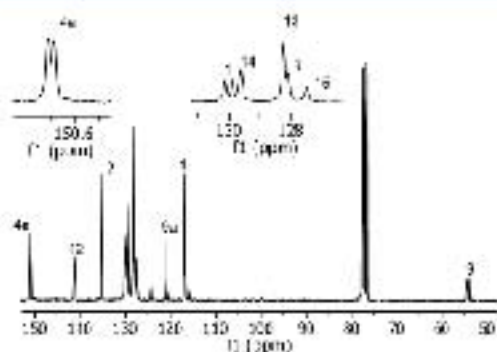
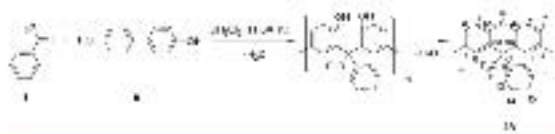


Figure 2. ^{13}C NMR spectrum of polymer 1A (in CDCl_3).

It is often difficult to achieve high regioselectivity in polyalkylation reactions, and more surprising is the fact that the polymer-forming electrophilic aromatic substitution reaction of 2,2,2-trifluoroacetophenone with 4,4'-biphenol involving two steps (the first one is a reaction of the ketone with phenol, and the second one is a reaction of the carbinal formed with phenol) proceeds exclusively in the *ortho*-position to the hydroxyl group.

Remarkably, neither IR spectroscopy (Figure 3) nor NMR spectroscopy nor TGA analysis of the product detected the

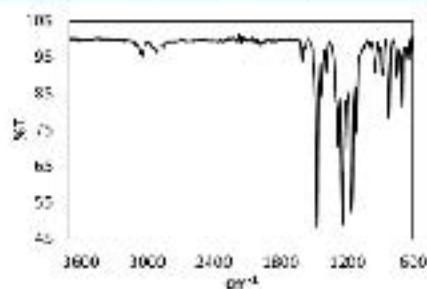


Figure 3. IR spectrum of polymer 1A.

presence of phenolic groups, which points to high efficiency of the cyclodehydration reaction that leads to the formation of 9,9'-anthracene fragments.

The thermal analysis of the polymer revealed a glass transition at 349 $^\circ\text{C}$ and decomposition temperatures in air and N_2 (onset) of 489 and 496 $^\circ\text{C}$, respectively.

We were inspired by this result to polymerize 2,2,2-trifluoroacetophenone with bisphenol AF [(hexafluoroisopropylidene) diphenol]. It is known that because of the presence of the strong electron-withdrawing hexafluoroisopropylidene groups the reactivity of bisphenol AF in electrophilic aromatic substitution reactions is comparatively low.

As expected, we found that the reduced nucleophilicity of the aromatic nuclei of bisphenol AF required longer reaction times for complete conversion and produced polymer 1B with viscosity η_{inh} of 0.34 dL g^{-1} in 7 days. Therefore, we have performed a nonstoichiometric polymerization of 1 with bisphenol AF.

According to the classical theory of sup-growth polymerization the highest molecular weight of a linear polymer is obtained when exactly stoichiometric amounts of the monomer are present. Recently, a strong enhancement of stoichiometrically imbalanced, supracid-catalyzed polyhydroxyalkylation has been demonstrated.⁷ The origin of the "nonstoichiometric" effect is owing to a large difference in reactivity between the initial, relatively unreactive carbonyl compound and the highly reactive intermediate carbinal formed after the first reaction step. As a result, polymers of higher molecular weight are obtained in a shorter time. This is very likely the situation for the polymerizations of 1 with B. Nonstoichiometric polymerization of 1 with B (in a relation of 1.3:1) gave in 24 h a polymer with viscosity η_{inh} of 0.51 dL g^{-1} and $T_g = 240$ $^\circ\text{C}$ (Figure 4, Table 1). The polymer obtained

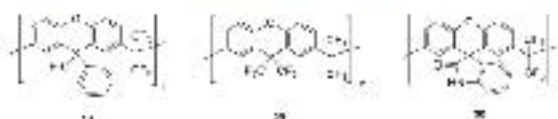


Figure 4. Structures of polymers 1B, 2B, and 3B.

exhibits an exceptional solubility; it is fully soluble in such solvents as acetone, THF, chloroform, methylene chloride, DMAc, and DMF, and elastic transparent films can be formed by casting from the solutions.

Condensations of trifluoroacetone with bisphenol AF proceeded with precipitation of the polymer formed from the reaction medium. There are many polymer syntheses when the polymer-forming reaction continues in the precipitate (precipitation polycondensation).

Unfortunately, in this case the precipitation resulted in low molecular-weight oligomers.

However, we found that addition of nitrobenzene to the mixture of methylene chloride with TBA homogenizes the reaction medium to give in 24 h a polymer (2B) with viscosity η_{inh} of 0.34 dL g^{-1} .

Successful polymerizations involving trifluoromethyl and trifluoroaromethyl ketones imply that other ketones reactive in supracid-catalyzed polyhydroxyalkylation⁷ would react with bisphenols to give polymers. Indeed, polymerization of katin (3) with B yields a polymer (3B) with viscosity η_{inh} of 0.75 dL g^{-1} .

Table 1. Polymer-Forming Reactions

entry	ketone	phenol	condition ^a	polymer ^b	viscosity ^c (η_{inh}) dL g ⁻¹	T _g (DSC) ^d (°C)	T _g (°C) ^e
1	1	A	ST	1A	0.33	337	349
2	1	B	NST	1B ^f	0.51	311	293
3	2	B	NST	2B	0.38	313	315
4	3	B	ST	3B ^f	0.76	300	>400

^aST: stoichiometric polycondensation, NST: nonstoichiometric polycondensation. Conditions: Entry 1: 1A (2.4 mmol), A (2.4 mmol), TFSA (0.5 mL), 5 h; Entry 2: 2A (2.04 mmol), A (2.4 mmol), TFSA (3.6 mL), 24 h; Entry 3: 2B (2.4 mmol), B (2.4 mmol), TFSA (0.5 mL), 24 h; Entry 4: 3B (2.4 mmol), B (2.4 mmol), TFSA (1.0 mL), 15 days. ^bPolymer yield exceeds 85%. ^cNMP, 25 °C. ^dTGA (heating rate 10 °C/min) in nitrogen atmosphere. ^eDSC taken at 10 °C/min (rate under N₂). ^fMolecular weights (M_w , M_n) determined by GPC-MALLS, THF, for the polymers 1B and 3B are 4.69×10^5 , 2.73×10^5 ; 2.72×10^5 , 1.69×10^5 kDa, with a PD of 1.7 and 1.6, respectively.

In summary, we have demonstrated that ketones bearing electron withdrawing substituents adjacent or relatively close to a carbonyl center react with bisphenols to form high-molecular weight linear, single strand heteroaromatic polymers containing azobenzene moieties in the backbone. The stoichiometric and nonstoichiometric polymerizations were performed at room temperature in the Brønsted superacid trifluoromethanesulfonic acid (TFSA) and in a mixture of TFSA with methylene chloride or nitrobenzene. The electrophilic aromatic substitution reactions of ketones with phenol fragments occur exclusively in *ortho*-positions to the hydroxy phenol group, followed by highly efficient cyclodehydration reaction of hydroxy-containing intermediates to give the corresponding unsaturated 2*H*-xanthene-2,7-diyl polymers. These results also suggest that a large variety of new polyazobenzenes may be obtained similarly.

This work expands the scope of both aromatic cation mediated and bisphenol-based polymer chemistries. Besides, the high chemoselectivity of the electrophilic aromatic substitution reaction followed by the cyclodehydration and the possibility of nonstoichiometric polymerization (which does not need strictly stoichiometric amounts of the reagents) offer a new, simple, and efficient coupling method for phenol-terminated oligomers and polymers.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Experimental procedures for all polymers as well as supporting spectra may be found. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: zolotukhin@iim.unam.mx.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from CONACYT Mexico (Grant 151842) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN-105314-3). Thanks are due to D. Cabrera, S. Morder, and Dr. M. L. Chavez for assistance with thermal and spectroscopic analysis. The editorial assistance of Dr. E. S. Wilks is much appreciated.

■ REFERENCES

- (1) Iacono, S. T.; Budy, S. M.; Jin, L.; Smith, D. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 5705.
- (2) Crocchetti, J.; Sharma, B.; Brown, D. K.; Christensen, E.; Land, B. R.; Smith, D. W. *Macromolecules* 2012, 45, 756.
- (3) Sharma, B.; Jin, L.; Budy, S. M.; Pennington, W. T.; Smith, D. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2014, 52, 252.
- (4) Tao, L.; Yang, H.; Jin, L.; Fan, L.; Yang, S. *Synth. Commun.* 2013, 43, 3319.
- (5) Ojeda, L. E.; Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Zolotukhin, M. G.; Pomares, S.; Cardeña, J.; Ruiz Treviño, P. A.; Villes, D.; Bujarín, T. A.; Pothuizen, E. *Macromolecules* 2013, 46, 7245.
- (6) Hillebrand, S.; Burckmann, J.; Kieger, C.; Hanzel, B. W. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 75.
- (7) Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Nieto, D. R.; Pomares, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Barrocas, M. C. G.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* 2011, 44, 194.

Reactions of ketones with aromatics in acid media. The effect of trifluoromethyl groups and the acidity media. A theoretical study

Elkes Jiménez Castillo · Mikhail G. Zolotarekin ·
Tatiana Fomina · Daniel Romero Nieto ·
Ellen Olvera Garza · Serguei Fomine

Received: 27 July 2012 / Accepted: 26 September 2012
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

Abstract The reactions of acetone, 2,2,2-trifluoroacetone and hexafluoroacetone in methanesulfonic (MSA) and triflic acids (TfSA) with benzene have been studied at M06-2X/6-311+G(d,p) level using cluster-continuum model, where the carbonyl group is explicitly solvated by acid molecules. The introduction of a trifluoromethyl group into the ketone structure reduces the activation energy of the tetrahedral intermediates formation due to an increase of the electrophilicity of the carbonyl group and raises the activation and the reaction energies of the C-O bond cleavage in formed carbinol due to the destabilization of the corresponding carboxate. The introduction of the second trifluoromethyl group inhibits the hydroxyalkylation reaction due to a very strong increase of the reaction and activation energies of the C-O bond cleavage which becomes the rate determining step. The most important catalytic effect of TfSA compared to MSA is not the protonation of the ketone carbonyl, but the reduction of the activation and reaction energies of the carbinol C-O bond cleavage due to better protosolvation properties. Even for TfSA no complete proton transfer to carbonyl oxygen has been observed for free ketones. Therefore, the protonation energies

of free ketones cannot be considered as a measure of ketone reactivity in the hydroxyalkylation reaction.

Keywords DF1 · Hydroxyalkylation · Protonation · Superacid · Trifluoromethyl group

Introduction

The reaction of ketones with aromatics in acid media is known as hydroxyalkylation reaction [1, 2]. Depending on the monomer structures and the reaction conditions, an alcohol, a diaryl-compound or a mixture of those can be obtained. Although this reaction is often limited to activated, electron-rich arenes, ketones bearing electron withdrawing groups may react with benzene and even deactivated arenes giving derivatives of tetrasubstituted naphthans in high yield. Thus, Kray and Rosser reported on trifluoromethanesulfonic acid (TfSA) catalyzed condensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone with aromatic substrates affording diaryl derivatives with moderate yield [3].

The concept of supercyclophilic activation proposed by Nobel Prize winner Olah and co-workers to explain the high reactivities of electrophilic species in superacidic media [4], and its application for hydroxyalkylation reactions turned out to be remarkably successful. Numerous hydroxyalkylation reactions have been carried out using superacids, mostly (TfSA) as catalysts or as a reaction medium [5–8]. Non-substituted and substituted trifluoromethyl ketones were found to react smoothly with benzene and substituted arenes in TfSA at room temperature to give diaryl compounds [6]. Klumpp recently reported on unusual chemo-, regio-, and stereoselectivities in TfSA catalyzed reactions of some trifluoroethylketones with aromatics [10]. High efficiency of polymer-forming superacid catalyzed polyhydroxyalkylations

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00894-012-1610-1) contains supplementary material, which is available to authorized users.

U. J. Castillo · M. G. Zolotarekin · L. Fomina · L. O. Garza ·
S. Fomine (✉)
Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad
Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán,
México DF 04510, México
e-mail: fominag@ciqa.unam.mx

D. R. Nieto
University of Trieste,
Via Valerio 10,
34127 Trieste, Italy

involving trifluoromethyl aryl ketones and aromatics have allowed for the variety of new polymers with trifluoromethyl groups and promising gas-separating properties [11–14].

An interesting and new possibility to control the degree of branching of hyperbranched polymers by means of the acidity of the reaction medium in the course of self condensation of 2,2,2-trifluoro-1-(4-(4-phenoxyphenoxy)phenyl) ethanone was demonstrated [15]. An intensive research in the area of superacid catalyzed reactions of trifluoromethyl ketones, new products and opportunities stimulated theoretical studies of these reactions [12, 16–22].

The electron-withdrawing groups enhance the electrophilicity of the carbonyl center, decreasing the HOMO energy of carbonyl component. At the same time the basicity of the carbonyl oxygen is declined and stronger acids are required for the protonation of the carbonyl group. For instance, 2,2,2-trifluoroacetophenone reacts smoothly in $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (triflic acid, TFSa) with biphenyl giving a high molecular weight polymer, however, the reaction does not advance in methanesulfonic acid (MSA) [11]. Similar situation holds for 2,2,2-trifluoroacetone (TFA) [23]. Thus, the calculations have shown that the Gibbs free energies of the protonation of 2,2,2-trifluoroacetophenone and acetophenone in TFSa are of 7.8 and -6.8 kcal/mol, respectively. [15] Hexafluoroacetone (HFA), however, does not react at all with biphenyl even in TFSa [13, 24]. This fact might be explained by the very positive free Gibbs protonation energy of HFA (32.4 kcal/mol) impeding the formation of an active protonated species [16]. The recent experimental proofs of the HFA reactivity [25], however, suggest that a simple picture of the protonated ketone as a reactive species is not totally correct. To clarify this point we decided to carry out a detailed computational study of the reaction energy profiles for the reactions of acetone, TFA and HFA with benzene to reveal the effect of the trifluoromethyl group and the acidity media on the reactivity of ketones in the reaction of hydroxyalkylation using a solvation model with explicit solvent molecules for the inner solvation sphere of the ketone molecule.

Computational details

A flexible cluster-continuum solvation model has been used for the solvent modeling, where the inner solvation sphere contains explicit solvent molecules whereas the outer sphere is modeled using SMD modification of polarizable continuum model [26]. This complex model has been shown to be superior to any continuum model [27]. For all calculations the Gaussian 09 suite of programs has been used [28]. A modified method successfully used for the modeling of hydroxyalkylation reaction in TFSa, MSA and sulfuric acid media has been used for the calculations [23]. Instead of the

originally used PBE0 functional the M06-2X functional has been used with the 6-311+G(d,p) basis set. It has been shown, that the M06-2X functional reproduces much better the thermodynamics and especially the barrier heights compared to PBE0 [29]. The calculation of the aqueous pK_a of acetic at 298.15 K using the M06-2X functional (4.16) is in very good agreement with experiment (4.76) [30]. To test the performance of M06-2X/6-311+G(d,p) model we estimated gas phase proton affinities for acetone and TFA and compared them with available experimental data [31]. The calculated and experimentally determined proton affinities were found to be 193.6 and 194.2 kcal/mol respectively, for acetone and 170.0 and 173.0 kcal/mol for TFA, respectively.

For the inner solvation sphere the number of explicit molecules was equal to the number of the lone pairs at oxygen atoms; two for ketones and three for carbinols. For the outer solvation sphere SMD continuum model was used as implemented in Gaussian 09, (dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.60 Å were used for TFSa) while for MSA the dielectric constant of 70.0 and the solvent radius of 2.34 Å were applied. All the geometries were fully optimized without imposing any symmetry restrictions and frequency calculations were run to insure that a ground state (0 imaginary frequencies) or a transition state (1 imaginary frequency) is found. The frequency calculations data were used for calculations of the reaction thermochemistry.

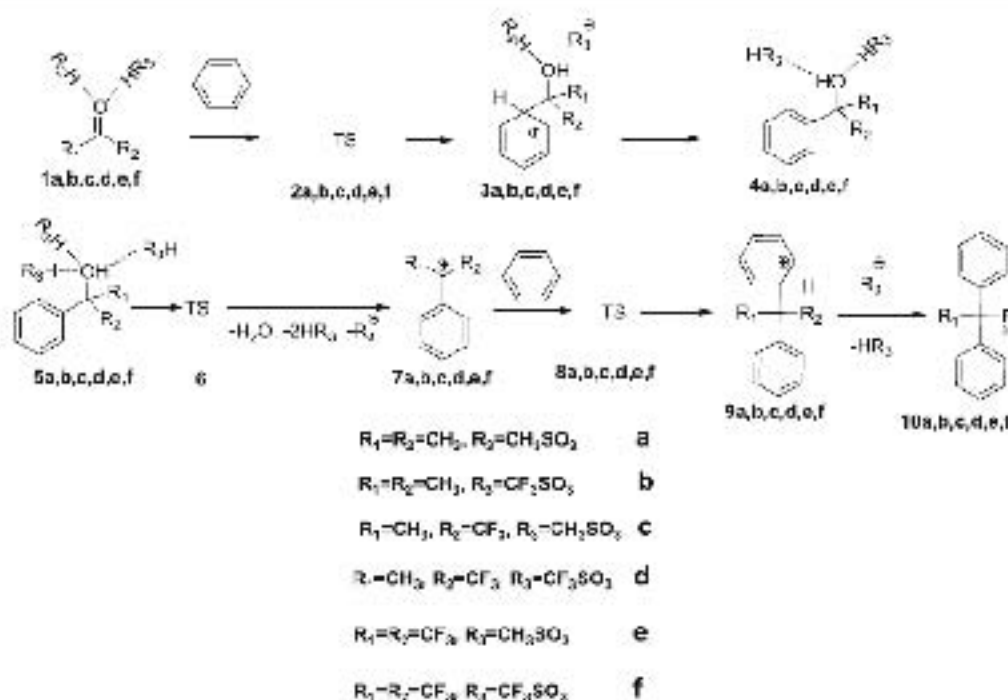
Results and discussion

The schematic representation of the reaction mechanism for the acid mediated hydroxyalkylation reaction between benzene and ketones is shown in Scheme 1. The solvated ketone 1 forms solvated tetrahedral intermediate 3, passing through the transition state 2. This step is considered to be the rate limiting step of the aromatic electrophilic substitution [32]. The tetrahedral intermediate is then aromatized producing solvated carbinol (4 (solvated with two acid molecules) and 5 (three acid molecules)).

The next step is the cleavage of carbinol C–O bond to give carbocation 7. The carbocation 7 reacts with another benzene molecule to generate tetrahedral intermediate 9 through the transition state 8 giving the final product 10 after the aromatization. The standard Gibbs free energies of activation and reaction of each elementary step have been determined to get a deeper insight into the reactivity of selected ketones.

The reaction of acetone with benzene in MSA

Figures 1 and 2 show the optimized geometry of explicitly solvated intermediates 1a–5a. In the case of solvated acetone 1a the distances between the carbonyl group oxygen and



Scheme 1 Elementary steps in the mechanism of the hydroxyalkylation reactions studied

MSA protons (1.625 Å) are equal, suggesting strong hydrogen bond, not a protonation. According to the calculations the complete proton transfer occurs in the transition state 2a, where one proton is transferred to the carbonyl oxygen while the other one forms a strong hydrogen bond with O-H distance of 1.54 Å. Figure 4 shows the free Gibbs energy profile for the reaction of solvated acetone 1a with benzene in MSA. As seen, in this particular case the formation of the first tetrahedral intermediate 3a is the rate limiting step with the free Gibbs activation energy of 36.6 kcal/mol.

The carbonyl oxygen in the tetrahedral intermediate 3a becomes almost diprotonated even in MSA due to the increase of its basicity. Thus, the distances C-H between acid protons and the tetrahedral intermediate oxygen are of 0.99 and 1.41 Å, respectively. The aromatization of 3a produces a carbiniol, represented by two models 4a and 5a, where the oxygen atom is protonated by two or three explicit MSA molecules, respectively. The difference between those two models essentially consists in a slightly larger C-O bond and a significantly larger O-H distance between acid protons and carbiniol oxygen in the case of 5a. Therefore, the explicit solvation of all available lone electron pairs is of importance. The heterolytic cleavage of C-O bond in 5a leads to the buildup of the electron density at oxygen, resulting in stronger proton-solvation of the carbiniol oxygen in the transition state 6a (Fig. 3). The Gibbs free activation energy for the formation of the carbocation 7a is less than half of that

for the formation of 3a. The second substitution requires 22.0 kcal/mol to form the tetrahedral intermediate 9a. After the aromatization the final product 10a is formed with the total free Gibbs reaction energy of -6.5 kcal/mol.

The reaction of acetone with benzene in TFSA

The use of TFSA as a solvent causes remarkable changes in the reaction energy profile compared to MSA, reducing significantly the free Gibbs activation energies of all reaction steps where the solvation of the carbonyl oxygen is involved. On the other hand, the free Gibbs activation energy of the second step remains almost unchanged (Fig. 4). Comparing the geometry of acetone molecule solvated with TFSA (1b) with that solvated with MSA (1a) (Fig. 1) it can be noticed that the distance between the carbonyl oxygen and TFSA protons is much shorter being only of 1.47 Å, which can be considered as a very tight hydrogen bond, not a diprotonation. A similar difference is noted for the transition state 2b where the carbonyl oxygen is protonated and the second proton forms a tight hydrogen bond with O-H distance of 1.52 Å, 0.02 shorter than in that 2a, revealing a better proton-solvation of 2b compared to 2a. Unlike 3a, the tetrahedral intermediate 3b is clearly diprotonated in TFSA with C-H distances of 1.00 Å for two acid protons. The aromatization of 3a produces a carbiniol, represented by two models 4b and 5b, where oxygen is

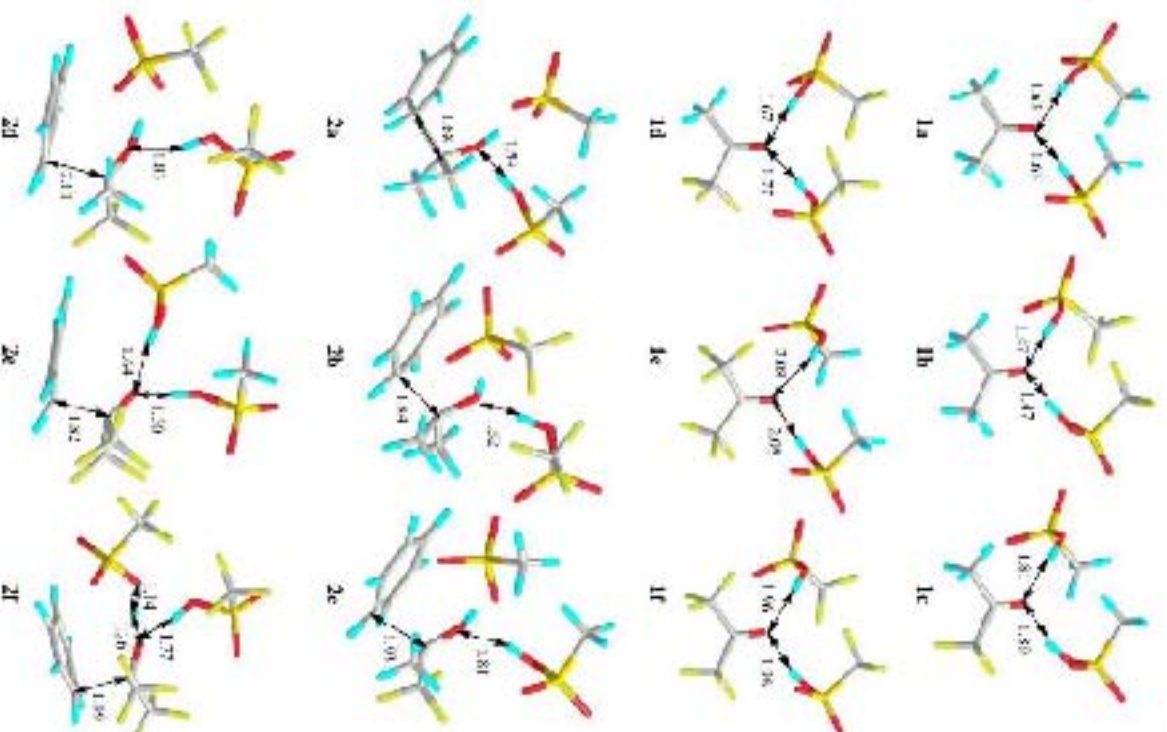


Fig. 1 $W_{05-2328-311-0n(1,0)}$ optimized geometry of optimized structures 1 and 2

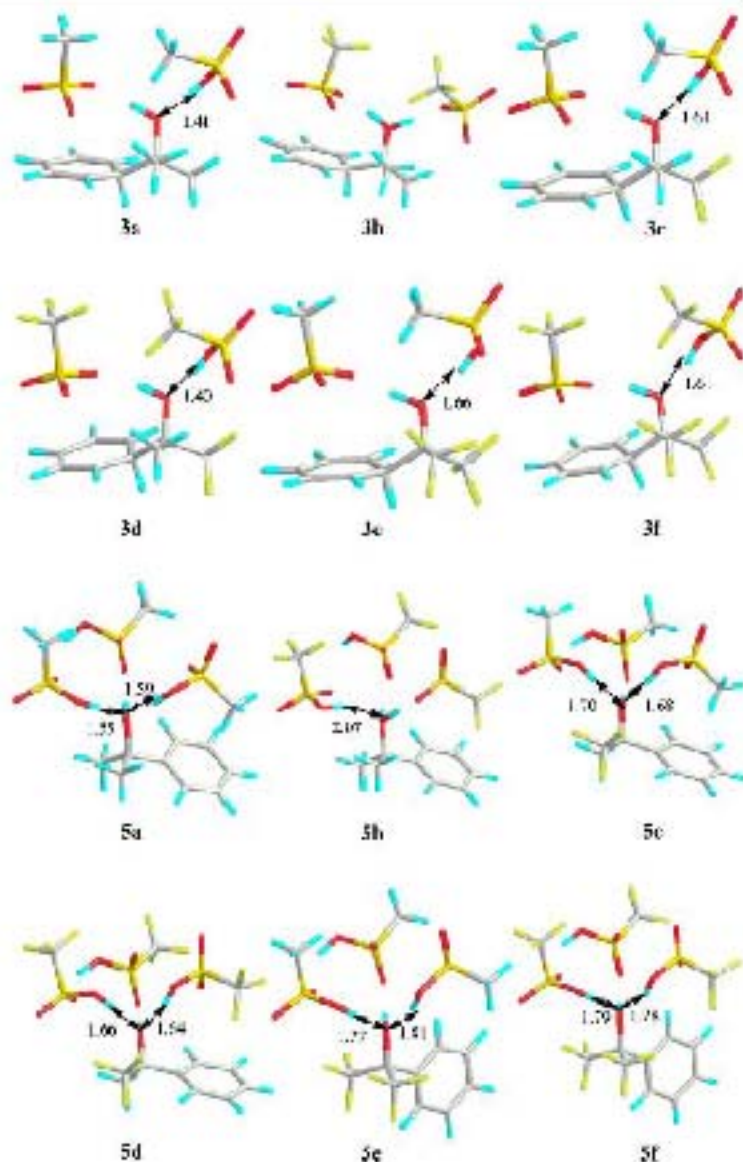
performed by two and three explicit MSA molecules, respectively. When comparing 5a and 5b a remarkable difference can be seen due to better protonation of 5b (Fig. 2). The C–O carbonyl bond is elongated from 1.47 Å for 5a to 1.51 Å for 5b. This results in much lower free Gibbs activation energy of carbocation 7b formation (3.9 vs. 16.6 kcal/mol, Fig. 4). The difference reflects better protonation of carbonyl oxygen in the transition state 6b, where the third proton forms a very tight hydrogen bond (the O–H distance is 1.43 Å against 1.54 for 6a, Fig. 3). The total free Gibbs reaction energy is not affected significantly by the media acidity being only slightly more negative for TMSA,

7.3 kcal/mol. Therefore, the activity of the media affects mostly the reaction kinetics and not the thermodynamics. The most significant difference between the effect of MSA and TMSA on the reaction of acetone with benzene is a drastic decrease of the free Gibbs activation energy of the carbocation 7 formation.

The reaction of 2,2,2-trifluoroacetone with benzene in MSA

As has been shown earlier the introduction of the electron withdrawing groups reduces the activation energy of the carbocationic intermediates formation [12]. This effect can be

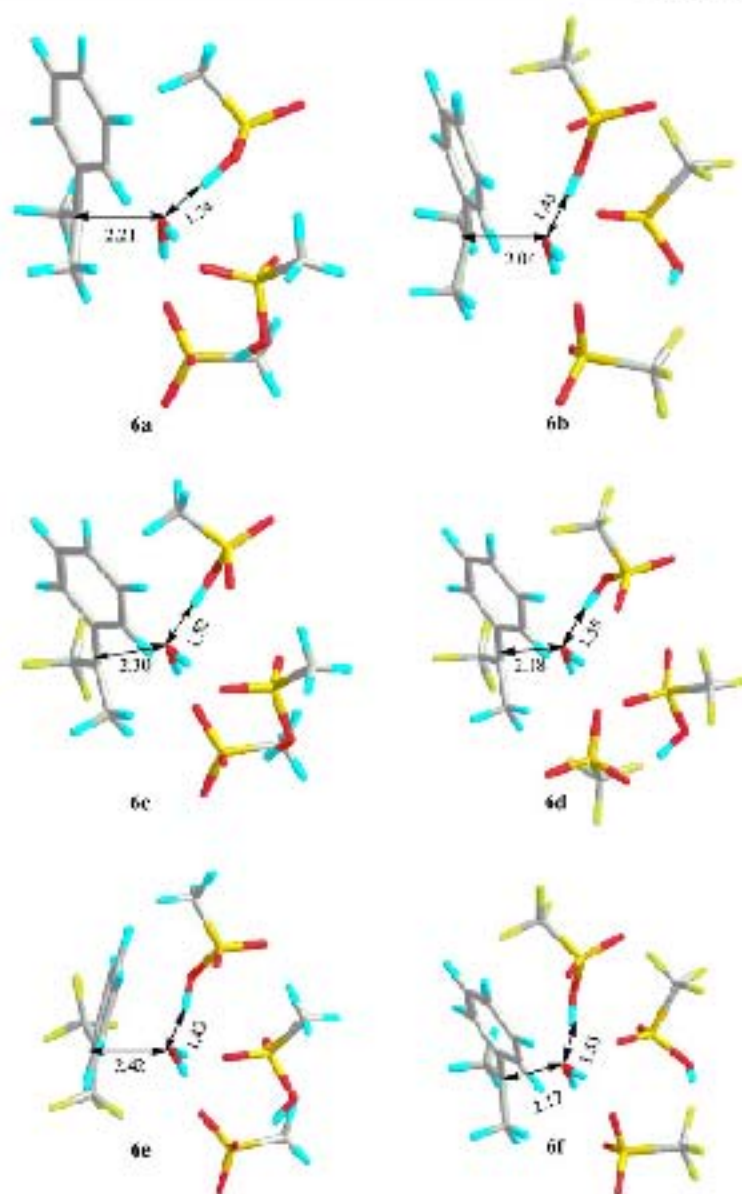
Fig. 2 M06-2X/6-311++(d,p) optimized geometry of acetalized enantiomers **3** and **5**



noticed comparing Figs. 4 and 5. The free Gibbs activation energy formation of **3c** decreases by 7–8 kcal/mol compared to **3a**. At the same time the total free Gibbs reaction energy decreases from 6.5 kcal/mol for acetone to 22.8 kcal/mol. This change is related with the poorer protosolvation of TFA carbonyl compared to that of acetone. When comparing geometries of acetone and TFA solvated in MSA (**1a** and **1c**, respectively) (Fig. 1), it can be seen that the distances between carbonyl oxygen and MSA protons are about 0.2 Å longer in **1c**. In fact, in all cases the corresponding distances are longer for TFA due to the electron withdrawing effect of CF_3 group. The most important difference, however, is a strong increase of the free Gibbs reaction and activation

energies of carbocation **7c** formation, from 16.6 to 28.0 kcal/mol for the activation, and from 8.1 to 18.7 kcal/mol for the reaction energy. In fact, the free Gibbs activation energy of **7c** formation becomes almost identical to that of the tetrahedral intermediate **3c** formation. This effect is due to CF_3 group which destabilizes the carbocation raising the reaction and activation energies. The difference in the solvation energies of the carbonyl oxygen seems not to be as important, since the C–O distances in the transition states of **6a** and **6c** (2.20 and 2.30 Å, Fig. 3) are large, thus decreasing the inductive effect of CF_3 group. This follows from the very close distances between the carbonyl oxygen and the acid protons (Fig. 3). It can be suggested analyzing the

Fig. 3 M06-2X/6-311+G(d,p) optimized geometry of transition states 6



reaction energy profile (Fig. 5) that low reactivity of TFA in MSA is related not only to the high activation energy of the tetrahedral intermediate 3c formation but also to the high activation and the reaction energies of the carbocation 7c formation.

The reaction of TFA with benzene in TFSA

Unlike MSA, the reaction of TFA with aromatics in TFSA gives high molecular weight polymers [23]. Comparing the reaction energy profiles obtained for MSA and TFSA (Fig. 5) it can be noticed that the most important difference between

them is a strong decrease of the free Gibbs activation and reaction energy formation for carbocation 7; confirming the hypothesis that this step is the crucial one for the reactivity of TFA in the polymer forming reactions. Similar to acetone, the use of TFSA instead of MSA as a reaction media results in the decrease of the free Gibbs activation energies for the steps involving the carbonyl oxygen due to better protosolvation properties of TFSA compared to that of MSA. Similar to acetone, in all cases the acid proton and the carbonyl oxygen distances are shorter for TFSA (Figs. 1, 2 and 3).

Higher activation and reaction energy estimated for the formation of the carbocation 7 in CF_3 substituted ketones

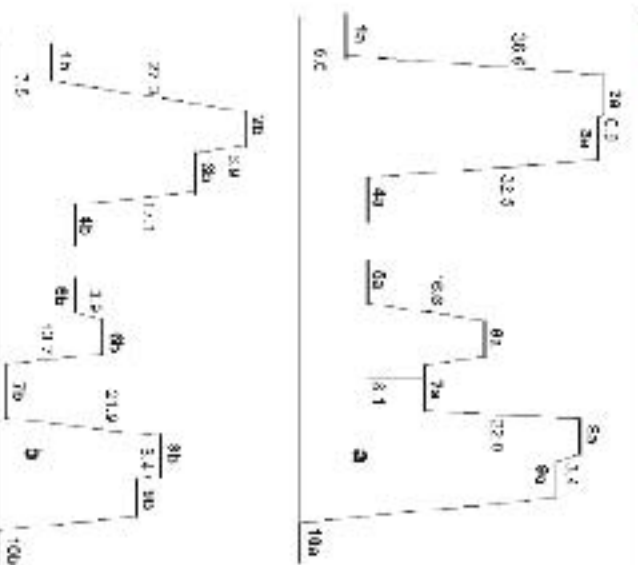


Fig. 4 The free Gibbs reaction energy profile for the reaction of acetone with benzene in MSA (a) and TFSA (b) (kcal/mol)

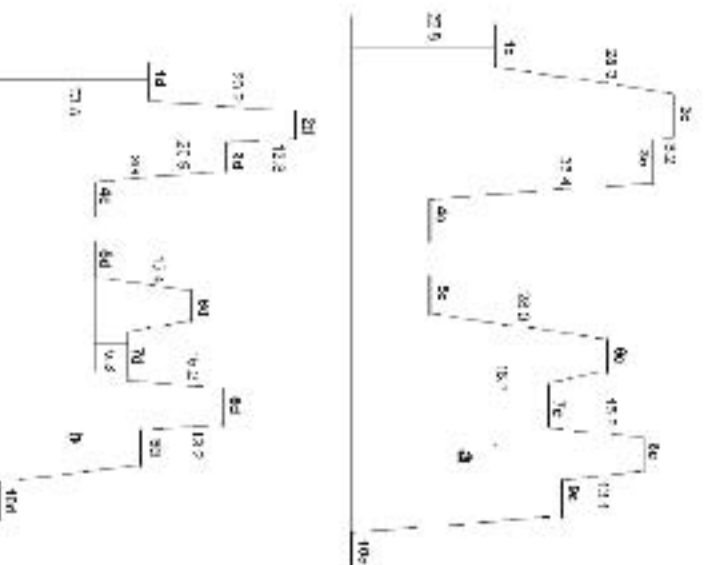


Fig. 5 The free Gibbs reaction energy profile for the reaction of HFA with benzene in MSA (a) and TFSA (b) (kcal/mol)

examines the experimental finding first demonstrated by Rånby [10] that CF₃ substituted ketones show high electrophilicity in the formation of the mono-substituted carbenols which are relatively stable in the supercritical media.

The reaction of HFA with benzene in MSA

HFA does not give polymers with non-retroved aromatics like biphenyl [13, 24] either in MSA or in TFSA. It has been originally suggested that the low reactivity of TFA is related to the reduced basicity of the carbonyl oxygen leading to very positive protonation energies [16]. However, the explicit solvator model shows that the protonation energies cannot be used as a measure of the carbonyl group reactivity, since even in the case of acetone solvated in TFSA (b) the combination of the most basic carbonyl and the strongest acid (Fig. 5) the complete proton transfer to the carbonyl group does not take place. When revising the reaction energy profile (Fig. 6) the low reactivity of HFA can be understood. Unlike the commonly accepted statement that the rate limiting step of the

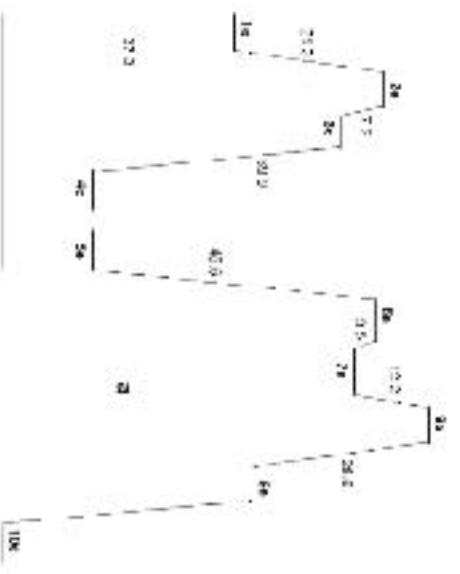


Fig. 6 The free Gibbs reaction energy profile for the reaction of HFA with benzene in MSA (a) and TFSA (b) (kcal/mol)

aromatic electrophilic substitution is the formation of the tetrahedral intermediate [32], this is not true for the reaction of HFA with benzene in MSA where the rate limiting step is the formation of carbocation 7 requiring 45.6 kcal/mol (Fig. 6).

In fact, the activation energies for the formation of 3e and 3d are very similar (24.3 and 23.4 kcal/mol, respectively) although TFA is very reactive and HFA is not, demonstrating that the most important factor for the formation of intermediate 3 is not the protonation but the effect of electron withdrawing groups on the carbocation stability. The basicity of HFA carbonyl is very low, which can be appreciated by the very long distance (2.08 Å) between the carbonyl oxygen and MSA protons (Fig. 1) and by the very negative total free Gibbs reaction energy (-37.3 kcal/mol), reflecting very weak protosolvation of HFA carbonyl by MSA. However, a strong electron withdrawing effect of two CF_3 groups of HFA greatly destabilizes carbocation 7e resulting in very high activation and reaction energies for this reaction step. The high activation and reaction energies completely inhibits the second substitution step despite a very low activation barrier (12.2 kcal/mol) (Fig. 6), thus, making the polymer formation impossible.

The reaction of HFA with benzene in TFSA

Similar to other cases TFSA reduces the activation and the reaction energies of the reaction steps involving the solvation of oxygen atoms (Fig. 6). Thus, the activation energy of tetrahedral intermediate 3 formation reduces to 9.2 kcal/mol compared to 24.3 kcal/mol and that of 7 drops from 45.6 to 11.0 kcal/mol. At the same time the reaction energy of 5→7 step is reduced from 43.1 to 24.2 kcal/mol. Better protosolvation properties of TFSA compared to MSA can be appreciated in shorter O-H distances between HFA carbonyl and TFSA protons in the intermediates 1f, 3f, and 5f (Figs. 1 and 2).

Similar to the MSA mediated reaction the cleavage of C-O bond in the carbinal 5 is the rate limiting step of the entire reaction. Even in the case of TFSA mediated aromatic electrophilic substitution the reaction and the activation energies of 5f→7f step is too positive to allow the polymer formation. The free Gibbs activation energy of the second benzene molecule substitution (step 7f→9f) is the same as in the case of MSA solution; 12.2 kcal/mol. Revising the reaction energy profile (Fig. 6) it can be clearly seen that the low reactivity of HFA in the polyhydroxyalkylation reaction is related to the high activation and the reaction energies of the carbocation 7 formation and not to the high protonation energies of the HFA carbonyl. The use of a very electron rich aromatic component could be a solution for the low reactivity of HFA. After the first substitution the electron donating aromatic fragment would stabilize the carbocation 7, thus facilitating the cleavage of C-O bond in the carbinal 5. This hypothesis is supported by the very recent successful

synthesis of fluorinated bisphenols and tetraphenols [25] from HFA and polyphenols.

Conclusions

The use of the cluster-continuum solvation model reveals that the protonation energy of the ketone carbonyl has no direct impact on their reactivity in the reaction of hydroxyalkylation since, even in the case of the most favorable pair TFSA + acetone there is no complete proton transfer to the carbonyl group, the complete proton transfer occurs only in the transition state. However, the acid strength has a significant impact on the activation energy due to the differences in their ability to solvate the transition states, explaining higher efficiency of TFSA compared to MSA as a catalyst. The introduction of a strong electron withdrawing group in ketone, reduces the activation energy of the tetrahedral intermediates formation, and increases the activation and the reaction energy of the C-O bond cleavage in the carbinal making more difficult the substitution of a second aromatic molecule. This effect becomes very important in HFA where the cleavage of the carbinal C-O bond becomes the rate limiting step. These opposite trends tune the reactivity of the ketones in such a way that the first trifluoromethyl group increases the overall ketone reactivity in the reaction of hydroxyalkylation, while the second one decreases it. Therefore, TFA becomes the most reactive ketone out of the three studied.

References

- Hofmann JE, Schriesheim A (1964) In: Olah GA (ed) *Friedel-Crafts and related reaction*. Wiley, New York
- March J (1992) *Advanced organic chemistry*. Wiley, New York
- Kay WD, Remer RW (1977) Synthesis of multifunctional triaryl fluoromethanes. I. Condensation of fluorinated ketones. *J Org Chem* 42:1186–1189
- Olah GA (1993) Superlectrophiles. *Angew Chem Int Ed* 32:767–788
- Olah GA, Klumpp DA (2008) *Superlectrophiles and their chemistry*. Wiley, New York
- Klumpp DA (2009) Superlectrophiles in heterocyclic ring-forming reactions. *ARKIVOC* Part 1:63–80
- Olah GA, Klumpp DA (2004) Superlectrophile Solvation. *Acc Chem Res* 37:211–220
- Zelinski MF, Tracy AF, Klumpp DA (2012) Utilization of the hydroxyalkylation reaction to prepare bis(benzocrown ethers). *Tetrahedron Lett* 53:1751–1764
- O'Connor MI, Boblik KN, Spitzer AD, Gucciardo PA, Brannan AM, Peter JW, Chen CY, Peter R, Milton AA, Klumpp DA (2010) Condensations of aryl trifluoroacetyl ketones with amines in acidic media. *Tetrahedron Lett* 51:4984–4987
- O'Connor MI, Boblik KN, Topinka NU, Kandelst P, Drakl JM, Zheng C, Klumpp DA (2010) Superlectrophiles and the effects of trifluoroacetyl substituents. *J Am Chem Soc* 132:3256–3267
- Zolotarev MG, Fomine S, Salceva R, Khalilov L (2000) Remarkable enhancement of reactivity of carbonyl compounds for

- polymerizations with non-activated aromatic hydrocarbons. *Chem Commun* 8:1050–1051
12. Refa ER, Zolotarekh MG, Fontine S (2004) Factors enhancing the reactivity of carbonyl compounds for polycondensations with aromatic hydrocarbons. A computational study. *Macromolecules* 37:6227–6235
 13. Díaz AM, Zolotarekh MG, Fontine S, Salcedo B, Moreno O, Cañillo G, Velasco VM, Fritsch D, Khulbow AF (2007) A novel, one-pot, synthesis and novel 3F, 5F, and 8F aromatic polymers. *Macromol Rapid Commun* 28:183–187
 14. Guzmán T, Rios H, Ruiz-Triviño A, Zolotarekh MG, Tabares J, Fritsch D, Pukhov E (2011) Structure-properties relationship for the gas transport properties of new fluoro-containing aromatic polymers. *J Membr Sci* 385: 386–377–384
 15. Segawa Y, Higashihara T, Ueda M (2010) Hyperbranched polymers with controlled degree of branching from 0 to 100%. *J Am Chem Soc* 132:1000–1001
 16. López A, Zolotarekh MG, Fontine L, Fontine S (2007) Triflic acid mediated polycondensation of carbonyl compounds with aromatic hydrocarbons. A theoretical study. *Macromol Theory Simul* 16:227–239
 17. Ramos E, Zolotarekh M, Fontine S (2005) Reaction pathways of superelectrophilic polycondensation of 2,2,2-Trifluoroacetophenone and triphenyl. A computational study. *Polymer* 46:491–505
 18. López A, Zolotarekh MG, Fontine L, Fontine S (2007) Super-electrophilic activation of 4-Heterocyclicoximes. Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *J Phys Chem A* 111:13606–13610
 19. Ramos D, Fontine S, Zolotarekh MG, Fontine L, Gutierrez M (2008) Super-electrophilic activation of N-substituted isatins. Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *Macromol Theor Simul* 18:134–144
 20. Fontine D, Zolotarekh MG, Fontine L, Fontine S (2010) Super-acid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanone. *J Phys Org Chem* 23:878–884
 21. Ravi G, Prakash GKS, Olah GA (2006) Ab initio/GIAO-CCSD(T) study of propenyl ($\text{C}_3\text{H}_5\text{C}=\text{CH}-\text{CO}^+$) and superpropenyl ($(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}^+$) cations and their superelectrophilic prototypical difluorides. *J Phys Chem A* 110:104–1045
 22. Olah GA, Prakash GKS, Ravi G (2008) Comparative ab initio/GIAO-CCSD(T) study of protonated propionaldehyde, isobutyraldehyde and pivalaldehyde cations and their superelectrophilic difluorinated difluorides. *J Mol Struct* 830:9–7
 23. Guzmán-Gutiérrez MT, Nieo DR, Fontine S, Morales SL, Zolotarekh MG, Gutierrez M, Kirscheldorf H, Wilks ES (2011) Dramatic enhancement of superacid catalyzed polyhydroxyalkylation reactions. *Macromolecules* 44:304–309
 24. Ramos AE, Chelstace VP, Loshkov SS (2008) Superacids-catalyzed in the synthesis of condensation monomers and polymers. *Russ Chem Rev* 77:547–553
 25. Jao L, Yang H, Liu J, Fan L, Yang S (2012) Synthesis and characterization of fluorinated biophenols and tetraphenols via a simple one-pot reaction. *Synthetic Commun* accepted
 26. Marchetti AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113:6778–6796
 27. Phipps JR Jr, Fiverson JM (2002) Theoretical calculation of pK_a using the elastic-solvent model. *J Phys Chem A* 106:7434–7439
 28. Frack MJ et al. (2010) Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian Inc, Wallingford, CT
 29. Zhao Y, Truhlar DG (2008) The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Acc* 120:215–241
 30. Pflieger JE Jr, Riveros EM (2002) Gibbs energy of solvation of organic ions in aqueous and dimethyl sulfoxide solutions. *Phys Chem Chem Phys* 4:1622–1627
 31. Hunter ER, Liss SG (1998) Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *J Phys Chem Ref Data* 27:113–656
 32. Solomonson TWG (1987) Fundamentals of organic chemistry, 5th edn. Wiley, New York

Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis

Gustavo López · Olivia H. Cruz · Jilina L. Ojeda Garza ·
Mikhaíl G. Zolotarekhin · Sergiy Fomine

Received: 28 July 2014 / Accepted: 21 September 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract A detailed computational study of possible reaction paths for methanesulfonic and triflic acid mediated polyhydroxyalkylated reaction between resorcinol and trifluoroacetic acid accompanied by cyclodehydration to give 9H-xanthone containing polymers has been carried out at M06-2X/6-311+G** level of theory. A classic selection model was used for the calculations. The calculations revealed that the most kinetically favorable reaction path involves the cyclodehydration occurring during the polymer forming step. In this case 9H-xanthone formation is promoted by the activated phenyl ring in Wittig and intramolecular assisting the anomeric nucleophilic substitution of OH group which leads to the cyclization. It has been demonstrated that the inability of methanesulfonic acid to catalyze the formation of 9H-xanthone containing polymers is due to the very high barrier of the rate limiting step of the polymer forming reaction and not the cyclodehydration process.

Keywords DFT · 9H-xanthone · Hydroxyalkylation ·
Purification · Superacid · Trifluoromethyl group

Introduction

The reaction of ketones with aromatic in acid media is known as hydroxyalkylation reaction [1, 2]. An alcohol, a diaryl compound or a mixture of those can be obtained depending on the monomer structures and the reaction conditions. Although this reaction is normally limited to the activated

arenes having electron-rich substituents, ketones with electron withdrawing groups react with benzene and even deactivated aromatic molecules giving derivatives of tetrasubstituted methanes in high yield. Thus, Kiev and Rosser demonstrated that trifluoroacetic sulfonic acid commonly referred to as triflic acid (TfSA) catalyzed the condensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone with aromatic substrates affording diaryl-derivatives with moderate yield [3].

A number of hydroxyalkylation reactions have been carried out using superacids, mostly (TfSA) as catalysts or as a reaction medium [4–7]. Non substituted and substituted trifluoroacetic ketones were found to react smoothly with benzene and substituted arenes, including bisphenols [8, 9] in TfSA at room temperature to give diaryl compounds. Klunpp recently reported on unusual chemistry, regio- and stereoselectivities in TfSA catalyzed reactions of some trifluoroacetic ketones with aromatics [10].

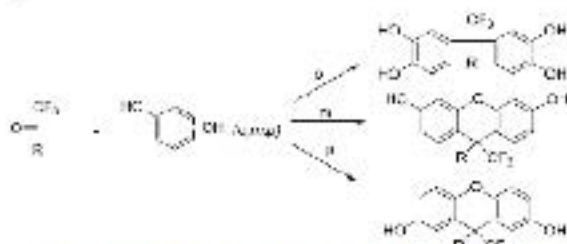
Very recently [11] the reactions of trifluoromethyl activated ketones with catechol, resorcinol, and hydroquinone in TfSA media have been studied. While the reaction with catechol affords terphenols without any byproducts, resorcinol and hydroquinone form substituted 9H-xanthone diols (Scheme 1).

The dehydration in this case is facilitated by six member cycle formation. This reaction takes place under very mild conditions affording 9H-xanthone diols in 80–100 % yields. The reaction can also be used as a polymer forming process resulting in ladder-type polymers (Scheme 2) using bisphenols as a nucleophilic monomer and activated ketones as electrophilic ones. The polyhydroxyalkylation reaction also takes place under very mild conditions producing polymers containing 9H-xanthone fragments with near 100 % chemoselectivity [1, 2].

The reaction of aldehydes with phenols is a very well-known transformation [12–22] which is widely used for 9H-xanthens synthesis. The reaction normally occurs at elevated

G. López · O. H. Cruz · J. L. O. Garza · M. G. Zolotarekhin ·
S. Fomine (✉)

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional
Autónoma de México, Apartado Postal 70-560, CIQ, Ciudad de
México, DF 04510, México
e-mail: sergiy.fomine@investmat.unam.mx



Scheme 1 Hydroxyalkylation of diphenols with trifluoroethyl substituted ketones

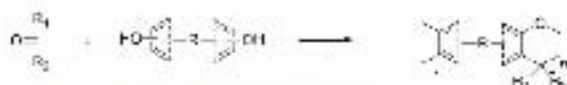
temperatures mediated by Lewis or protic acids giving 9H-xanthenes in moderate to high yields. Postulated conventional mechanism for this reaction involves dehydration as the last reaction step. This step is the aromatic nucleophilic substitution reaction where the catalyst increases the nucleofugality of the leaving hydroxyl group (Scheme 3, blue path) [34]. Other authors [11] proposed a slightly different mechanism where the cyclodehydration occurs after the formation of tetrahedral (Wheland) intermediate, thus activating the phenyl ring toward the nucleophilic substitution (Scheme 3, red path). Both postulated mechanisms have not been proved either experimentally or theoretically. Moreover, the mechanism of superacid mediated hydroxyalkylation reaction is drastically affected by the catalyst nature, which adds another variable to the puzzle of the reaction mechanism.

Given the recently discovered cyclodehydration reaction occurring during the superacid mediated polyhydroxyalkylation with 9H-xanthene formation between polyphenols and activated ketones, the mechanism investigation of this process becomes a priority to understand the mechanism of the whole polymer forming process.

Computational details

A flexible cluster-continuum solvation model has been used for the solvent modeling, where the inner solvation sphere contains an explicit solvent molecule whereas the outer sphere is modeled using SMD modification of polarizable continuum model [35]. This complex model has been shown to be superior to any continuum model [36]. For all calculations the Gaussian 09 suit of programs has been used [37]. M06-2X functional in combination with the 6-311+G** basis set has been applied. This model reproduces well the proton affinities and pKa's of organic acids [38].

For the inner solvation sphere one acid molecule (TFSA) or methanesulfonic acid (MSA) has been used, solvating the



Scheme 2 Formation of 9H-xanthene containing polymers

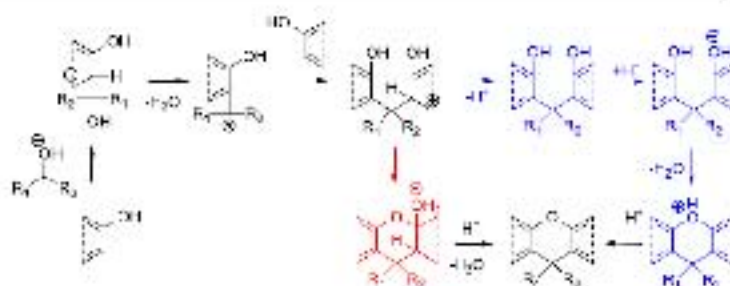
leaving phenol OH group. For the outer solvation sphere SMD continuum model was used as implemented in Gaussian 09, (dielectric constant of 77.4 and solvent radius of 2.50 Å were used for TFSA) while for MSA the dielectric constant of 70.0 and the solvent radius of 2.34 Å were applied. All the geometries were fully optimized without imposing any symmetry restrictions and frequency calculations were run to insure that a ground state (0 imaginary frequencies) or a transition state (1 imaginary frequency) is found. The frequency calculations data were used for calculations of the reaction thermochemistry.

Results and discussion

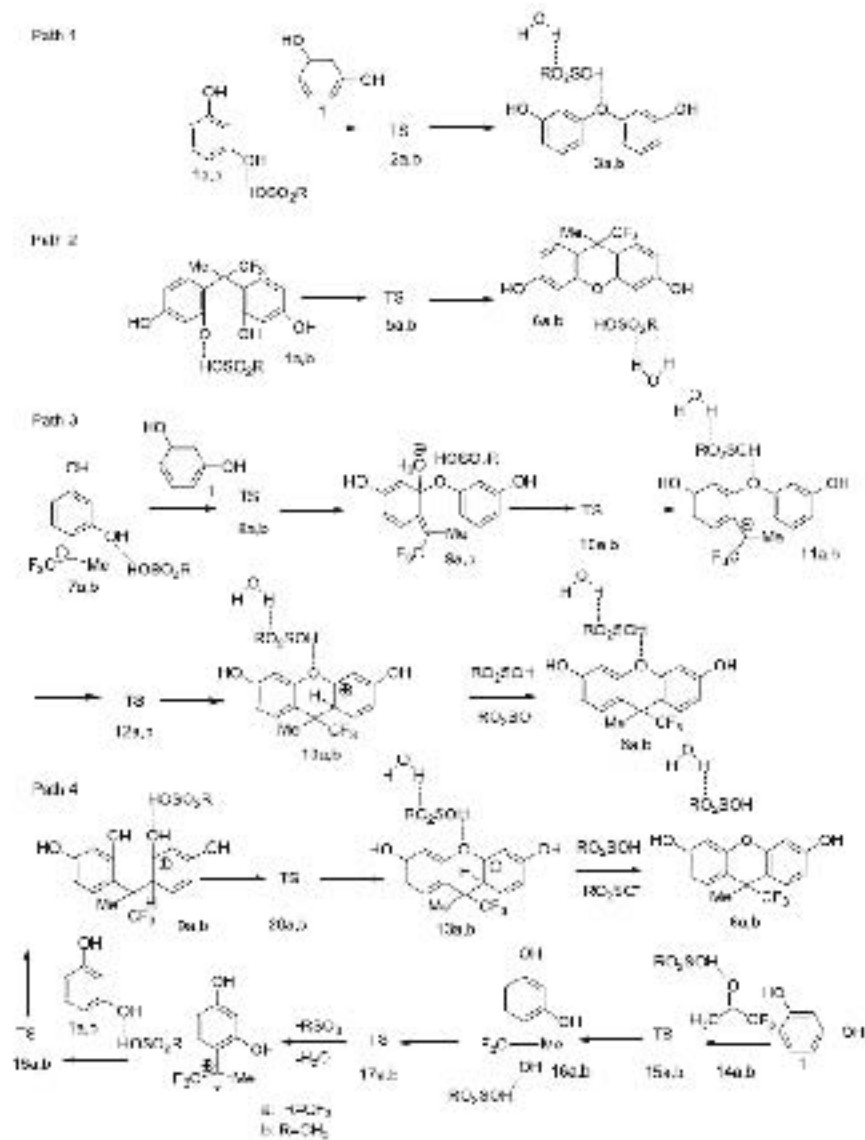
As a model reaction for the cyclodehydration accompanied by the polyhydroxyalkylation to give 9H-xanthene containing structures, the reaction between trifluoroacetone and resorcinol has been studied. TFSA and MSA mediated reaction have been studied to explore the effect of acidity media on the reaction kinetics and thermodynamics. The studied reaction paths are shown in Scheme 4.

Four different reaction paths have been studied for the acid mediated model reactions of aromatic nucleophilic substitution in polyalkenols. The direct formation of 3,3'-diphenoxydioxane (2) from resorcinol (1), path 1. It is known that direct acid mediated formation of aromatic ethers from phenols does not occur at room temperature. Therefore, this reaction is a good reference point to validate the computational method and to estimate the effect of the hydroxyalkylation reaction on the cyclodehydration process leading to 9H-xanthene fragment formation. Paths 2, 3, and 4 describe possible mechanisms of the acid mediated cyclodehydration. In the first one (path 2) the cyclodehydration occurs after completing the hydroxyalkylation step. In the second one (path 3) the formation of ether bond between resorcinol 1 and carbocation 7 occurs before completing the hydroxyalkylation step, and in the third one (path 4) the cyclodehydration occurs during the hydroxyalkylation step. Revising the last three possible cyclodehydration mechanisms one can clearly see the differences between them. Path 2 is the "classic" mechanism of the intramolecular dehydration to form 9H-xanthene fragment. In the case of paths 3 and 4 the nucleophilic attack of hydroxyl group is apparently facilitated by the positively charged groups, carbocation 7 in the case of path 3 or the positively charged tetrahedral intermediate 12 (path 4). Carbocation 7 is formed during the hydroxyalkylation reaction of trifluoroacetone (13) and resorcinol followed by the dehydration of formed carbocation 4 to produce carbocation 7 (Scheme 4). The mechanism of this particular hydroxyalkylation step has been a subject of intense theoretical studies in our earlier papers [38–44].

Scheme 3 Alternative mechanisms of 9H-xanthone fragment formation during the hydroxyl cyclization reaction



Scheme 4 Studied reaction paths



Path 1

Figure 1 shows the reaction energy profile for the acid mediated dehydration reaction of two molecules of resorcinol and optimized geometries of transition states 2a and 2b. The calculations have been carried out for two different reaction media, TFSA and MSA. It is a matter of common knowledge that this reaction does not take place at room temperature. Calculations are in agreement with this observation. This reaction shows a very high activation barrier for both TFSA and MSA catalyzed reactions. Moreover, this process is not viable thermodynamically due to positive free Gibbs reaction energies. Nevertheless, it should be noted that the free Gibbs activation energy for the TFSA mediated reaction is some 6 kcal mol⁻¹ lower than that of MSA catalyzed reaction (Fig. 1). Higher acidity of TFSA compared to MSA allows for much better protonation of resorcinol hydroxyl group in the transition state 2 increasing its nucleofugality. As seen, the distance between TFSA proton and oxygen atom of triflic anion is notably longer in transition state 2a (1.78 Å) compared to that for MSA proton in 2b (1.62 Å).

Path 2

Path 2 describes the first possible mechanism of cyclodehydration taking place in a polymer as a polymeric reaction after the polymer forming step is completed. This mechanism is the commonly accepted one for the 9H-xanthone formation from phenols and ketones. Figure 2 depicts the reaction energy profile for this reaction and optimized geometries of the transition states 5a and 5b. Unlike

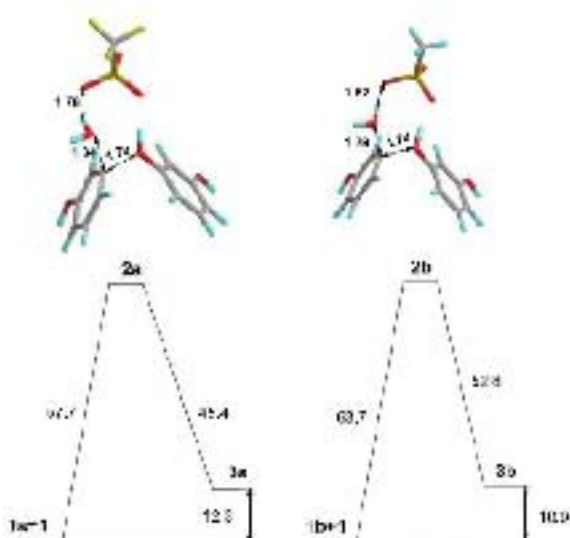


Fig. 1 The free Gibbs reaction energy profiles (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of transition states for path 1

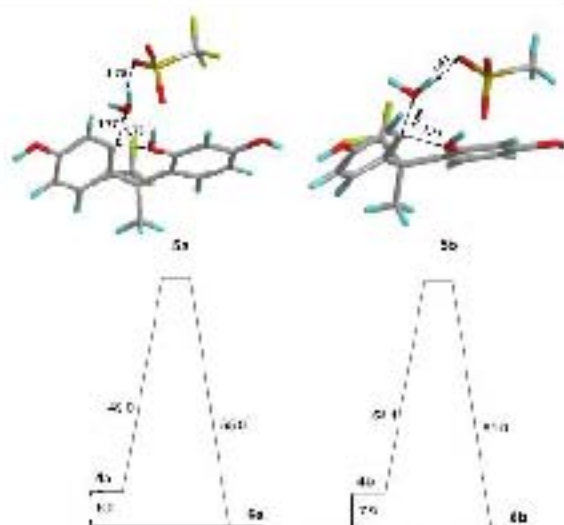


Fig. 2 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of transition states for path 2

path 1, path 2 is exergonic due to much more favorable entropic factor. Nevertheless, the free Gibbs activation energy remains too high for this reaction route to occur smoothly at

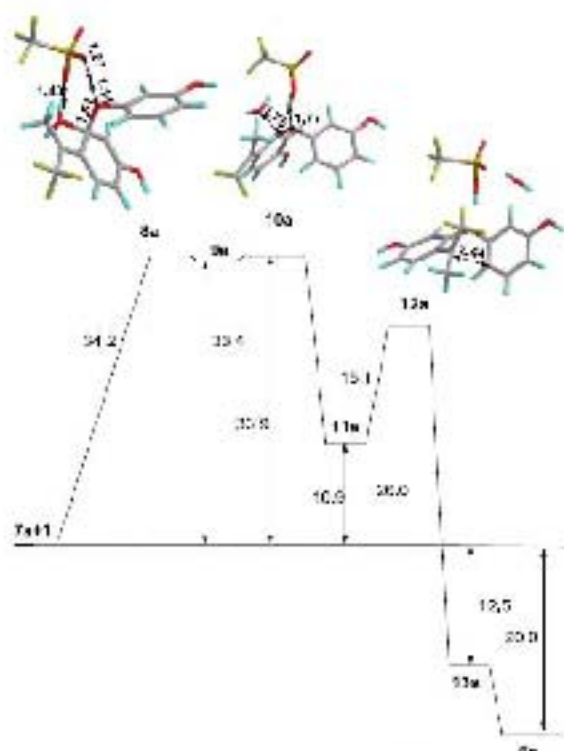


Fig. 3 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol⁻¹) and optimized geometries of the transition states for path 2 mediated by TFSA

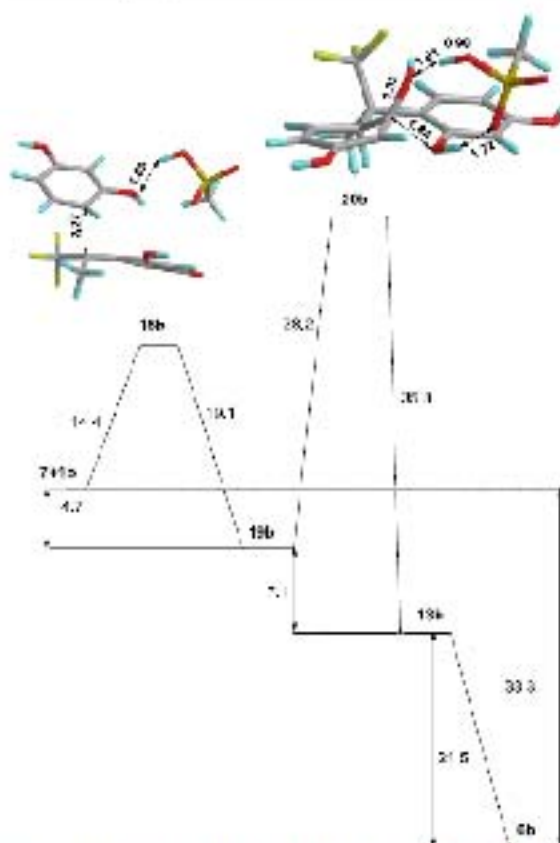


Fig. 6 The free Gibbs reaction energy profile (kcal mol^{-1}) and optimized geometries of transition states for path 4 mediated by MSA

involved in the carbocation 7 formation were described in details earlier [32–35]. The first step is the electrophilic attack of solvated ketone 14 at resorcinol producing tetrahedral intermediate (not shown in Scheme 4) which produces carbinol 16 after the aromatization. The heterolytic C–O bond cleavage of carbinol 16 results in carbocation 7 formation. It has been demonstrated that depending on the media acidity and the nature of the substituents in carbonyl component, both the formation of the tetrahedral intermediate or C–O bond cleavage in carbinol 16 can be the rate limiting step of this reaction [32]. Thus, the increase of the acidity media decreases the activation energy of two steps due to better protonation ability of the carbonyl group in the first step and the carbinol hydroxyl group in the second one. The free Gibbs activation energies of the 1–14a reaction is $17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the reaction 1–14b shows the free Gibbs activation energy of $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Higher activation energy of the reaction catalyzed by MSA is owing to the weaker acidity of this molecule compared to TFSA. Although MSA mediated reaction has higher activation barrier, both reactions can take place at room temperature (experimental conditions). The free

Gibbs activation energy of the next reaction step; C–O bond dissociation in carbinol 16 is $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the case of TFSA mediated process and $34.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ when MSA is used as the catalyst. In this case the TFSA mediated process still can proceed at room temperature resulting in carbocation 7 formation. The free Gibbs activation energy of MSA mediated reaction is too high to proceed at a reasonable rate at room temperature, thus impeding the carbocation 7 formation.

Therefore, the low activity of MSA as a catalyst for the formation of 9H-xantheno containing polymers is not due to its inability to mediate the ring closure in the intermediate 19 but due to the low activity in dehydration of carbinol 16 to generate carbocation 7.

Conclusions

The explanation of different reaction pathways for the acid mediated formation of 9H-xantheno containing polymers reveals that the most kinetically favored reaction route is path 4 where the phenyl ring is activated toward the nucleophilic aromatic substitution during the hydroxyalkylation step, first forming C–C and then C–O bond. This reaction path, first proposed as a possible reaction mechanism in [11], shows the activation barrier by some 20 kcal mol^{-1} lower compared to the “conventional” mechanism. The alternative mechanism where C–O bond is formed first (path 3) can be ruled out due to higher barrier of the cyclodehydration step. Interestingly, the cyclodehydration step is the rate determining reaction step in the 9H-xantheno containing polymer formation. The barrier of this step is barely affected by the acidity media. However, the dissociation of carbinol 16 to generate carbocation 7 is strongly affected by the acid nature. This step does not proceed in MSA at room temperature due to high activation energy, thus preventing the polymer formation and, therefore, the cyclodehydration leading to 9H-xantheno.

Acknowledgments The authors acknowledge the financial support from CONACyT Mexico (Grant 151842) and from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN 105314).

References

- Hofmann JE, Schriesheim A (1964) Alkylation of aromatics with aldehydes and ketones. In: Olah GA (ed) Friedel–Crafts and related reactions, vol II. Wiley, New York, pp 597–600
- March J (1992) Advanced organic chemistry. Wiley, New York, pp 675–758
- Kiry WD, Rosse RW (1977) Synthesis of multifunctional benzylfluorothianes. I. Condensation of fluoro ketones. *J Org Chem* 42:1186–1189
- Olah GA, Klumpp DA (2008) Superlectrophiles and their chemistry. Wiley, New York

5. Klump DA (2009) Superoleophilic 16-ene cyclization for ring reactions. *ARKIVOC* Part 1:63–70
6. Olah GA, Klump DA (2009) Superelectrophilic solvation. *Acc Chem Res* 37:211–220
7. Zieliński MF, Toney AF, Klump DA (2012) Utilization of the hydroxyalkylation reaction to prepare bis(benzo[*a*]phenanthrene). *Tetrahedron Lett* 53:1701–1708
8. Fernandez M, Camino G, Zolotarekhin MG, Fornace S, Casillo G, Morries SL (2010) Novel, metal free, superelectrophile catalyzed 'click' reactions of ketones with linear, nonactivated, malining aromatic hydrocarbons. *Macromolecules* 43:6964–6979
9. O'Connor MJ, Boblak KN, Szatay AD, Guedardo PA, Brunman AM, Peier JW, Chen CY, Peier R, Milton AA, Klump DA (2010) Condensations of aryl trifluoromethyl ketones with arenes in acidic media. *Tetrahedron Lett* 51:4984–4987
10. O'Connor MJ, Boblak KN, Topinka MJ, Kiedelin P, Ozeki JM, Zhang C, Klump DA (2010) Superelectrophiles and the effects of trifluoromethyl substituents. *J Am Chem Soc* 132:1256–1267
11. Tao L, Yang H, Liu J, Fan L, Yang S (2013) Synthesis and characterization of functional bisphenols and tetraphenols via a simple Oxy-Pol reaction. *Synth Commun* 43:2319–2325
12. Cruz Gil, Olivero Garcia LI, Zolotarekhin MG, Fornace S, Cardenas J (2014) New polymer-forming reaction. *Chem Comm* (submitted)
13. Hajipour AR, Khabazi MM, Moghanian H (2003) A facile, simple and convenient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14-dibenzo[*a*]phenanthrenes catalyzed by p-TSA in solution and solvent-free conditions. *Synlett* 10:945–948
14. Saini A, Kumar S, Smidha JS (2006) A new TiEt₃-catalyzed, facile and efficient method for the synthesis of 14-alkyl or aryl-14-dibenzo[*a*]phenanthrenes and tetrahydrobenzo[*b*]pyrans under solvent-free conventional and microwave heating. *Synlett* 12:1928–1932
15. Xu S, Nao CT (2008) Heterogeneous catalyst: Amberlyst 15 catalyzes the synthesis of 14-substituted-14H-fluoreno[*a*]phenanthrenes under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett* 47: 8827–8829
16. Sogayehmahesh M, Mirzafi B, Fazlgi A (2008) Solvent-free synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes and 1,8-diacetoxydihydro quinazolinone using silica sulfonic acid as catalyst. *Dyes Pigments* 66:526–529
17. Shariyat TR, Ghaharg M, Hasekhanji A (2008) One-pot synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrene fused-derivative. *Dyes Pigments* 75:564–568
18. Pasha MA, Jayashankara VP (2007) Molecular iodine catalyzed synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes under solvent free condition. *Diorg Med Chem Lett* 17:621–623
19. Das D, Basikanti B, Rana R, Laxminarayana K, Das VD (2006) Iodine catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14-1-dibenzo[*a*]phenanthrenes. *J Mol Catal A Chem* 225:74–77
20. Rajitha D, Kumar DS, Reddy YT, Reddy PN, Sreenivasulu N (2005) Sulfuric acid: a novel and efficient catalyst for the synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes under conventional heating and microwave irradiation. *Tetrahedron Lett* 46:8691–8692
21. Bigdeli MA, Heravi MM, Mahdavinia GI (2007) Silica supported perchloric acid (HClO₄/SiO₂): a mild, reusable, and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14-H-dibenzo[*a*]phenanthrenes. *J Mol Catal A Chem* 275:23–29
22. Kartarav S, Chayy MV, Das APB, Vagpalapalli SVN, Lingaiah N (2008) Catalysts by an ionic liquid: highly efficient solvent-free synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes by molten tetrahydrofuran in bromide under conventional and microwave heating. *Catal Commun* 9:1575–1578
23. Prancha KY, Ahmadirad V, Chauhan SMS (2008) Facile and efficient synthesis of 14-alkyl- or aryl-14-H-dibenzo[*a*]phenanthrenes using sulfonyl-functionalized ionic liquids. *Synth Commun* 38:637–648
24. Hajipour AR, Ghayeh Y, Sheikhan N, Faezi A (2010) Boric acid ionic liquid as an efficient and reusable catalyst for synthesis of 14-aryl or -alkyl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes under solvent free condition. *Synlett* 5:761–766
25. Gang K, Fang D, Wang HJ, Zhou XT, Liu ZT (2009) The one-pot synthesis of 14-alkyl or aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes catalyzed by task-specific ionic liquid. *Dyes Pigments* 80:30–33
26. Su W, Yang D, Jin C, Zhang J (2008) Yb(OTf)₃ catalyzed condensation reaction of β -naphthol and aldehydes in ionic liquids: a green synthesis of aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes. *Tetrahedron Lett* 49: 3391–3394
27. Dabiri M, Baghbanzadeh M, Nikcheh MS, Arzroomchilar E (2006) Eco-friendly and efficient one-pot synthesis of alkyl- or aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes in water. *Biorg Med Chem Lett* 18:436–438
28. Mirzafi BDF, Bamzori AH, Akbari A (2008) Et₃SiO₂: an efficient alternative for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-fluoreno[*a*]phenanthrenes. *Tetrahedron Lett* 49:6454–6456
29. Amini MM, Sogayehmahesh M, Fazlgi A (2007) Heteropolyacid: an efficient and eco-friendly catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrene. *Appl Catal A* 323:340–345
30. Heravi MM, Bahmani K, Daraoghaie Z, Baranloum F (2007) Facile heterocyclization-promoted synthesis of 14-substituted-14H-dibenzo[*a*]phenanthrene derivatives under solvent-free conditions. *J Mol Catal A Chem* 271:99–101
31. Shraifi A, Alami S, Trakkali A, Mizad M, Zolotarekhin A (2008) Facile microwave-assisted synthesis of synthetic derivatives under microwave and thermal conditions. *Synth Commun* 38: 7958–7966
32. Zare A, Hajipour AR, Khashtkari Z (2010) The one-pot synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[*a*]phenanthrenes catalyzed by P2.05/Al₂O₃ under microwave irradiation. *Dyes Pigments* 85: 133–138
33. Khandooz L, Zare A, Hajipour AR, Sheikhan N (2011) A study for the synthesis of dibenzo[*a*]phenanthrenes and 1-amidoalkyl-2-naphthols catalyzed by [H₂Nm][HSO₄] as a green, efficient, and reusable catalyst under solvent free conditions. *Iran J Catal* 1:1–9
34. Nair MA, Sachdev D, Dubey A (2010) Sulfuric acid functionalized mesoporous SBA-15 for one-pot synthesis of substituted aryl-14H-dibenzo phenanthrenes and bis(indole-3-yl)ethanes. *Catal Commun* 11: 1108–1113
35. Marechal AV, Crane C, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113:6578–6596
36. Pliego JR J, Riveros JM (2002) Theoretical calculation of pK_a using the cluster—continuum model. *J Phys Chem A* 106:7414–7439
37. Finkel M, et al. (2013) Gaussian 09 Revision D.01. Gaussian Inc, Wallingford, CT
38. Jimenez Casillo U, Zolotarekhin MG, Fornace L, Romero Nieto D, Olivero-Guerra I, Fornace S (2013) Reactions of ketones with aromatics in acid media: The effect of trifluoromethyl groups and the acidity media. A theoretical study. *J Mol Model* 19:798–801
39. Peña LR, Zolotarekhin MG, Fornace S (2008) Factors enhancing the reactivity of carbonyl compounds for polycondensations with aromatic hydrocarbons. A computational study. *Macromolecules* 37: 6227–6235
40. López A, Zolotarekhin MG, Fornace L, Fornace S (2007) Triflic acid mediated polycondensation of carbonyl compounds with aromatic hydrocarbons. A theoretical study. *Microanal Theory Simul* 16:227–239

41. Rance E, Zolotarekii M, Fomine S (2005) Reaction pathways of superelectrophilic polycondensation of 2,2,2-trifluoroacetophenone and biphenyl: A computational study. *Polymer* 46:7494–7503
42. López A, Zolotarekii MG, Fomina L, Fomine S (2007) Superelectrophilic activation of α -heterocyclohexanones. Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *J Phys Chem A* 111:13506–13510
43. Romero D, Fomine S, Zolotarekii MG, Fomina L, Gutiérrez M (2009) Superelectrophilic activation of N-substituted isatins: Implications for polymer synthesis. A theoretical study. *Macromol Theor Simul* 18:138–144
44. Romero D, Zolotarekii MG, Fomina L, Fomine S (2010) Superacid mediated hydroxyalkylation reaction of 1,2,3-indanetrione. *J Phys Org Chem* 23:676–684