



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SINTESIS DE NUEVOS POLIARILENOXIINDOLES FUNCIONALES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M. en C. ALFREDO CRUZ ROSADO

TUTOR: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. LUIS DEMETRIO MIRANDA GUTIÉRREZ
INSTITUTO DE QUIMICA

Dra. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Secretario

Dr. Ernesto Rivera García

Primer Vocal

Dr. Alberto Ruiz Treviño

Segundo Vocal

Dr. Raul Guillermo Enríquez Habib

Tercer Vocal

Dr. Luis Demetrio Miranda

Sitio donde se realizó la tesis:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Laboratorio de Síntesis de Polímeros E-009

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

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Zolotukhin, por sus consejos y por su sabiduría inagotable.

Al M. en C. Salvador Morales, por su ayuda y destreza en los estudios de GPC.

A la M. en A. Damaris Cabrero, por los estudios de análisis térmico.

Al M en C. Gerardo Cedillo, por su ayuda y habilidad en los estudios de RMN.

Al M. en C. Jorge Cárdenas, por su ayuda en los estudios de RMN.

Al Dr. Rubén L. Gaviño, por su ayuda en los estudios de RMN.

Al Dr. Sergei Fomine, por su ayuda en el mecanismo de la reacción.

Al Dr. Alberto Ruiz Treviño y al M en C. Eduardo Mercado, por su colaboración en la permeación de gases.

A la M en C. Lucero Ríos, por su ayuda en la caracterización de MALDI-TOF.

A la Dra. Isabel Chávez, por su ayuda en los estudios de RMN.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de esta tesis, número de Becario 227097.

A mis padres, por su ayuda incondicional.

INDICE

	Página
Abreviaturas	7
Artículos publicados	8
Resumen	9
Abstract	10
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Panorama actual	11
1.2 Hidroxialquilación	12
Objetivos	19
Esquema general de síntesis de polímeros	20
Capítulo 2. Parte experimental	
2.1 Cetonas	22
2.2 Monómeros aromáticos	24
2.2.1 Síntesis del bifenilo	24
2.2.2 Síntesis del <i>para</i> y <i>meta</i> terfenilo	24
2.3 Catalizadores superácidos	25
2.4 Procedimiento general para la síntesis de polímeros	26
Síntesis de los polímeros 1a - 1o	26-29
Síntesis de los polímeros 2a - 4c	30
Síntesis de los polímeros 5a - 6l	31
2.5 Experimentos de cinética química	31
2.6 Experimentos de macrocinética	32
2.7 Síntesis de macromonómeros	32
2.8 Técnicas de análisis	33
2.8.1 Pruebas de solubilidad de polímeros	33
2.8.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	33
2.8.3 Resonancia magnética nuclear	33
2.8.4 Análisis térmico	34
2.8.5 Calorimetría diferencial de barrido DSC	34
2.8.6 Análisis termogravimétrico TGA	34
2.8.7 Medición de la viscosidad inherente	34
2.8.8 Permeabilidad de los polímeros	33
Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1 Parte 1 Resultados experimentales	36

	Página
3.1.1 Polímero 1a	36
3.1.2 Postulados de la teoría de la policondensación	43
3.1.3 Teoría clásica de cinética de la policondensación	44
3.1.4 Bases para el análisis cinético de polimerización	45
3.1.5 Mecanismo de reacción	45
3.1.6 El efecto no estequiométrico	47
3.1.7 Simulación cinética	48
3.1.8 Polidispersidad en el sistema A_2+B_2	51
3.1.8.1 Descripción cinética	53
3.1.8.2 Descripción estadística	54
3.9 Experimentos de cinética química	59
3.9.1 Método algebraico	64
3.9.2 Método de regresión lineal multivariable	65
3.9.3 Simulaciones mediante Predici	67
3.10 Conclusiones experimentales	71
3.11 Polímero 1b	72
3.11.1 Purificación de polímeros de 1bt	78
3.11.2 Experimentos de MALDI TOF del polímero 1bt	82
3.11.3.1 Modelaje por impacto electrónico	84
3.11.3.2 Modelaje por ionización química	86
3.12 Parte 2 Polímeros 1c-6a	89-111
3.13 Polímeros sintetizados a partir de macromonómeros 1j-1m	112-119
3.14 Modificación química de polímeros 1as-1irr	121-146
Propiedades térmicas	147
Capítulo 4. Aplicaciones	
4.1 Síntesis de polímeros para membranas de separación de gases	149
4.2 Síntesis de monómeros imídicos y síntesis de polímidas	152
Capítulo 5. Conclusiones	153
Bibliografía	154
Apéndices	
A1. Análisis térmico	158
A2. Espectros de MALDI TOF polímero 1bt	170
A3. Perfiles cinéticos en la síntesis del polímero 2a	173
A4. Modelaje matemático	177
A5 Artículos publicados	185

ABREVIATURAS

RMN	resonancia magnética nuclear
FT-IR	<i>infrared Fourier transform</i> , infrarrojo por transformada de Fourier
GPC	<i>gel permeation chromatography</i> , cromatografía de permeación en gel
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> , calorimetría diferencial de barrido
T _g	<i>glass transition temperature</i> , temperatura de transición vítrea
TGA	<i>thermo gravimetric analyses</i> , análisis termogravimétrico
ppm	partes por millón
δ	desplazamiento químico
DMSO	dimetilsulfóxido
TFSA	<i>trifluoromethanesulfonic acid</i> , ácido trifluorometanosulfónico o ácido triflico
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i> , ácido trifluoroacético
DMF	dimetilformamida
NMP	1-metil-2-pirrolidona
THF	tetrahidrofurano
TMP	2,2,6,6-tetrametilpiperidina
PDI	polidispersidad
UHMW	<i>ultra high molecular weight</i> , ultra alto peso molecular
NACL	<i>number average chain length</i> , promedio en número de longitud de cadena
ENE	efecto no estequiométrico
DFBF	9,9'-difenoxibenzofenona
η	viscosidad inherente

ARTÍCULOS PUBLICADOS

1.- Cruz, Rosado Alfredo, Hernández Gutiérrez, M. C., Guzmán-Gutiérrez, M. T., Zolotukhin, G. M., Fomine, S., Morales, L. S., Kricheldorf, H., Wilks, E. S., Cárdenas, J., Salmón, M., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6774-6780

2.- Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F. A., Cruz, Rosado Alfredo, Zolotukhin, G. M., Gonzáles-Montiel A., Cárdenas J., Gaviño-Ramirez, R.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 15755-15762

Este trabajo fue presentado en el congreso internacional *Polymat 2014*, en Huatulco Oaxaca, en la modalidad cartel.

Se presentó el trabajo en el QUIMIUNAM 2015 en la modalidad de exposición oral.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron una serie de reacciones de polihidroalquilación estequiométricas y no estequiométricas de isatina con bifenilo y terfenilo catalizada por superácidos para obtener polímeros de alto y ultra alto peso molecular.

Las reacciones se llevaron a temperatura ambiente, usando ácido trifílico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) como catalizador y disolvente.

Los polímeros sintetizados bajo condiciones no estequiométricas rindieron polímeros de alto y ultra alto peso molecular.

Se hicieron experimentos macrocinéticos, es decir, se midió el crecimiento de cadenas en función del tiempo, se obtuvieron los pesos moleculares y la polidispersidad, en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

Se encontró que los poliarilenoindoles siguen un mecanismo de “policondensación selectiva” y mantienen bajas polidispersidades a lo largo de toda la reacción.

Se hicieron simulaciones matemáticas de crecimiento de cadena y de análisis cinético de polimerización.

Se da una explicación racional y matemática del efecto no estequiométrico.

Los polímeros tuvieron solubilidades de regulares a buenas. Los polímeros se modificaron químicamente para incluir diversos grupos colgantes: grupos térmicamente lábiles, entrecruzadores, ó con impedimento estérico, incluyentes de fluór y mejoradores de la solubilidad.

Se caracterizaron los polímeros mediante IR, RMN, análisis térmico, viscosidades inherentes, GPC, MALDI TOF.

Se describen las aplicaciones de los polímeros como membranas de separación de gases, en la industria electrónica, en la industria aeroespacial y como películas para capturar metales.

ABSTRACT

One-pot, metal-free, superacid-catalyzed reactions of isatin with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons: biphenyl and p-terphenyl have been studied.

The reactions were performed at room temperature in the Brønsted superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (trifluoromethanesulfonic acid, TFSA) and in a mixture of TFSA with methanesulfonic acid (MSA) and trifluoroacetic acid (TFA), which was used as both solvent and a medium for generation of electrophilic species from isatin.

Mathematical explanation of non stoichiometric effect was found and displayed.

The effect of the acidity of the reaction medium is highlighted. The polymers obtained were soluble in most common organic solvents, and flexible transparent films could be cast from the solutions. ^1H and ^{13}C NMR analyses of the polymers synthesized revealed their linear structure with *para*-substitution in the phenylene fragments of the main chain. The oxindole groups of the polymers react smoothly with alkyl bromides under basic conditions in N-methylpyrrolidinone (NMP).

The structure of the polymers obtained, the reaction mechanism proposed, and general properties are reported.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Panorama actual

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas poliméricas se denominan monómeros y las reacciones por las cuales se combinan entre sí se llaman polimerizaciones.

Pueden haber cientos, miles o cientos de miles o más monómeros unidos en una molécula polimérica. Los pesos moleculares de estos materiales pueden alcanzar cientos ó miles ó millones de Daltons, (ó g/mol). Los polímeros pueden clasificarse según su origen en: orgánicos e inorgánicos; naturales y sintéticos. También pueden clasificarse según el mecanismo de polimerización y se dividen en *pasos* o *en cadena*. Otra clasificación divide a los polímeros: de condensación ó de adición [1].

La aplicación primaria de un polímero es su conducta mecánica, esto es, sus características de deformación y fluidez bajo presión. Dependiendo de la estructura química, morfología y otros factores, un polímero puede ser usado como fibra, plástico flexible, plástico rígido o elastómero (hule). No se pueden concebir varias industrias sin materiales poliméricos, por ejemplo, la industria automotriz, la textil, la del empaque, etc. Los polímeros son difíciles de reemplazar por otros materiales, debido a sus cualidades de moldeado y de bajo costo. En casi 80 años los polímeros sintéticos se han convertido en una parte importante de nuestra vida. La ciencia de los polímeros es un campo creciente en la investigación académica e industrial. En los últimos 10 años, una revolución en la medicina fue posible, gracias a la introducción de implantes, válvulas, tarimas de tejido celular, todo basado en materiales poliméricos.

A pesar de que se probaron varias reacciones conocidas de la química orgánica para hacer polímeros, no todas sirven para polimerizar. Para sintetizar polímeros se requieren reacciones de alta eficiencia y altos rendimientos (< 95%). Hay dos alternativas para desarrollar las polimerizaciones: la primera es mejorar los métodos existentes de polimerización y la segunda es la búsqueda de nuevos métodos. Dentro del área de la policondensación, dos características no se han mejorado desde sus inicios, las polidispersidades iguales o mayores a dos y los bajos pesos moleculares de los polímeros. En este contexto, se sabe que las propiedades de los polímeros dependen de su peso molecular.

Por ejemplo, el polietileno de alta densidad (HDPE) tiene un peso molecular promedio de 50,000 Da y sirve para fabricar bolsas de plástico para llevar la compra, mientras que el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), con un peso de 4 a 6 millones de Da, sirve como armadura en chalecos antibalas o en protección para vehículos, guantes resistentes a cortadas, cuerdas, equipo de alpinismo, líneas de pescar, paracaídas, etc. También ha sido usado en implantes de espina dorsal, artroplastia y ortopedia [2,3]. Debido a las fuertes interacciones entre las cadenas de UHMWPE, se tiene un material bastante duro, lo que le otorga la mayor resistencia al impacto para cualquier termoplástico antes fabricado.

En el campo de la policondensación existen dos aspectos que han tenido poca atención, el primero son los bajos pesos moleculares de los polímeros y el segundo son las viscosidades iguales o superiores a 2.

Una manera de resolver dichos problemas es el uso de nuevas reacciones de alta eficiencia. En esta tesis se plantea el uso de la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos para obtener polímeros de alto peso molecular. Para entender la polihidroalquilación es necesario dar un breve resumen de la hidroalquilación, los monómeros que se piensan usar y de los superácidos.

1.2 Hidroalquilación

La condensación de compuestos carbonílicos (cetonas y aldehídos) con anillos aromáticos en presencia de ácidos (llamada hidroalquilación) es conocida desde hace muchos años [4]. Dicha reacción se usa para obtener alcoholes ó más a menudo, los alcoholes inicialmente producidos reaccionan con otras moléculas aromáticas para dar compuestos diarilados.

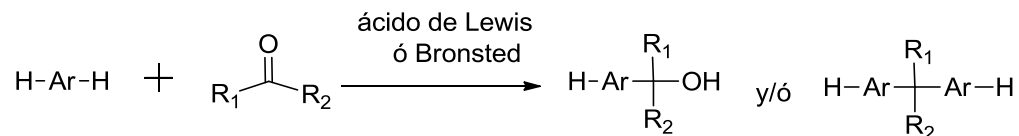


Figura 1. Reacción de hidroalquilación.

La hidroalquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática del tipo de Friedel-Crafts. Sin embargo, la reacción anterior no ha sido estudiada tanto como las correspondientes reacciones que incluyen alcoholes o haluros de alquilo o arilo. La razón principal para no estudiar la hidroalquilación con profundidad quizá se deba a que los rendimientos generalmente son bajos y a la formación de subproductos oligméricos.

La hidroxialquilación también se emplea en la síntesis de polímeros no lineales, por ejemplo aquellos basados en formaldehído. La resina de fenol-formaldehído, conocida como “bakelita”, el primer polímero sintético [5].

Se cree que la reacción de hidroxialquilación procede a través de intermediarios electrofílicos siendo catalizada por ácidos de Lewis.

1.3 Polihidroxialquilación catalizada por superácidos

Con el descubrimiento de los superácidos por G. Olah en los 1970's, se abrió un nuevo campo de la química. A principios de los 1990's Klumpp y colaboradores utilizaron los superácidos en la reacción de hidroxialquilación y se dieron cuenta de que podría explotarse en la síntesis de compuestos diarilados. Demostraron que la isatina reacciona con benceno para dar 3,3'-difeniloxindol en medio superácido [6].

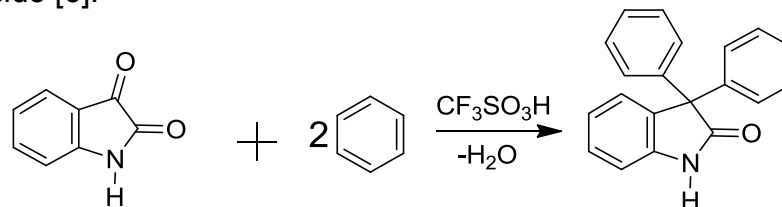
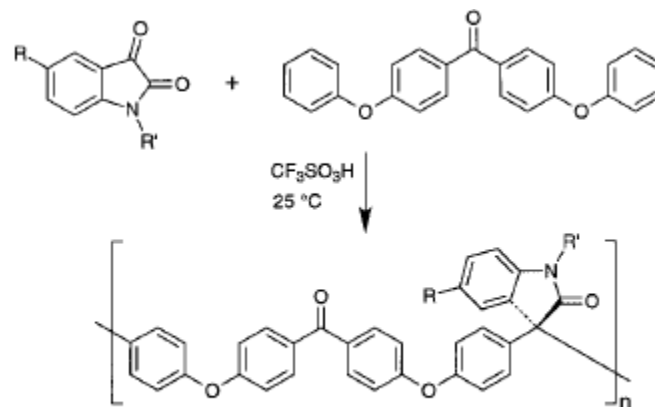


Figura 2. Síntesis de 3,3'-difeniloxindol a partir de isatina y benceno.

En 2001 Zolotukhin y colaboradores fueron los primeros en establecer que la reacción entre la isatina y la 9,9'-difenoxibenzofenona catalizada por superácidos rendía polímeros regioselectivos [7].



3 (R = H, R' = H), 4 (R = H, R' = Ph), 5 (R = Br, R' = H)

Figura 3. Policondensación de la isatina con 9,9'-difenoxibenzofenona.

Como continuación de esos trabajos, en 2004, Zolotukhin y colaboradores publicaron la síntesis de dos polímeros aromáticos, cuya polimerización fue catalizada por ácido trifílico [8].

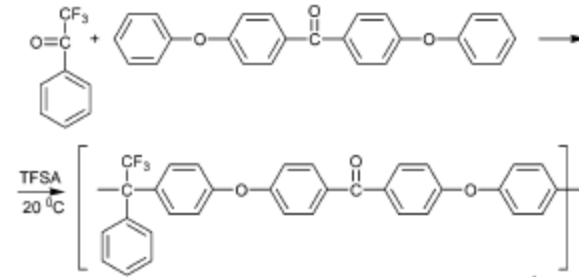


Figura 4. Policondensación de trifluoroacetofenona con 9,9'-difenoxibenzofenona.

Los espectros de RMN de ^1H mostraron alta regioselectividad, es decir, solo hubo sustitución en la posición para de la 9,9'-difenoxibenzofenona (DFBF), tanto en el caso de la trifluoroacetofenona como de la 2,7-dinitro-9H-9-fluorenona [9]. En ambos casos, los monómeros cetónicos tenían grupos electroattractores.

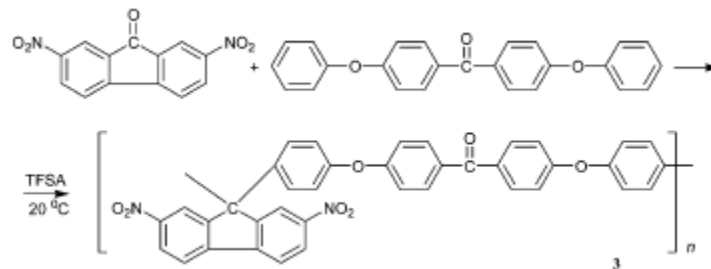


Figura 5. Policondensación de 2,7-dinitro-9H-9-fluorenona con DFBF.

En 2006 Zolotukhin y colaboradores describieron la policondensación de acenaftenoquinona con varios compuestos aromáticos catalizada por superácidos [10].

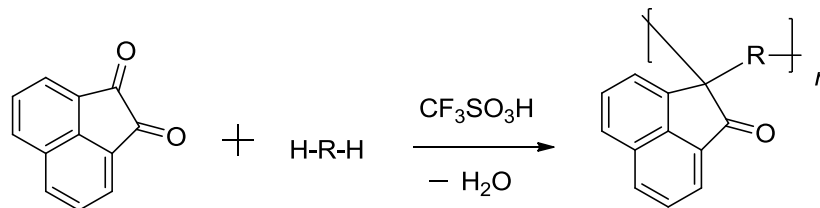


Figura 6. Policondensación de acenaftenoquinona con compuestos aromáticos.

Con dicha publicación abrieron brecha en el campo de la polimerización, dado que los superácidos podían ser usados como catalizadores en policondensación para obtener una amplia gama de estructuras químicas. A pesar de que los polímeros son casi totalmente aromáticos, eran solubles en varios disolventes orgánicos y el desempeño térmico de los polímeros fue muy bueno. Por ejemplo, la temperatura de descomposición de los polímeros varía entre los 400 y 550 °C.

En 2007, el mismo grupo de investigación describió las reacciones entre acetonas fluoradas e hidrocarburos aromáticos [11]. Obtuvieron polímeros aromáticos solubles, regioselectivos, con pesos moleculares de 38,000 a 250,000 Da. Las publicaciones anteriormente mencionadas motivaron a otros grupos de investigación a trabajar en el área de la polimerización catalizada por superácidos.

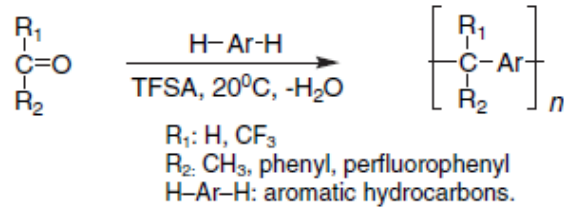


Figura 7. Policondensación aldeídos y cetonas fluoradas con varios hidrocarburos aromáticos.

Por otro lado, Smet y colaboradores fueron los primeros en publicar la obtención de un polímero hiperramificado utilizando un monómero del tipo AB_2 y un superácido como catalizador [12]. Los espectros de RMN revelaron que obtuvieron un polímero hiperramificado al 100%, soluble y en una policondensación en un solo paso.

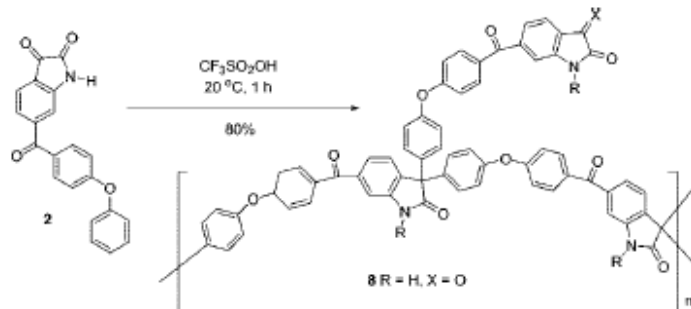


Figura 8. Autocondensación de 5-(4-fenoxibenzoil)indoline-2,3-diona.

Ueda y colaboradores obtuvieron un polímero hiperramificado. Sintetizaron el monómero **5** y luego lo polimerizaron [13].

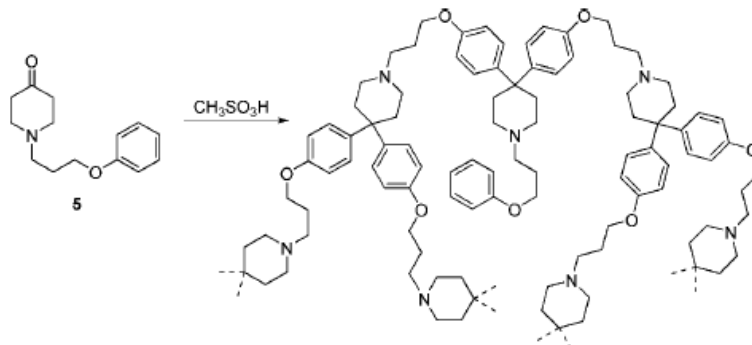


Figura 9. Policondensación de 1-(3-fenoxipropil)-4-piperidona (**5**).

Obtuvieron un polímero hiperramificado al 100%, poco soluble. Para determinar el peso molecular del polímero hiperramificado, lo modificaron químicamente. El peso molecular del polímero modificado fue de 78,600 Da.

En 2009 Cruz y colaboradores, presentaron la síntesis de un polímero hiperramificado basado en 4-piperidonas sintetizado a partir de un monómero comercialmente disponible [14]. El polímero hiperramificado al 100% fue obtenido en un solo paso, con buen rendimiento, era soluble y regioselectivo. El peso molecular fue de 67,000 Da

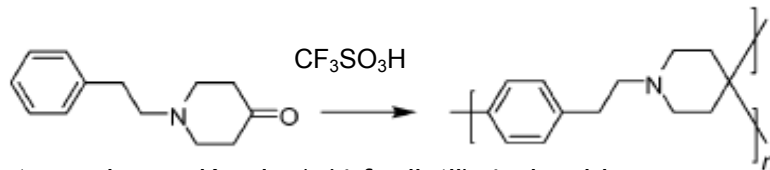


Figura 10. Autocondensación de 1-(4-feniletíl)-4-piperidona.

En resumen, las ventajas de la polihidroalquilación catalizada por superácidos son las siguientes: reacciones a temperatura y presión ambiente, disponibilidad comercial y gran variedad estructural de los monómeros, altos rendimientos, alta regioselectividad, periodos aceptables de tiempo de reacción, gran versatilidad de arquitectura de polímeros, accesibilidad a reacciones de modificación química de polímeros, fácil purificación de polímeros, buenas propiedades térmicas, químicas y físicas de los polímeros obtenidos.

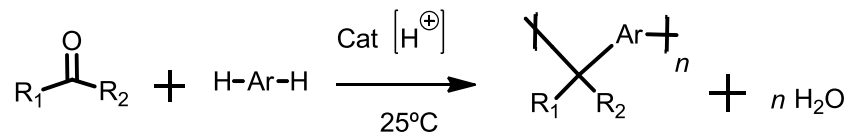


Figura 11. Reacción general de polihidroalquilación.

Recientemente, en el Instituto de Investigaciones en Materiales, se descubrió un efecto de aumento en el peso molecular de los polímeros para el sistema trifluoroacetona con 9,9'-DFBF catalizado por superácidos provocado por un exceso estequiométrico de uno de los monómeros (acetona) [15].

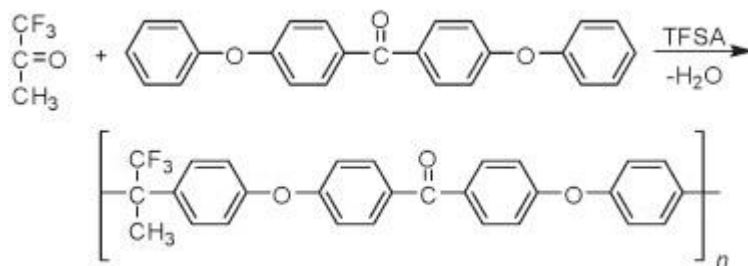


Figura 12. Policondensación de trifluoroacetona con DFBF.

Se mostró que si se utilizaba un exceso estequiométrico de trifluoroacetona se obtenían mayores viscosidades de los polímeros y se acortaban los tiempos de reacción.

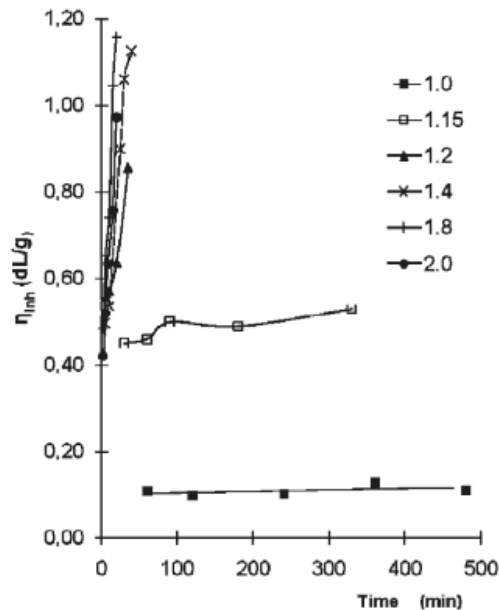


Figura 13. Efecto de la proporción de monómero cetónico/monómero aromático en la síntesis de polímeros mediante policondensación catalizada por superácidos.

En la figura 13 se muestra el aumento de la viscosidad en los polímeros formados mediante la policondensación de trifluoroacetona con difenoxibenzofenona. Si hay exceso de trifluoroacetona durante las polimerizaciones aumenta la viscosidad de los productos. En dichas condiciones, la cantidad de DFBF permanece constante, es decir, la rapidez con la que aumenta la viscosidad será mayor mientras mayor sea el exceso de trifluoroacetona en las polimerizaciones. El fenómeno anterior fue nombrado “efecto no estequiométrico” (ENE).

En principio, si se encuentran las condiciones adecuadas con el ENE sería posible la síntesis de polímeros de ultra alto peso molecular.

En 2009, M. C. Gutiérrez y colaboradores (ver figura 14), desarrolló la síntesis de polímeros con base en isatina y compuestos aromáticos catalizado por superácidos; sin embargo, los polímeros obtenidos eran de peso molecular regular [16].

En los casos anteriores, las reacciones eran de alta eficiencia y los polímeros presentaron propiedades prometedoras. Además, con dichos polímeros se prepararon membranas de separación de gases y dispositivos de óptica no

lineal (OLEDs, diodos, etc). Con las características anteriores, era prometedor investigar las reacciones de isatina para obtener polímero de alto peso molecular.

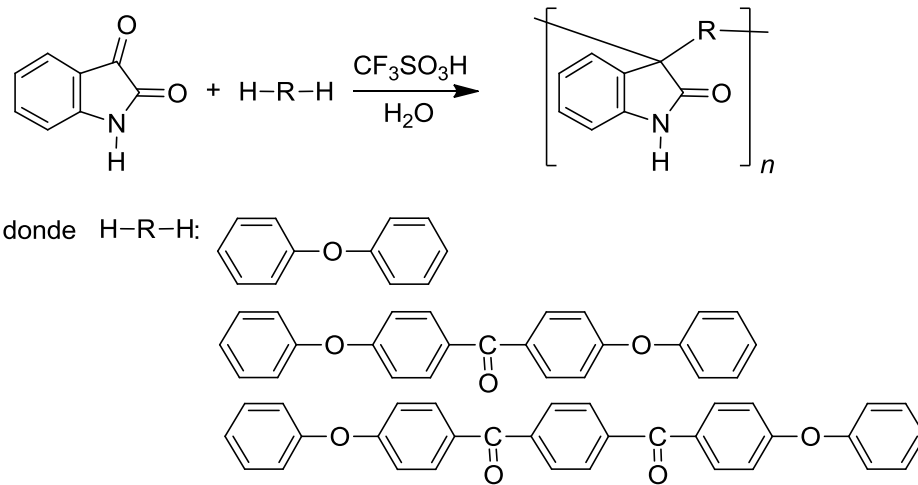


Figura 14. Policondensación entre isatina y compuestos aromáticos.

De esta manera, se plantea una tesis donde la búsqueda principal es encontrar los factores que gobiernan el efecto no estequiométrico. Y aplicar dicha metodología en la síntesis de polímeros de alto y ultra alto peso molecular.

Objetivos

- a) Llevar a cabo un estudio sistemático del efecto no estequiométrico para los sistemas isatina bifenilo e isatina terfenilo, mediante estudios macrocinéticos, seguimiento de la cinética química por RMN y modelos matemáticos.

- b) Encontrar las condiciones óptimas para obtener polímeros de alto y ultra alto peso molecular con bajo consumo de catalizador bajo el efecto no estequiométrico.

- c) Aplicar la metodología del efecto no estequiométrico a la síntesis de polímeros con diferentes grupos funcionales.

- d) Diseñar y sintetizar polímeros funcionales para su posible aplicación como membranas de separación de gases.

- e) Evaluar las propiedades de los polímeros.

Esquema general de síntesis de polímeros

Las isatinas reaccionarían con compuestos aromáticos no activados en medio superácido para dar polímeros.

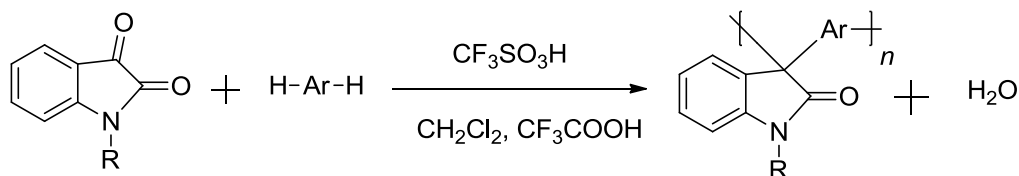


Figura 15. Esquema general de síntesis de polímeros.

Disolventes: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . Catalizadores: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

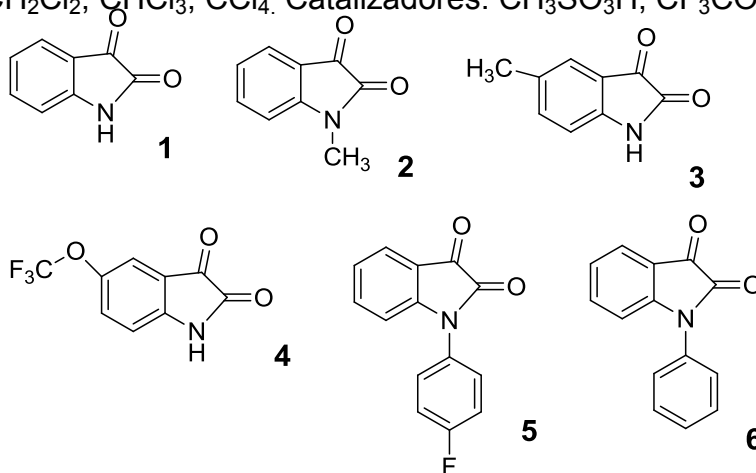


Figura 16. Cetonas; isatina (1), 1-metil isatina (2), 5-metil isatina (3), 5-(trifluorometoxi)isatina (4), 1-(4-fluoro)fenil isatina (5), 1-fenil isatina (6).

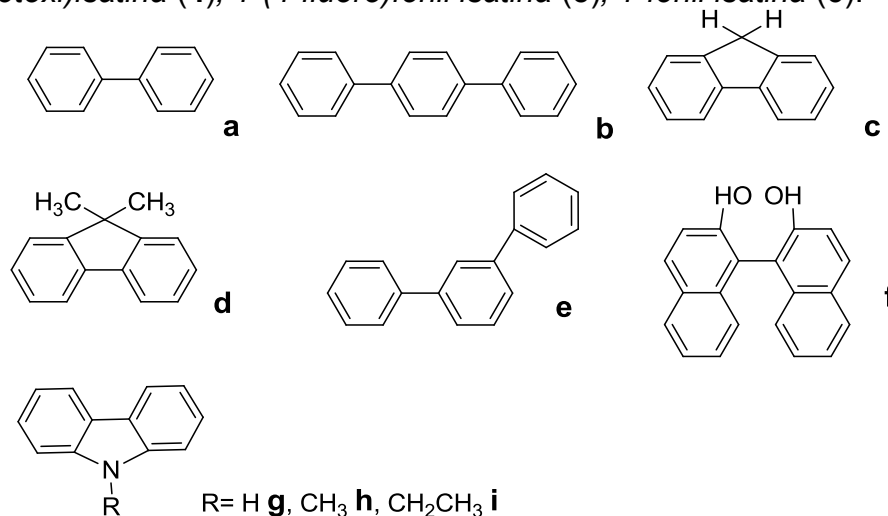
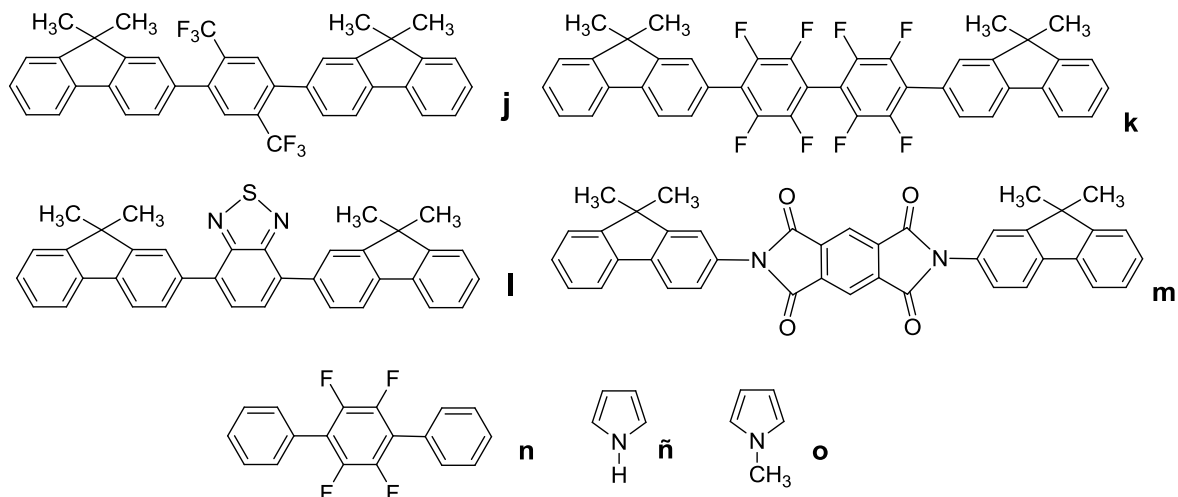


Figura 17. Monómeros aromáticos; bifenilo (a), para-terfenilo (b), fluoreno (c), 9,9'-dimetilfluoreno (d), meta-terfenilo (e), 1,1'-bi(naftol) (f), carbazol (g), 1-metilcarbazol (h), 1-etilcarbazol (i).



Macromonómeros aromáticos; FG246 ó (j), NF056 ó (k), FG249 ó (l), (2,6-bis(9,9-dimetil-9H-fluoren-2-il)pirrolo[3,4-f]isoindole-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona) ó NF14 (m); 2',3',5',6'-tetrafluoro-1,1',4',1''-terfenilo (n), pirrol (ñ), 1-metilpirrol (o).

Los monómeros aromáticos (a-i, o y p) son comercialmente disponibles, mientras que los macromonómeros (j a n) fueron proporcionados por la Universidad de Wuppertal, con la que se tiene trabajo en colaboración.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1 Cetonas

Las cetonas elegidas para polimerizar fueron la isatina y sus derivados. Se eligió a dichas moléculas porque eran comercialmente disponibles, fáciles de purificar, además, se sabía que reaccionaban en medio superácido.

La síntesis de la isatina fue reportada en 1841. Los estudios sobre agentes oxidantes del índigo condujeron a Erdman [17] y Laurent [18] en 1841 (de manera independiente) al descubrimiento de un producto de oxidación de fórmula $C_8H_5NO_2$ al cual le dieron el nombre de Isatina. La preparación del compuesto fue mejorada por la acción de ácido nítrico o mezcla de ácido nítrico y ácido crómico, sobre el índigo [19].

La síntesis de isatina a partir de cloruro de o-nitrobenzoilo por Claisen y Shadwell [20] confirmó definitivamente la estructura sugerida por Kekulé.

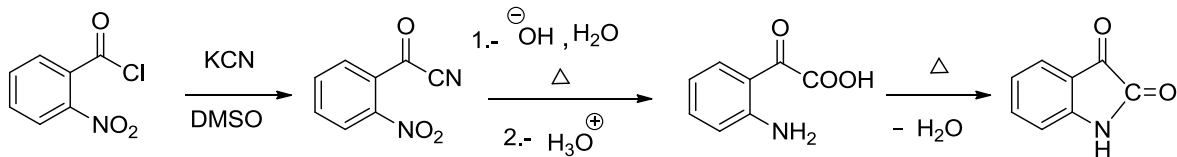


Figura 18. Síntesis de la isatina, método de Erdman y Laurent.

El método desarrollado por Stolle [21] provee un procedimiento conveniente para la síntesis de varios derivados de isatina. En esa síntesis, se trató una anilina N sustituida con cloruro de oxalilo y el intermediario resultante fue convertido en isatina utilizando tricloruro de aluminio anhidro.

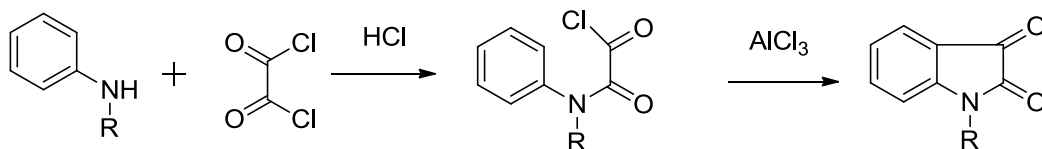


Figura 19. Síntesis de la isatina, método de Stolle.

La isatina es una molécula polifuncional, de tal manera que sus carbonilos [22, 23], el anillo aromático [24, 25,] y el N de la imida pueden reaccionar de manera independiente [26, 27, 28, 29, 30, 31].

Para este trabajo, la isatina se purificó (**1**) mediante recristalización de par de disolventes (metanol, luego etanol). Los monómeros **1**, **2**, **3** y **4** fueron adquiridos de Aldrich. La 1-metilisatina (**2**) fue recristalizada de etanol. Los derivados de isatina **3**, **4** y **6** fueron usados sin purificación. La 1-(4-fluorofenil)isatina (**5**) fue sintetizada a partir de isatina (23.5 g, 0.16 mol), 1-fluoro-4-bromofenilo (25.2 g, 0.23 mol), óxido de cobre (25.4 g, 0.32 mol), dimetilformaamida (320 mL) como disolvente, a 140 °C durante 4.5 horas.

El producto se filtró y se purificó con metanol agregando carbón activado y celita.

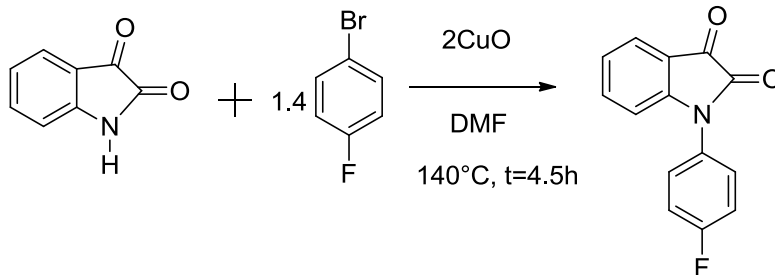


Figura 20. Síntesis de 1-(4-fluorofenil)isatina **5**.

Los monómeros aromáticos también fueron adquiridos de Aldrich. El bifenilo fue destilado (p.f.=60 °C) (**a**). El terfenilo *para* y *meta* (**b** y **e**), fluoreno (**c**), binaftol (**f**), y los carbazoles (**g**, **h**, **i**) respectivamente, fueron utilizados sin purificarlos. El 9,9'-dimetilfluoreno fue preparado a partir de fluoreno (12.5 g, 0.15 mol), yodo metano (10.3 mL, 0.33 mol), hidróxido de sodio (25 g, 0.65 mol), bromuro de tetrabutilamonio (7.5 g, 0.022 mol), en dimetilsulfóxido (80 mL) como disolvente.

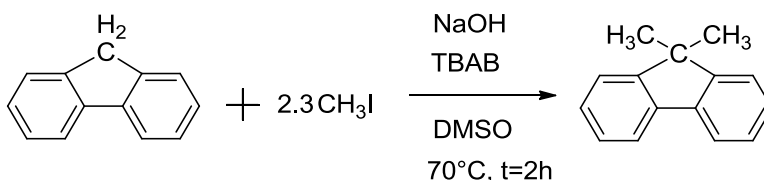


Figura 21. Síntesis de 9,9'-dimetilfluoreno **d**.

La reacción se calentó a 70 °C durante 2 horas, para terminar se agregó agua con hielo. El sólido se extrajo con cloroformo, y se secó con MgSO₄. Finalmente el producto, se purificó en columna cromatográfica. El 9,9'-dimetilfluoreno fue recibido de la Universidad de Wuppertal, Alemania. Los pirroles (**o** y **p**) fueron usados sin purificación. El catalizador (ácido triflico ó TFSA) y el ácido trifluoro acético (TFA) fueron destilados en atmosfera de nitrógeno, ambos fueron adquiridos a Aldrich. Los compuestos aromáticos empleados en esta tesis fueron comercialmente disponibles, no activados y de fácil manejo. Los

monómeros aromáticos fueron elegidos por que proporcionan rigidez a las cadenas poliméricas y aumentan el punto de descomposición.

2.2 Monómeros aromáticos

Los monómeros elegidos empleados en esta tesis fueron elegidos por varias razones: eran comercialmente disponibles, no eran activados (no tenían grupos electrodonadores), eran solubles en medio superácido y rendían polímeros.

2.2.1 Síntesis del bifenilo

En 1970, se reportó la síntesis del bifenilo por pirólisis deshidrogenante del benceno [32]. El bifenilo (p.f.= 70 °C) se prepara industrialmente haciendo pasar vapores de benceno por piedra pómez o por plomo fundido a 700-800 °C.

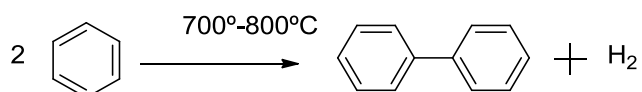


Figura 22. Síntesis de bifenilo.

2.2.2 Síntesis del *para* y *meta* terfenilo

Wallach preparó en 1907 la ciclohexenil-ciclohexanona [33]. Basado en ese compuesto, Ganguly sometió la hexanona a una reacción de Friedel Crafts para obtener la 4'-fenil-(1,1'-bi(ciclohexan)-2-ona, la que finalmente se deshidrogena para dar *para*-terfenilo [34].

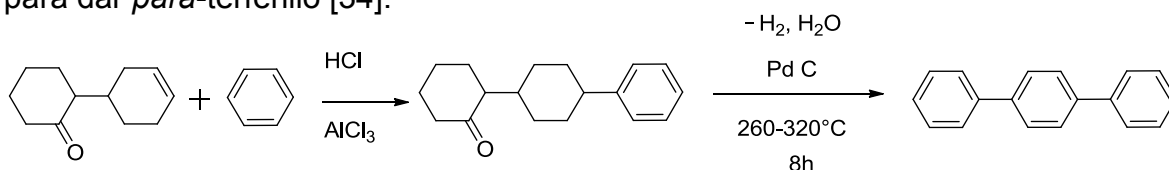


Figura 23. Síntesis de *para*-terfenilo.

Du en 1986 preparó una ciclohexanona *alfa beta* insaturada, la cual sometió a sustitución aromática.

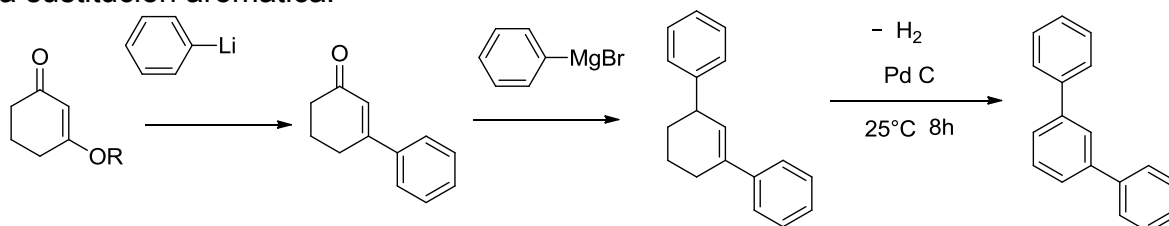


Figura 24. Síntesis de *meta*-terfenilo.

Después, con el reactivo de Grignard correspondiente, se obtuvo la ciclohexanona disustituida. Finalmente, deshidrogenó el producto bisustituido y obtuvo el *meta*-terfenilo [35].

2.3 Catalizadores superácidos

Un catalizador es una sustancia que varía la velocidad de una reacción química sin modificar las condiciones de equilibrio. Los efectos de los catalizadores pueden ser positivos o negativos, según la aceleren o retarden [36].

Un superácido se define como una sustancia más ácida que el ácido sulfúrico concentrado al 100% ($H_o = -12$). Con el paso del tiempo, nuevos superácidos fueron sintetizados (Olah en los 1960's). Por lo tanto, se tuvo que introducir una nueva escala de acidez, ya que en algunos casos la acidez no se puede medir en medio acuoso [37]. De esta manera, se introdujo el índice de Hammett (H_o), el cual se define como:

$$H_o = pK_A - \log A/B \quad (1)$$

Ecuación 1. Escala de Hammett.

Donde el pK_A es la constante de disociación del indicador, A es la concentración del indicador protonado y B es la concentración del indicador. Esta escala de acidez se aplica tanto a ácidos de Lewis como de Brønsted ó mezclas de ácidos. La manera de medir la acidez, es por colorimetría de indicadores detectada por UV-Vis. Uno de los superácidos empleados fue el ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico o TFSA), el cual es un líquido higroscópico que emite humos al contacto con la humedad del ambiente. La función de Hammett del ácido triflico es de -14.1, lo cual lo convierte en uno de los ácidos monopróticos más fuertes conocidos. El TFSA se puede obtener a partir de trifluoroacetato de potasio [38].

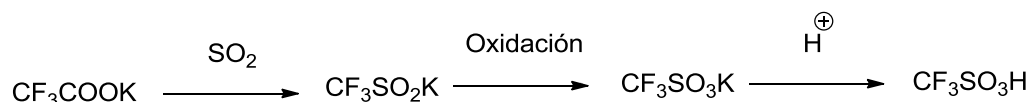


Figura 25. Síntesis del ácido triflico (o TFSA).

Este ácido resultó de interés porque era comercialmente disponible, de relativa facilidad de manejo y en general es buen disolvente de compuestos orgánicos que son capaces de aceptar protones del medio.

2.4 Procedimiento general para la síntesis de polímeros

Las síntesis de polímeros se realizaron en matraces Erlenmeyer de 10 a 200 mL, con barra magnética, a presión y temperatura ambiente. En algunos casos se utilizaron relaciones estequiométricas (1 mol a 1 mol) de cetona y de aromático. En los otros casos se emplearon excesos de cetona. Primero se agregó la cetona y después el monómero aromático. Posteriormente, se agregó el disolvente (CH_2Cl_2), el co-catalizador (CF_3COOH , TFA) y por último el catalizador ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, TFSA). La mayoría de las reacciones no fueron exotérmicas por lo que el baño de hielo no fue necesario.

Las reacciones de polimerización se agitaron durante varias horas hasta que no había aumento de la viscosidad. El término de las reacciones consistió en verterlas sobre metanol. Los polímeros obtenidos eran polvos o fibras y/o películas blancos en general. La purificación de los polímeros se realizó en extracción de metanol caliente durante 1 día. Los polímeros se filtraron, se secaron, se pesaron y se caracterizaron.

2.4.1 Síntesis del polímero **1a**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.53 g, 3.6 mmol), bifenilo (ó **a**) (0.55 g, 3.6 mmol), ácido trifluoro acético (TFA, 9.6 mL) y ácido trifluorometanosulfónico (TFSA, 14.4 mL) a un matraz Erlenmeyer de 25 mL. La reacción se enfrió con un baño de hielo, bajo atmósfera de nitrógeno, durante los primeros 5 minutos. Después de los 5 minutos iniciales, se retiró el hielo y la atmósfera inerte. La reacción se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente.

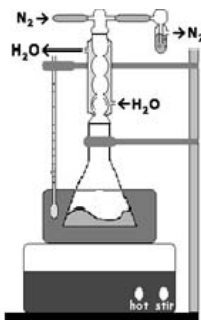


Figura 26. Sistema de síntesis del polímero **1a**.

El medio de reacción fue homogéneo y de color rojo. Al final, se precipitó el contenido del matraz en 150 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se lavó con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.85 g, rendimiento de 83.3%, $\eta = 0.1 - 3.06$ dL/g.

2.4.2 Síntesis del polímero **1b**

Se agregaron isatina (ó **1**) (1.14 g, 7.77 mmol), *para*-terfenilo (ó **b**) (1.79 g, 7.77 mmol), diclorometano (12.3 mL), TFA (8.2 mL) y TFSA (1.72 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color azul se agitó durante 9 horas. El medio de reacción fue heterogéneo en las primeras horas. La reacción se terminó precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue lavado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 2.44 g, rendimiento de 87.6 %, $\eta = 1.25$ dL/g.

2.4.3 Síntesis del polímero **1c**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.47 g, 3.2 mmol), fluoreno (ó **c**) (0.41 g, 2.5 mmol), diclorometano (1.3 mL), TFA (4.5 mL) y TFSA (2.5 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja se agitó durante 15 minutos, se terminó precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue lavado con una extracción de metanol caliente. Durante el proceso de síntesis y de purificación, el polímero se cubrió de la luz. Se obtuvieron 0.75 g, rendimiento de 98%, $\eta = 1.19$ dL/g.

2.4.4 Síntesis del polímero **1d**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.36 g, 2.4 mmol), 9,9'-dimetilfluoreno (ó **d**) (0.36 g, 1.9 mmol), diclorometano (1.8 mL), TFA (1.8 mL) y TFSA (0.4 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja, fue agitada durante 2 horas, se terminó precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.6 g, rendimiento de 98.9%, $\eta = 2.04$ dL/g.

2.4.5 Síntesis del polímero **1e**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.17 g, 1.2 mmol), *meta*-terfenilo (ó **e**) (0.2 g, 0.9 mmol), diclorometano (0.3 mL), TFA (0.6 mL) y TFSA (0.6 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción era de color roja y se agitó durante 2 horas, se precipitó en 50 mL de metanol para terminarla. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.33 g, rendimiento de 72.5% de polímero parcialmente entrecruzado.

2.4.6 Síntesis del polímero **1f**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.38 g, 2.6 mmol), 1,1'-bi(naftol) (ó **f**) (0.57 g, 1.9 mmol), diclorometano (2.8 mL), TFA (3.9 mL) y TFSA (0.7 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción era de color roja y se agitó durante 1 hora, para terminarla se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.86 g, rendimiento de 95.5%, $\eta = 1.38$ dL/g.

2.4.7 Síntesis del polímero **1g**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.22 g, 1.49 mmol), carbazol (ó **g**) (0.18 g, 1.1 mmol), diclorometano (1.6 mL) y TFA (1.4 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color beige se agitó durante 15 minutos, para terminarla se precipitó en 50 mL de metanol. No se obtuvo polímero.

2.4.8 Síntesis del polímero **1h**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.29 g, 1.95 mmol), 9-metilcarbazol (ó **h**) (0.29 g, 1.5 mmol) y TFA (2.5 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color negra se agitó durante 15 minutos. Para finalizar, se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero color beige, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.36 g, rendimiento de 98.7%, $\eta = 0.16$ dL/g.

2.4.9 Síntesis del polímero **1i**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.33 g, 2.25 mmol), 9-etilcarbazol (ó **i**) (0.29 g, 1.5 mmol), diclorometano (1 mL) y TFA (8.2 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción color roja se agitó durante 15 minutos, después se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.51 g, rendimiento de 98.9%, $\eta = 1.85$ dL/g.

2.4.10 Síntesis del polímero **1j**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.11 g, 0.8 mmol), FG246 (ó **j**) (0.48 g, 0.8 mmol), diclorometano (2.5 mL) y TFSA (0.45 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color naranja se agitó durante 5 minutos. El contenido del

matraz se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.54 g, rendimiento de 92.4%, $\eta = 2.19$ dL/g.

2.4.11 Síntesis del polímero **1k**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.06 g, 0.4 mmol), NF056 (ó **k**) (0.27 g, 0.4 mmol), diclorometano (1.5 mL) y TFSA (0.25 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción era de color negra, se agitó durante 15 minutos. El contenido del matraz se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.31 g, rendimiento de 95.2%, $\eta = 1.28$ dL/g.

2.4.12 Síntesis del polímero **1m**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.12 g, 0.8 mmol), NF14 (ó **m**) (0.48 g, 0.8 mmol), diclorometano (3 mL) y TFSA (0.5 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color negra se agitó durante 1 hora. Posteriormente, se precipitó en 50 mL de Metanol. Se obtuvo un polímero ámbar, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.55 g, rendimiento de 94.5%, $\eta = 0.43$ dL/g.

2.4.13 Síntesis del polímero **1n**

Se agregaron isatina ó **1** (0.15 g, 0.99 mmol), NF17 (ó **n**) (0.2 g, 0.66 mmol) y TFSA (1 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color naranja se agitó durante 24 horas. Posteriormente se precipitó en 50 mL de metanol. No se obtuvo polímero.

2.4.14 Síntesis del polímero **1ñ**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.29 g, 1.95 mmol), pirrol (ó **ñ**) (0.1 mL g, 1.5 mmol), diclorometano (1.1 mL) y TFA (1 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color negra se agitó la reacción durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero entrecruzado.

2.4.15 Síntesis del polímero **1o**

Se agregaron isatina (ó **1**) (0.29 g, 1.95 mmol), 1-metilpirrol (ó **o**) (0.13 mL, 1.5 mmol), diclorometano (2 mL) y TFA (1 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL.

La reacción de color negra, se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero entrecruzado.

2.4.16 Síntesis del polímero **2a**

Se agregaron 1-metilisatina (ó **2**) (0.53 g, 3.3 mmol), bifenilo (ó **a**) (0.46g, 3 mmol), TFA (1.6 mL) y TFSA (2.4 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja se agitó durante 5 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se producto pesó 0.85 g, rendimiento de 95.2%, $\eta = 3.25$ dL/g.

2.4.17 Síntesis del polímero **2c**

Se agregaron 1-metilisatina (ó **2**) (0.52, 3.25 mmol), fluoreno (ó **c**) (0.41 g, 2.5 mmol), diclorometano (1.3 mL), TFA (4.5 mL) y TFSA (2.5 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja se agitó durante 24 horas y se cubrió con papel aluminio. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. El producto siempre se ocultó de la luz y pesó 0.79 g, rendimiento de 95.5%, $\eta = 1.17$ dL/g.

2.4.18 Síntesis del polímero **3c**

Se agregaron 5-metilisatina (ó **3**) (0.31 g, 1.95 mmol), fluoreno (ó **c**) (0.25 g, 1.5 mmol), diclorometano (0.65 mL) TFA (2.3 mL) y TFSA (1.3 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja se agitó durante 20 minutos. Finalmente, se precipitó en 50 mL de metanol. El polímero color beige, se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.52 g, rendimiento de 99 %, $\eta = 1.08$ dL/g.

2.4.19 Síntesis del polímero **4c**

Se agregaron 5-(trifluorometoxi)isatina (ó **4**) (0.45 g, 1.95 mmol), fluoreno (ó **c**) (0.25 g, 1.5 mmol), diclorometano (0.7 mL), TFA (2.3 mL) y TFSA (1.3 mL).. La reacción de color roja se agitó durante 4.5 horas. Para finalizar, se precipitó en 50 mL de metanol. El polímero color beige se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.48 g, rendimiento de 85.3 %, $\eta = 1.29$ dL/g.

2.4.20 Síntesis del polímero **5a**

Se agregaron 1-(4-fluorofenil)isatina (ó **5**) (0.36 g, 1.5 mmol), bifenilo (ó **a**) (0.20 g, 1.5 mmol), (2.5 mL) TFA y TFSA (2.5 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color roja se agitó durante 24 horas. Se vertió el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo polímero un blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol frío. Se obtuvieron 0.49 g, rendimiento de 99.9%, $\eta = 0.38$ dL/g.

2.4.21 Síntesis del polímero **6a**

Se agregaron 1-fenilisatina (ó **6**) (0.38 g, 1.7 mmol), bifenilo (ó **a**) (0.23 g, 1.5 mmol), TFA (0.8 mL) y TFSA (1.2 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL a temperatura ambiente. La reacción era de color roja, se agitó durante 4.5 horas, después se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvieron 0.50 g, rendimiento de 93.7%, $\eta = 0.28$ dL/g.

2.4.22 Síntesis del polímero **6I**

Se agregaron 1-fenilisatina (ó **6**) (0.09 g, 3.84 mmol), FG249 (ó **I**) (0.2 g, 3.84 mmol), diclorometano (12.3 mL) y TFSA (0.35 mL) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL a temperatura ambiente. La reacción era de color amarilla y luego negra, se agitó la reacción durante 1/2 hora. Para finalizar, se vertió el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero amarillo, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.28 g, rendimiento de 99.7%, $\eta = 0.77$ dL/g.

2.5 Experimentos de cinética química

En un tubo de vidrio para resonancia magnética nuclear, se agregaron 1-metilisatina (45 mg, 0.28 mmol), bifenilo (30 mg, 0.2 mmol), diclorometano-d₂ (0.7 mL) y TFSA (0.06 mL). El medio de reacción era de color rojo. Se introdujo una sonda con tetracloroetano de concentración conocida (0.15 M). Se colectaron los espectros de RMN de ¹H a los 15 minutos, 30 minutos, y después cada media hora hasta completar 5 horas. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

2.6 Experimentos de macrocinética

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL a temperatura ambiente, se agregaron isatina (1.14g, 7.77 mmol), *para* terfenilo (1.79 g, 7.77 mmol), diclorometano (12.3 mL) TFA (8.2 mL) y TFSA (1.72 mL). A la hora, 2, 3, 5, 7 y 9 horas se extrajo una muestra representativa del seno de la reacción (aproximadamente 0.1 g). Esas muestras eran terminadas precipitándolas en 50 mL de metanol enfriado con hielo. Se obtuvieron polímeros blancos. Cada polímero fue lavado 1 día en extracción de metanol caliente, secado, filtrado y caracterizado.

Después, cada muestra fue modificada químicamente (ver síntesis de **1at**) con bromo acetato de *tert*-butilo; cada polímero fue lavado 1 día en extracción de metanol caliente, secado, filtrado y caracterizado por GPC.

2.7 Síntesis de macromonómeros

Los macromonómeros (monómeros de alto peso molecular, con varios grupos funcionales) eran de interés sintético ya que incorporarían a la estructura polimérica varias características al mismo tiempo. El objetivo era demostrar que los macromonómeros podían reaccionar en medio superácido para dar polímeros (resulta muy complejo modelar computacionalmente la reactividad de dichos monómeros). A continuación se muestra la ruta sintética de los macromonómeros.

El acoplamiento de Suzuki [39] permite la unión de dos anillos aromáticos disustituidos. Uno de esos anillos es un arilo (ó ácido borónico) y un haluro de arilo, la reacción es catalizada por un complejo de paladio (0) acoplado a una base. Su utilidad es la síntesis de poliolefinas, estirenos y bifenilos sustituidos.

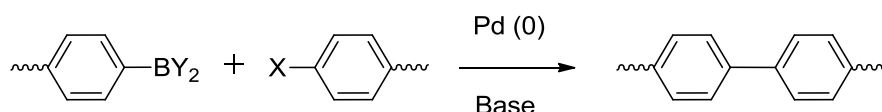


Figura 27. Esquema general del acoplamiento de Suzuki.

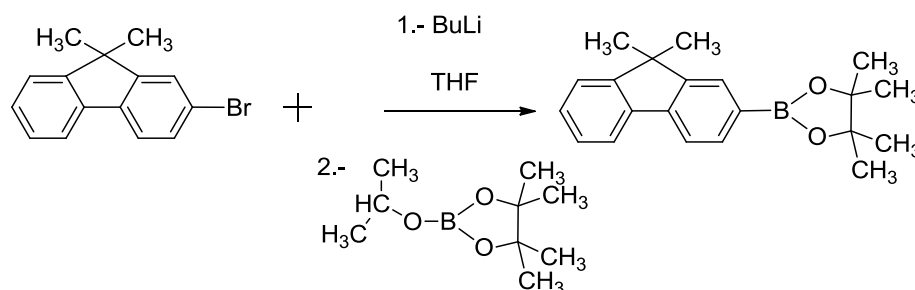


Figura 28. Síntesis del macromonómero NF056.

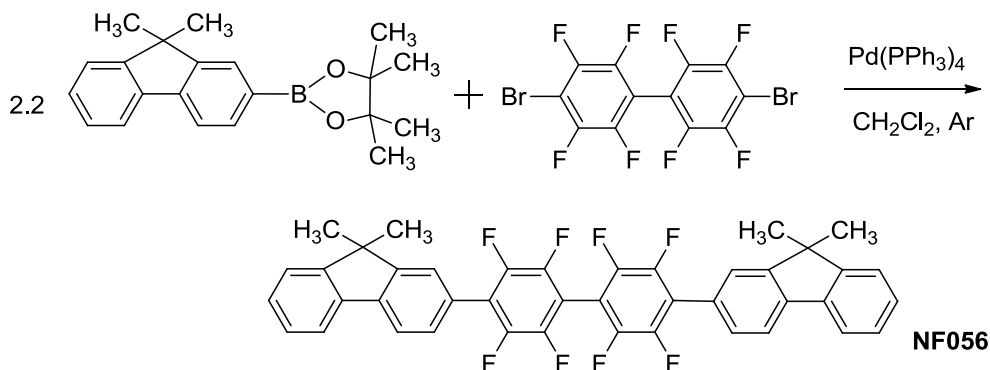


Figura 29. Síntesis del macromonómero NF056.

Un ejemplo representativo del acoplamiento de Suzuki fue la síntesis del macromonómero NF056, el cual fue sintetizado al hacer reaccionar 9,9-dimetilfluoreno-7-borato con 2, 7-dibromo-1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11-octafluorobifenilo con trifenilfosfato de paladio, en diclorometano con atmósfera de argón a 30°C (figuras 28 y 29) [40].

El uso de macromonómeros en polimerizaciones catalizadas por superácidos era de interés sintético, porque predecir su reactividad es difícil y porque sus estructuras complejas aumentan sustancialmente la solubilidad de los polímeros obtenidos y la rigidez de las películas elaboradas con ellos.

2.8 Técnicas de análisis

2.8.1 Pruebas de solubilidad de polímeros

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

2.8.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR FT)

Se adquirieron los espectros de infrarrojo de los polímeros en un intervalo de 600 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} a temperatura ambiente, con un espectrómetro IR FT Nicolet iS10. Los polímeros fueron presionados para formar tabletas (ATR), sin usar ningún soporte.

2.8.3 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La estructura química de los polímeros fue asignada mediante la interpretación de los espectros de RMN. Los espectros se adquirieron en

espectrómetros Bruker Advance de 75, 200 y 300 MHz. Se disolvieron entre 30 y 50 mg de polímero en 0.7 mL de disolvente deuterado.

2.8.4 Análisis térmico

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

2.8.5 Calorimetría diferencial de barrido DSC

La calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo con 3 mg de polímero. Se realizaron dos ciclos de calentamiento continuos de 25 a 700 °C en atmósferas de aire y nitrógeno, con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Se empleó un equipo TA Instrument SDTQ 600.

2.8.6 Análisis termogravimétrico TGA

La termogravimetría se realizó con 2 mg de muestra de polímero, en atmósfera de nitrógeno y en aire, con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, hasta 700 °C. Para este análisis se empleó un analizador térmico TA Instrument SDTQ 600 con crisoles de alúmina.

2.8.7 Medición de la viscosidad inherente

Se midió la viscosidad inherente utilizando 0.02 g de polímero y 10 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Se utilizó un viscosímetro tipo Ubbelohd sumergido en baño de agua a 25°C. El tiempo de caída de la solución se midió con un cronómetro de bolsillo. Inicialmente se midió el tiempo de flujo de la NMP (t) a través del viscosímetro y posteriormente se midió el tiempo de flujo de cada una de las disoluciones (t_s). Se realizaron varias mediciones y se obtuvo un promedio. La concentración de las soluciones (C) fue de 0.2 g/dL. Se utilizó la ecuación 2 para calcular la viscosidad inherente [41].

$$\eta_{inh} = \text{Ln } [t/t_s]/C \quad (2)$$

Ecuación 2. Fórmula para el cálculo de la viscosidad inherente.

2.8.8 Permeabilidad de membranas poliméricas

Los coeficientes de permeabilidad para los diferentes gases se obtuvieron experimentalmente en una celda de permeación de volumen constante, construida en la Universidad Iberoamericana [42].

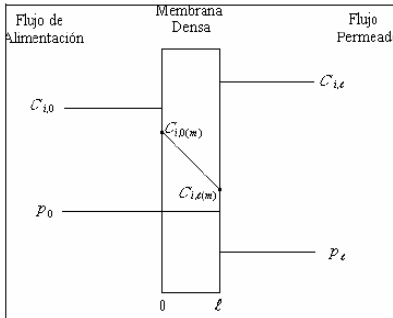


Figura 30. Modelo de medición para concentración (C) y presión (p) en una membrana densa.

Capítulo 3

Resultados y discusión

Este capítulo está dividido en dos secciones, en la primera se muestran los resultados de los polímeros **1a** y **1b**. En la segunda sección se exponen y discuten los resultados de los demás polímeros **1c-6a**.

3.1 Resultados experimentales

3.1.1 Síntesis del polímero **1a**

Se estudió el sistema isatina-bifenilo porque era un sistema que se había probado anteriormente y que daba resultados prometedores. Los monómeros eran comercialmente disponibles. Se esperaba obtener polímeros de alto y ultra alto peso molecular, por lo tanto, se hizo un estudio sistemático de las variables que intervenían en el sistema isatina terfenilo.

*Tabla 1. Efecto del disolvente en la síntesis del polímero **1a**.*

Disolventes + Catalizador	Viscosidad inherente η (dL/g)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	2.66
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	1.18
$\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	3.68

Se varió la concentración, el catalizador, el disolvente, la proporción de catalizador/monómero, el orden de agregación de los reactivos, la atmósfera y el tamaño de los cristales de isatina. Debido a que con TFA y TFSA se alcanzaba la mayor viscosidad, se decidió utilizarlos para todas las reacciones de síntesis de **1a** (ver tabla 1). Se notó que había diferencias en el aumento de viscosidad a lo largo del transcurso de la reacción si se utilizaban cristales grandes o pequeños de isatina. Por lo tanto se midieron las viscosidades de dos reacciones para determinar con cual tipo de cristales se alcanzaba la mayor viscosidad de **1a**.

Se eligió utilizar cristales grandes de isatina en las reacciones de síntesis de **1a** (tabla 2), dado que se obtiene mayor viscosidad en esas condiciones. Se encontró que el orden de agregación de los reactivos era importante. Por lo que se hicieron experimentos de orden de agregación de reactivos (ver tabla 3).

Tabla 2. Efecto de tamaño de los cristales en la síntesis del polímero 1a.

Isatina	η inh (dL/g)
Cristales pequeños	3.67
Cristales grandes	3.38

Según los resultados de viscosidad (tabla 3), se deben agregar primero los líquidos (TFA, TFSA) y después los sólidos (isatina, bifenilo).

Tabla 3. Efecto del orden de agregación de los reactivos en la síntesis de 1a.

Orden de agregación	Resultado
1o Sólidos 2o Líquidos	Muy exotérmica
1o Líquidos 2o Sólidos	Ligeramente exotérmica

Una vez ajustados los parámetros sintéticos, se procedió a desarrollar la metodología de purificación de los polímeros. Al terminar la reacción se precipitaban los productos en metanol o etanol. Se intentó precipitar con mezclas de metanol, etanol, isopropanol y agua. Los mejores resultados se obtuvieron con metanol.

Después de la precipitación se lavaron los polímeros en un extractor que contenía metanol caliente durante 8 horas. Se filtraron los polímeros y se dejaron secar en la campana. La reprecipitación se probó con 1-dimetilformamida y 1-metil-2-pirrolidona. Los mejores resultados se obtuvieron con 1-metil-2-pirrolidona al 12% (p/v). Se caracterizó el polímero mediante IR y RMN.

El espectro de IR del polímero **1a** mostró las señales debidas a los grupos funcionales: en 3387 cm^{-1} elongación N-H, en 3033 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, en 1705.3 cm^{-1} elongación C=O carbonilo, a 1617 y 1495 cm^{-1} torsión C=C aromáticos. Se encontraron las señales esperadas para el polímero **1a**.

También se detectaron otras señales en 3234 , 1385 y 1188 cm^{-1} , se cree que dichas señales pertenecen al enlace de hidrógeno intermolecular en asociación polimérica, es decir, metanol unido al polímero **1a**. Con estos resultados, se secaron previamente los polímeros que iba a ser modificados químicamente. Se procedió a la caracterización del polímero **1a** por RMN. En algunos espectros se encontraron residuos de catalizador.

Por lo tanto, se precipitaron nuevos polímeros en hidróxido de potasio y de sodio disueltos en metanol, sin embargo no funcionaron dichas condiciones. Descartado el uso de sales, se procedió a la extracción con diferentes disolventes.

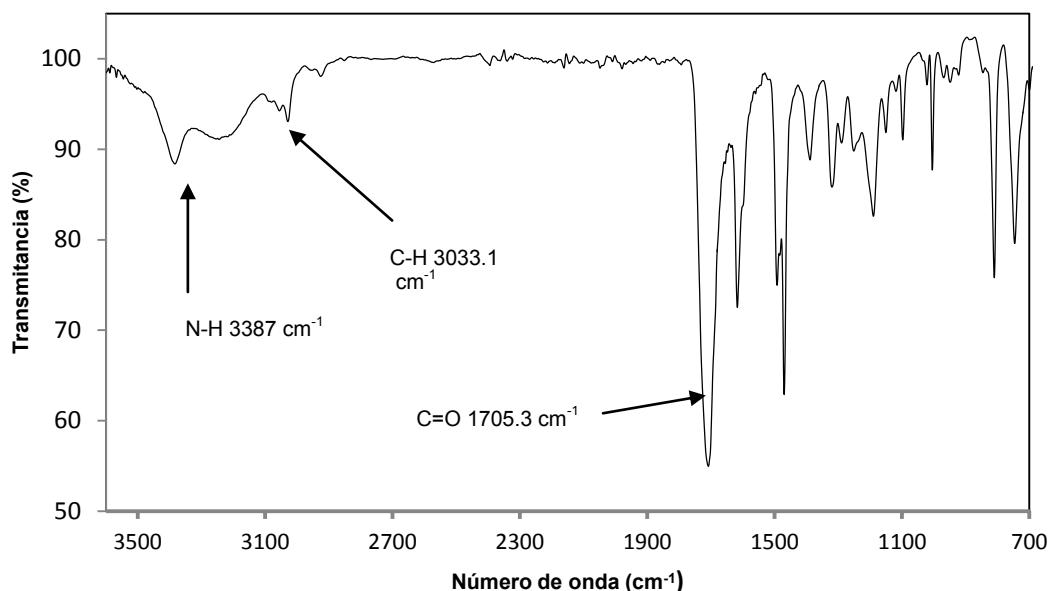


Figura 31. Espectro IR FT del polímero 1a.

Se probaron metanol, etanol, agua y acetona. Después de muchos ensayos se encontraron las mejores condiciones de purificación, es decir, lavar primero con metanol, luego acetona y finalizar con metanol. En resumen, la purificación que garantizaba polímeros libres de impurezas es la siguiente: precipitar en metanol, reprecipitar en N-metil-2-pirrolidona, lavar en metanol caliente, filtrar, lavar en acetona, filtrar, segundo lavado en metanol caliente, filtrar y secar. Los resultados se muestran en el espectro de RMN de ^1H de 1a.

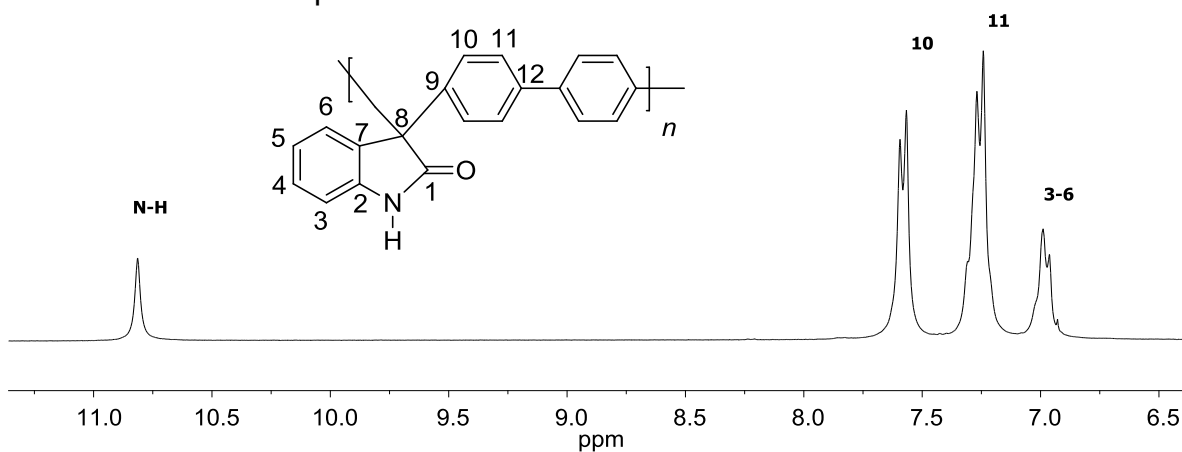


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H del polímero 1a en CDCl_3 .

Se asignó la señal de 10.75 ppm al protón de la amida N-H, los protones del bifenilo tuvieron la mayor intensidad, mientras que los protones del oxindole (resto de isatina) se juntaron en 6.9 ppm. Como no se encontraron más señales, se puede afirmar que se obtuvo polímero regioselectivo, con sustitución en la posición *para*. El espectro de RMN de ^{13}C mostró las señales que corroboran la asignación de un polímero sustituido en la posición *para*. En campo alto se encontró la señal del carbonilo 1. Las señales de los carbonos 10 y 11 repiten como las señales de mayor intensidad. Las señales de los carbonos del anillo de oxindole se desdoblaron y se asignaron.

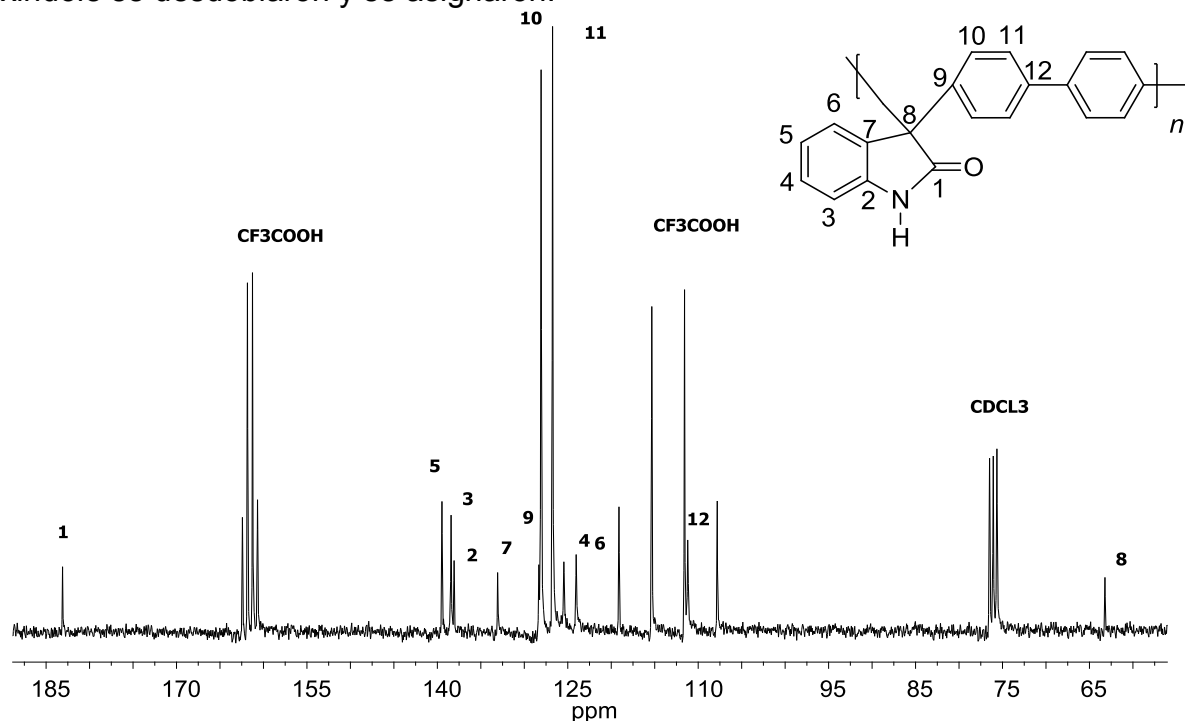


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1a** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

Se formaron dos conjuntos de acoplamiento C-F, del ácido trifluoroacético que funcionó como disolvente. Dichos acoplamientos se deben a las diferentes densidades que adquirió el polímero en el tubo de RMN. El carbono 8 es aquel que une al anillo de oxindole con el resto del bifenilo. Se obtuvo polímero regioselectivo, solo hay sustitución en la posición *para* del resto de bifenilo. Todas las señales están en la posiciones esperadas.

Con las condiciones de purificación optimizadas y la estructura química del polímero establecida, se procedió a probar condiciones iniciales de equimolaridad, es decir, un equivalente de cetona contra un equivalente de aromático. Después de varios intentos, se encontraron las condiciones que rendían el mayor peso molecular de los polímeros. Se obtuvieron resultados prometedores, a pesar de que este sistema requería grandes cantidades de catalizador “n” (40 equivalentes de ácido por molécula de isatina).

Tabla 4. Efecto de los equivalentes de catalizador ó “n” en el peso molecular de polímeros 1a.

Reacción	Resultado
1a , n= 40.4	250,000 Da
1a , n= 22.1	89,000 Da

Se observó que a mayores cantidades de catalizador, pero mismas condiciones de monómeros, se obtenía mayor peso molecular (tabla 4). Posteriormente se estudiaron las condiciones no estequiométricas, es decir, un exceso de cetona (1.x) contra 1 equivalente de aromático. Se usaron excesos estequiométricos de 10 y 20%.

Figura 34. Efecto de las condiciones de reacción en la síntesis del polímero 1a.

En la figura 34 se muestran las viscosidades y la relación TFSA/isatina a diferentes concentraciones de monómero. Mientras mayor cantidad de catalizador haya, mayor será la viscosidad del polímero obtenido. La concentración a la cual se obtuvo la mayor viscosidad fue la de 0.15 M. Debe mencionarse que las condiciones de reacción fueron 1 mol de cetona **1** por 1 mol de aromático **a**.

Una vez optimizadas las condiciones de molaridad, se procedió a investigar las condiciones de exceso estequiométrico de **1** sobre **a**. Rápidamente salieron a la luz resultados donde los polímeros sintetizados con exceso estequiométrico rendían mayores viscosidades, lo cual quería decir que los pesos moleculares eran muy grandes (véase la tabla 5). Para confirmar los resultados de viscosidades, se planeó medir el peso molecular de los polímeros mediante GPC.

En dicha técnica los polímeros debían ser solubles en THF, H₂O ó DMF.

Tabla 5. Efecto del exceso estequiométrico en la viscosidad del polímero 1a.

	Exceso estequiométrico	Viscosidad inherente η (g/dL)
1	15%	3.67
2	10%	3.38
3	0%	1.16

No obstante, el polímero **1a** solamente fue soluble en NMP, por lo que fue necesaria una modificación química con bromo acetato de terbutilo (ver preparación de **1at**). El polímero **1at** fue soluble en THF, por lo que se hicieron los estudios de GPC con dicho polímero. Los resultados se muestran en la figura 37.

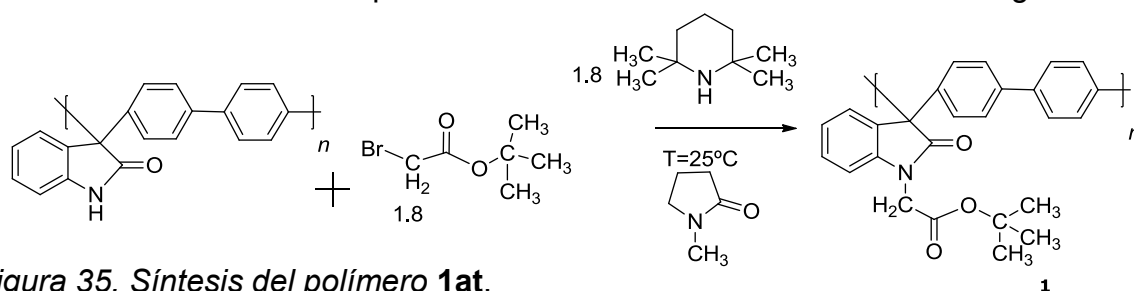


Figura 35. Síntesis del polímero 1at.

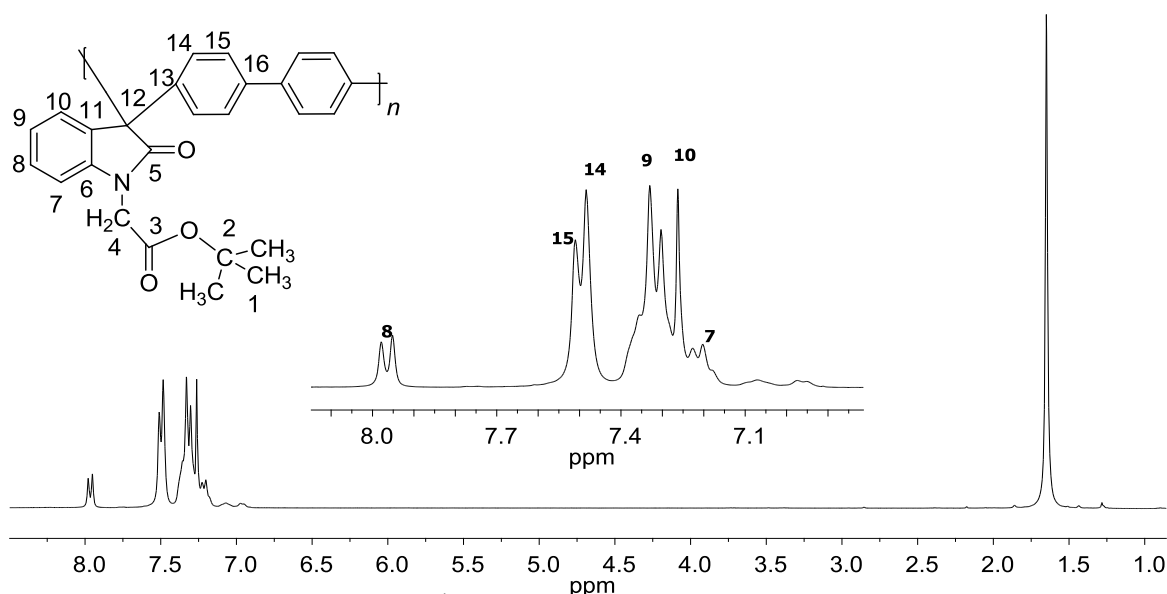


Figura 36. Espectro de RMN de ¹H del polímero 1at en CDCl₃.

En el espectro de RMN de ¹H del polímero **1at** se puede observar que se conserva la regioselectividad del polímero **1a**. Desapareció la señal de N-H en

10.5 ppm, por lo que hubo sustitución cercana al 100% por el bromo acetato de terbutilo. Se pudieron asignar todas las señales de los protones.

Para conocer el comportamiento del crecimiento de las moléculas de polímero en función del tiempo, se desarrollaron experimentos macrocinéticos. Los experimentos macrocinéticos consistían en tomar muestras de una reacción que duraba 9 horas. Se tomaron muestras a 1, 2, 3, 5, 7 y 9 horas. Cada muestra se purificó, se modificó químicamente y se purificó una vez más.

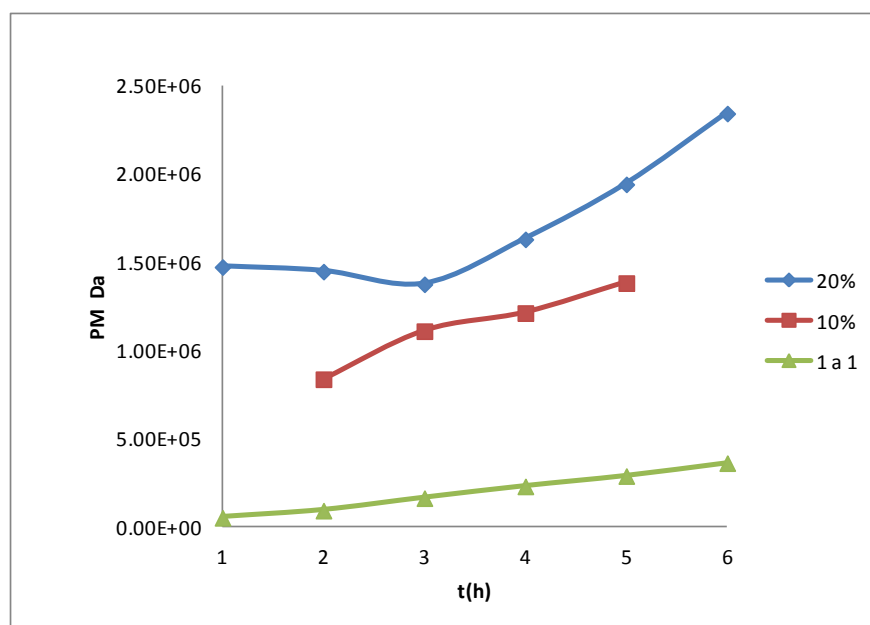


Figura 37. Pesos moleculares del polímero **1at**, $C = 10 \text{ mg/mL}$.

Para determinar el peso del polímero **1at** primeramente se encontró la dn/dc . Con tal propósito, se prepararon muestras dentro del intervalo 0.1 mg- 6 mg. El valor que se obtuvo fue 0.167 mL/g. Seguido de esto, se prepararon muestras de cada reacción (1 a 1, 10% y 20%) en función del tiempo. Se obtuvo el peso molecular mediante dos detectores, LS-IR y LS Visc IR (figura 37). Los mejores resultados se obtuvieron con el detector LS-IR. Los datos se sometieron a tratamiento matemático. La expresión que reproducía de mejor manera la tendencia de los datos experimentales era una exponencial.

El crecimiento de las cadenas del sistema **1at** fue enorme, esto es, los polímeros tenían altos y ultra altos pesos moleculares (figura 37). Para asegurarnos que los resultados eran correctos, se hicieron corridas a diferentes concentraciones: 10 mg/mL (figura 37) y 1 mg/mL (figura 38). En ambos casos se obtuvieron ultra altos pesos moleculares. Debe notarse que en ambos casos los pesos reportados son los pesos moleculares promedio M_w (en Daltons).

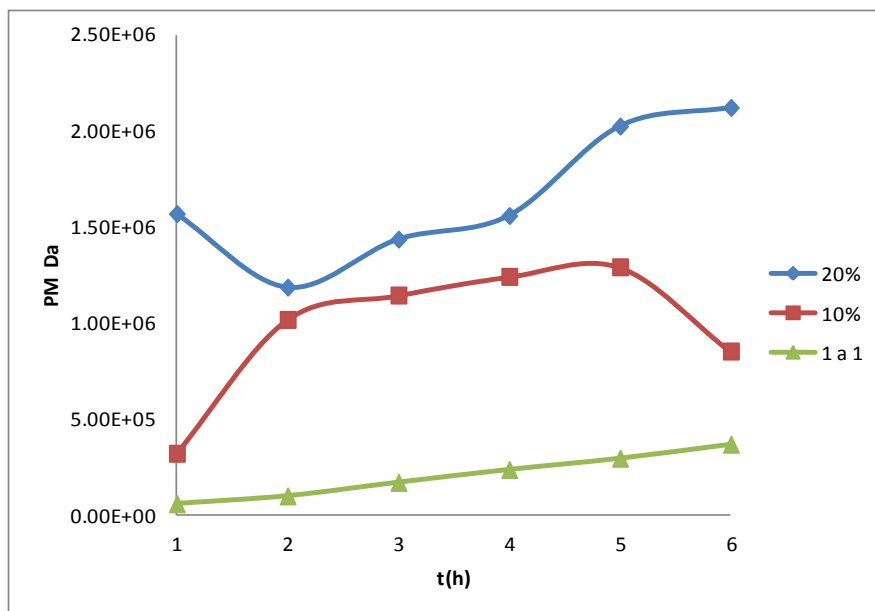


Figura 38. Pesos moleculares de **1at** en función del tiempo, $C=1$ mg/mL.

De ser ciertos, dichos resultados están contradiciendo los postulados de la teoría de la policondensación. Por primera vez se mostrarían polímeros de policondensación de ultra alto peso molecular.

Para explicar los resultados anteriores es necesario hacer una revisión de la teoría de la policondensación.

3.1.2 Postulados de la teoría de la policondensación

Para un sistema de policondensación del tipo A_2+B_2 se tienen los siguientes postulados:

- 1.- Igualdad de reactividad de los monómeros a lo largo de toda la reacción.
- 2.- Polidispersidad de 2.
- 3.- Cantidades equimolares en los reactivos para obtener mayor peso molecular.

Los modelos mecanísticos clásicos de polimerización por etapas, también llamada policondensación, parten básicamente de dos supuestos.

El primer supuesto, es que para producir polímeros de alto peso molecular, vía condensación, se requiere de una cantidad equimolar inicial entre los dos reactivos monoméricos bifuncionales, ya que efectivamente un desbalance en ellos, causada por la presencia de impurezas monofuncionales, puede disminuir considerablemente el peso molecular por el favorecimiento de reacciones secundarias con finales no reactivos.

Por tanto la distribución del peso molecular es conocida como la distribución “más probable”.

El segundo supuesto es que en cualquier etapa de la polimerización todos los grupos funcionales son igualmente reactivos sin importar el tamaño de la molécula a la que se encuentren unidos. Durante la polimerización no se presentan reacciones entre los extremos de una misma cadena que den lugar a ciclizaciones que produzcan compuestos de bajo o alto peso molecular [1].

Debido a que el peso molecular de los polímeros está directamente relacionado con la cinética de las reacciones químicas es necesaria una breve descripción.

3.1.3 Teoría clásica de cinética de la policondensación

Todas las polimerizaciones por pasos caen dentro de dos categorías dependiendo del tipo de monómeros empleados. La primera incluye dos monómeros de diferentes bifuncionalidades (A-A y B-B) y/o monómeros polifuncionales en cual cada monómero posee un solo tipo de grupo funcional (un monómero polifuncional es un monómero con más de un grupo funcional por molécula, un monómero bifuncional es aquel que contiene dos grupos funcionales por molécula). El segundo grupo incluye un monómero solitario que contiene ambos grupos funcionales. Los dos grupos de reacciones se pueden representar de una manera general:

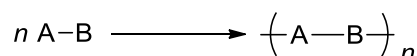
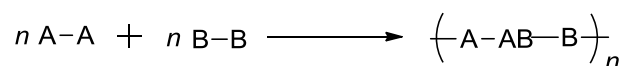
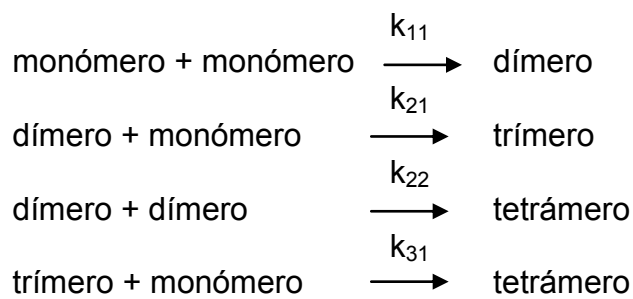


Figura 39. Esquema general de la policondensación.

Donde A y B son los dos diferentes grupos funcionales. La síntesis exitosa de polímeros de alto peso molecular utilizando cualquier tipo de reacción de polimerización por pasos es más difícil que la correspondiente reacción orgánica con moléculas pequeñas, por que los polímeros de alto peso molecular solo pueden ser obtenidos a muy altas conversiones ($\geq 98-99\%$). Un requerimiento adicional para obtener altos pesos moleculares es la necesidad de que los grupos funcionales A y B estén presentes en cantidades muy cercanas a las estequiométricas [1].

3.1.4 Bases para el análisis cinético de polimerización

La síntesis práctica de polímeros de alto peso molecular requiere un conocimiento de la cinética de polimerización. La polimerización por pasos procede con un incremento relativamente lento en el peso molecular del polímero. De esta manera, el promedio de la polimerización por pasos, es la suma de los promedios de las reacción entre moléculas de varios tamaños:



que pueden representarse en forma general como:



Una cinética de policondensación como la anterior, con innumerables reacciones separadas, es difícil de analizar. Sin embargo, se simplifica si se asume que las reactividades de ambos grupos funcionales de un monómero bifuncional son iguales, es decir, la reactividad de un grupo funcional de un reactivo bifuncional es la misma, independientemente del tamaño de la molécula a la cual está unido (independiente de los valores de n y m).

A este concepto se le llama *igual reactividad de los grupos funcionales*. Esto se puede resumir como que la reactividad de un grupo funcional de un monómero bifuncional no es alterada por la reacción de otro grupo y que las reactividades de los dos grupos funcionales son la misma y no cambian durante el curso de la polimerización [1].

Como la teoría está limitada para explicar el ultra alto peso molecular del polímero 1at, se debe proponer un mecanismo alternativo.

3.1.5 Mecanismo de reacción

Basado en los resultados experimentales, hay dos importantes características del mecanismo:

1.- El primer paso de la polihidroalquilación es más lento que el segundo paso, es decir, $k_2 > k_1$. 2.- El crecimiento de las cadenas poliméricas produce polímeros de baja polidispersidad. De esta manera el mecanismo de postula como sigue: Un compuesto carbonílico (por ejemplo, isatina **7**) en la presencia de TFSA y ácido trifluoroacético (TFA) reacciona con bifenilo **8** para dar el derivado carbinol **3**. Este intermediario puede reaccionar con otra molecula de bifenilo para formar el derivado diarilo (dímero **11**) o con el compuesto carbonílico para producir el dicarbinol **12** (figura 40).

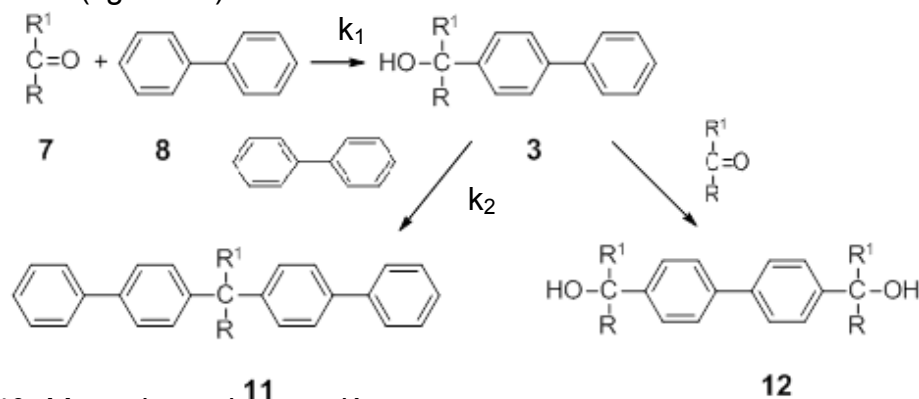


Figura 40. Mecanismo de reacción.

El carbinol **3**, es mas reactivo que **7** por lo que es posible obtener el dímero **11**. Luego, el compuesto carbonilo puede reaccionar con otro bifenilo o con el dímero **11**. La reacción con bifenilo puede dar otro dímero **11**, lo cual mantiene baja la polidispersidad. La reacción del carbonilo con el dímero **11** conduce al carbinol **12**, lo que aumentaría la distribución del peso molecular.

Por lo tanto, las moléculas del carbonilo **7** deberían reaccionar preferencialmente con bifenilo para dar dímeros. Subsecuentemente, todo el bifenilo sería convertido en dímero **11**. De manera similar, los carbonilos podrían reaccionar gradualmente con los dímeros **11**, tetrámeros **14**, octámeros, etcétera.

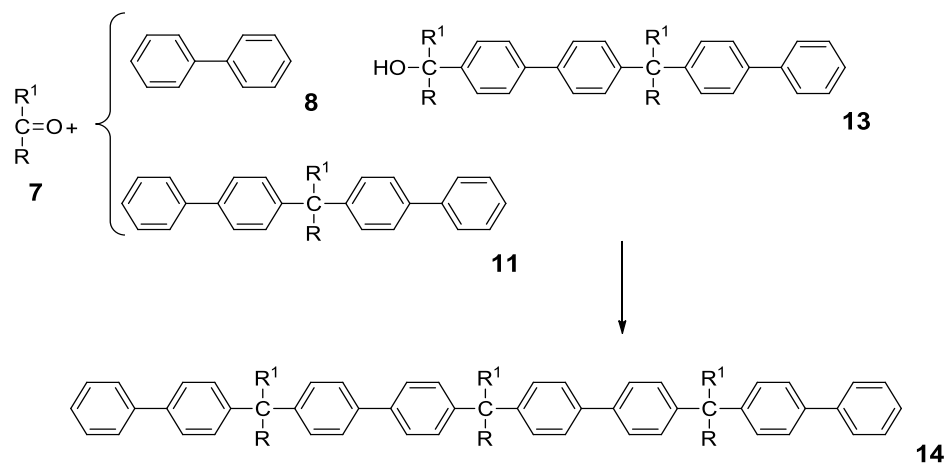


Figura 41. Mecanismo de reacción.

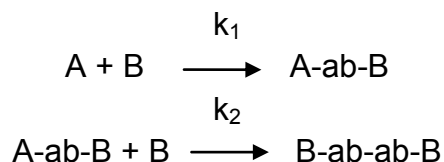
Esta es la única manera que la reactividad de los oligómeros no cambie en el curso de la síntesis, como se muestra en los experimentos de RMN. El resultado es que se obtienen polímeros de ultra alto peso molecular pero con baja polidispersidad.

El mecanismo propuesto favorece la formación de especies del tipo aromático-cetona-aromático (ACA). De esta manera, se forman preferencialmente polímeros lineales. La cantidad de macrociclos es mínima. También a lo largo del tiempo de reacción se mantiene homogeneidad de las especies químicas (ver RMN de espectros apilados de **2a**).

Se tiene evidencia experimental de que el exceso estequiométrico de la isatina causa alto peso molecular, por lo tanto se debe explorar el significado del efecto no estequiométrico.

3.1.6 El efecto no estequiométrico

De acuerdo a la teoría clásica de la policondensación, para un sistema A_2+B_2 , la reacción entre el monómero A y el monómero B procede con una constante de reacción k_1 y se genera un nuevo enlace -ab- .



En la segunda etapa de la reacción A-ab-B reacciona con otra molécula de B para formar otro enlace -ab-. Dicho paso de reacción ocurre con una constante k_2 . De esta forma se tiene que $k_1 > k_2$; con esa observación experimental y otros supuestos se fundamenta la teoría clásica de la policondensación.

A pesar de que los mecanismos de crecimiento de cadena cuentan con estudios experimentales y teorías moleculares que los soportan, existen ciertas reacciones de polimerización, como las observadas recientemente en la literatura y también en nuestro laboratorio, que no pueden ser descritas por esas teorías. La literatura actual presenta ejemplos de polimerización donde la consideración de que ambos grupos funcionales poseen la misma reactividad no es válida [43,44].

T. Endo [45] reportó el estudio de la policondensación del 2,2-dicloro-1,3-benzodioxol (**4**) y 4,4'-isopropilidendifenol. Cuando los 2 grupos funcionales están presentes en el mismo átomo como en el caso del compuesto (**4**) el cual se muestra en el esquema de reacción de la figura 42, el grado de polimerización aumenta por el desbalance estequiométrico. Si aumenta la primera condensación

del monómero bifuncional (4), la velocidad de la segunda condensación aumenta aún más (6). Como consecuencia, se obtuvieron polímeros de alto peso molecular en corto tiempo (figura 42).

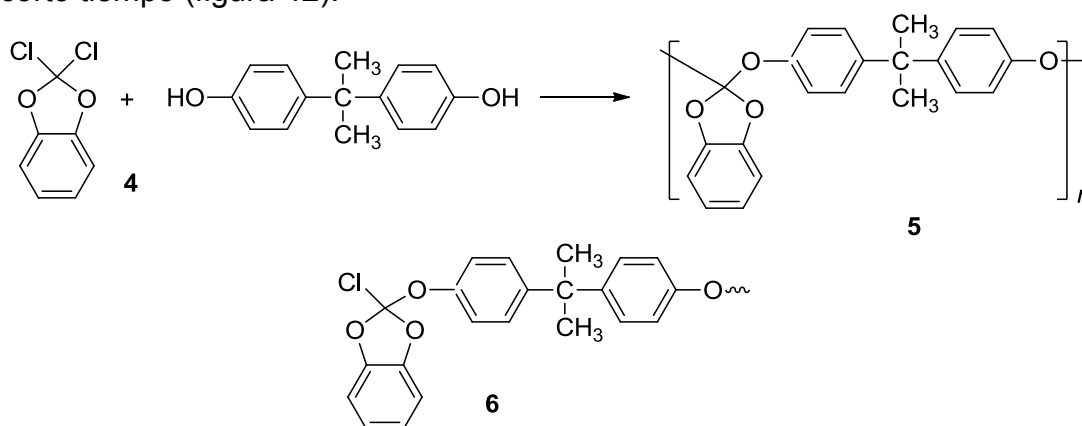


Figura 42. Policondensación del 2,2-dicloro-1,3-benzodioxol (4) y 4,4'-isopropilidendifenol (bifenol A) dando lugar al poliortocarbonato (5). (6) es un grupo intermedio formado después de la primera reacción de 2,2-dicloro-1,3-benzodioxol con fenol.

Para el caso anterior y para los casos de policondensación catalizados con superácidos, se tiene un sistema A_2+B_2 , pero la diferencia radica en que la constante k_2 es mayor a la k_1 , $k_1 < k_2$, lo cual se piensa, cambia por completo el crecimiento de las cadenas poliméricas.

Por todo lo anterior, se llegó a la conclusión de que se debe proponer un mecanismo cinético que explique tanto el efecto no estequiométrico como el crecimiento de cadenas poliméricas.

El alumno propuso las ecuaciones cinéticas que describían el comportamiento experimental.

3.1.7 Simulación cinética

Para comenzar a entender el efecto no estequiométrico (ENE), se probó un enfoque tradicional de la química orgánica.

Se plantearon las ecuaciones que nos darían una idea de cómo se desempeñaría el sistema cetona aromático en la reacción de polihidroalquilación. Con dichas ecuaciones se simulaban las condiciones experimentales. Así se podría comparar la teoría con los datos experimentales.

Se representan las concentraciones de los reactivos como sigue [46]:

	C	A
t = 0	$[C]_0$	$[A]_0$
t = t	$([C]_0 - [ACA])$	$([A]_0 - 2[ACA])$

Donde [C] representa la concentración de Cetona, [A] la concentración de Aromático, $[C]_0$ es la concentración de Cetona al inicio de la reacción y $[A]_0$ la concentración de Aromático al inicio de la reacción.

Entonces la ecuación de velocidad puede escribirse como:

$$\frac{d[ACA]}{dt} = k_2([C]_0 - [ACA])([A]_0 - 2[ACA]) \quad (3)$$

Separando las variables de la ecuación (3) queda como:

$$\frac{d[ACA]}{([C]_0 - [ACA])([A]_0 - 2[ACA])} = k_2 dt \quad (4)$$

Pero (4) puede plantearse de tal manera que las concentraciones iniciales de C y de A no son iguales inicialmente, es decir $[C]_0 \neq [A]_0$. Para integrar dicha ecuación es deseable encontrar las constantes D y E tales que

$$\frac{1}{([C]_0 - [ACA])([A]_0 - 2[ACA])} \quad (5)$$

Pueda representarse como

$$\frac{D}{([C]_0 - [ACA])} + \frac{E}{([A]_0 - 2[ACA])} \quad (6)$$

Mediante álgebra se pueden encontrar las expresiones de las constantes adecuadas, $D = ([A]_0 - [C]_0)^{-1}$ y $E = ([C]_0 - [A]_0)^{-1}$ de tal manera que la ecuación (4) se transforma en:

$$\frac{1}{[A]_0 - [C]_0} \left\{ \frac{d[ACA]}{([C]_0 - 2[ACA])} - \frac{d[ACA]}{([A]_0 - 2[ACA])} \right\} = k_2 dt \quad (7)$$

La ecuación 7 se integra, dando como resultado (8):

$$\frac{1}{([A]_0 - [C]_0)} \operatorname{Ln} \left\{ \frac{[C]_0([A]_0 - [ACA])}{[A]_0([C]_0 - 2[ACA])} \right\} = k_2 t \quad (8)$$

Un caso interesante surge cuando $[C]_0$ no solamente es mayor que $[A]_0$, sino que es mucho mayor (esto podría ser el caso del efecto no estequiométrico). Puesto que [ACA] nunca puede ser mayor que $[C]_0$, entonces los términos $([A]_0 - [C]_0)$ y $[A]_0 - [ACA]$ apenas se diferencian de $[A]_0$ por lo tanto la ecuación se reduce a:

$$\operatorname{Ln} \left\{ \frac{[C]_0}{[C]_0 - 2[ACA]} \right\} = k_2 ([A]_0) t \quad (9)$$

Esta ecuación indica que con exceso de $[C]_0$, la concentración de $[A]_0$ debe disminuir exponencialmente, es decir esta reacción de segundo orden tiene las características de una de primer orden.

Se usó la ecuación 9 para modelar el sistema 1-metilisatina bifenilo (debido a que el sistema isatina-bifenilo no se pudo caracterizar mediante RMN).

Como se mencionó en la sección de cinética de polimerización $k_2 > k_1$. La figura 43 presenta los perfiles simulados usando la ecuación 9, usando las condiciones experimentales para el sistema 1-metilisatina bifenilo.

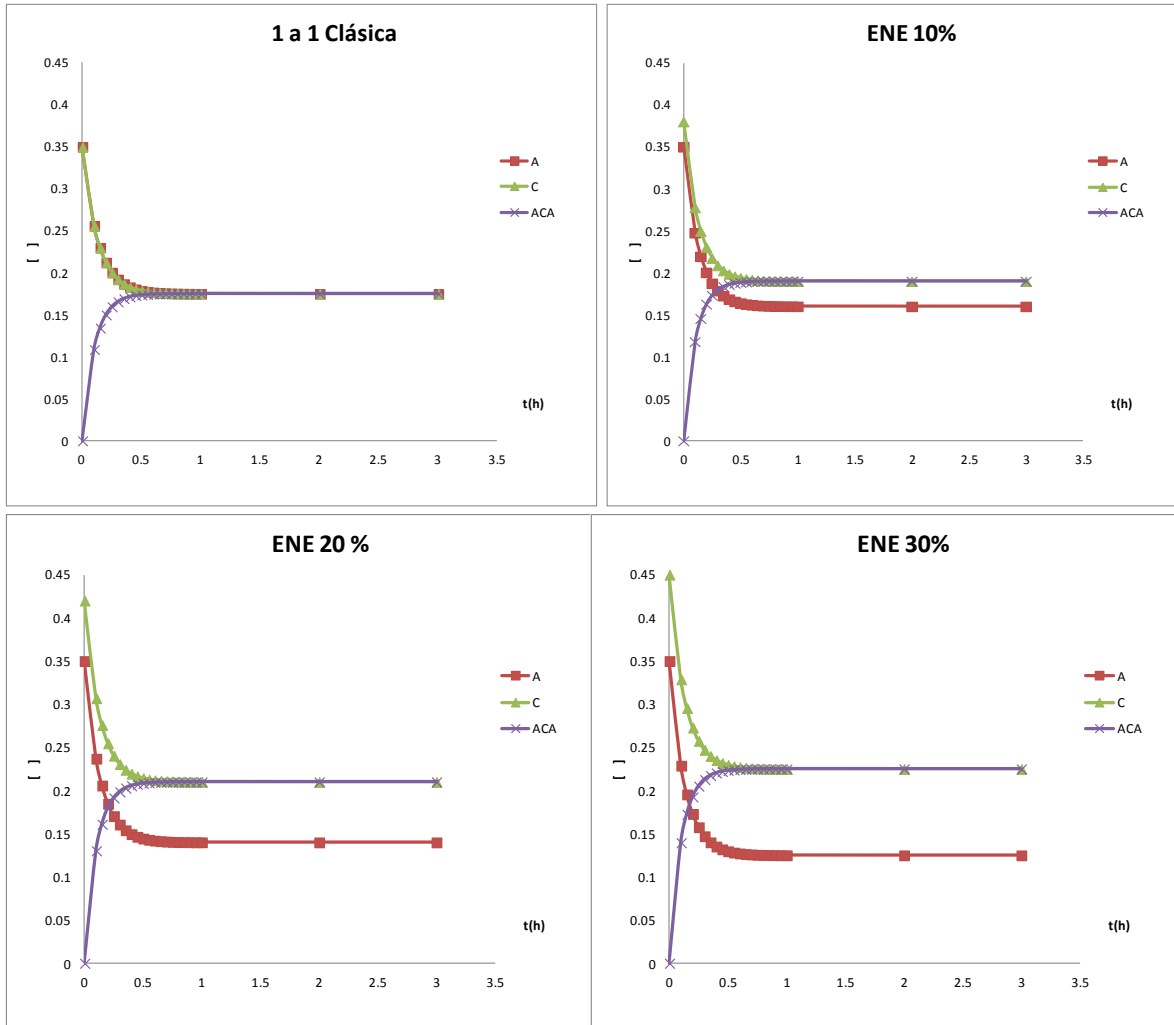


Figura 43. Perfiles cinéticos con condiciones equimolares y no equimolares.

Se calcularon k_1 y k_2 con la ecuación de Eyring (ecuación 10):

$$k = (k_b T / h * C) \exp(-G_a / RT) \quad (10)$$

donde k_b es la constant de Boltzmann, h , es la constant de Plank, R la constante de los gases, G_a , la energía libre de activación de Gibbs, $C= 1/\text{molaridad L/mol}$. Los valores de las G_a 's se obtuvieron de la referencia [47]. Así se tienen los siguientes valores:

Tabla 6 Valores de k_1 y k_2 para **2a**.

Ga 1	27,57 kcal/mol	k_1	5,72139E-05	$s^{-1}L/mol$
Ga 2	30,89 kcal/mol	k_2	2,05001E-07	$s^{-1} L/mol$

3.1.8 Experimentos de cinética química

Se hicieron varios intentos para encontrar el sistema de polimerización más adecuado para seguimiento cinético mediante RMN. Dicho sistema debía ser soluble en un disolvente deuterado y tener señales claramente diferenciables. Además, era necesario tener una señal constante para poder cuantificar los cambios de las señales.

Se encontró que el sistema 1-metilisatina y bifenilo cumplía todos esos requerimientos. También se preparó una sonda con TCE (tetracloroetano) para que sirviera como estándar interno. Después de varios intentos, se encontró que el sistema 1-metilisatina y bifenilo en diclorometano deuterado y ácido trifluorometano sulfónico era el más adecuado para estudios cinéticos mediante RMN.

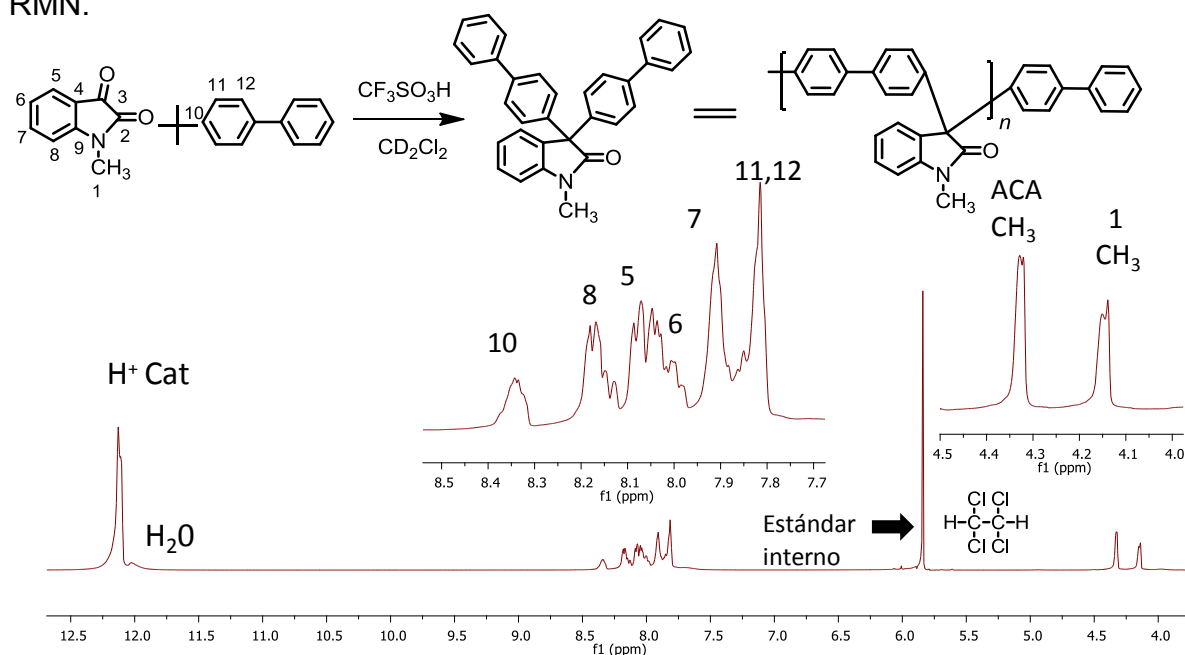


Figura 44. Espectro de 1H del sistema 1-metilisatina con bifenilo en CD_2Cl_2 , $t=1h$.

Se hicieron una serie de experimentos con el sistema 1-metilisatina-bifenilo, los cuales proporcionarían información sobre el comportamiento de los monómeros, del catalizador y la formación de los productos en la reacción de polihidroalquilación [13]. Se esperaban obtener datos para establecer la molecularidad y el orden de reacción del sistema. En consecuencia se podría establecer el mecanismo de reacción.

Se colocaron 1-metil isatina, bifenilo y CD_2Cl_2 en un tubo de RMN. El volumen en todos los casos fue el mismo (0.8 mL). Se insertó una sonda con el estándar interno (tetracloro etano simétrico, $n = 0.18$ mmol, 2 H). Se colectó el primer espectro, $t = 0$ h. Se agregó el catalizador (ácido triflico) a la mezcla de reacción y se colectaron los espectros a diferentes tiempos, cada 30 minutos hasta completar 6 horas. Se hicieron experimentos con y sin exceso estequiométrico de cetona "C" (figura 45). En otros experimentos, se varió la cantidad de catalizador y se mantuvieron constantes las concentraciones de reactivos. Los perfiles cinéticos se pueden ver en el apéndice correspondiente.

Para calcular la concentración de los reactivos C, A, del producto ACA y del catalizador se hizo una regla de tres con las integrales de los protones de las especies y del estándar interno. Ej. Sym- TCE $n = 0.18$ mmol integra para 2 protones, mientras la integral de cetona es 2.19, por lo tanto n cetona = 0.197 mmol. La concentración de cetona es $0.197 \text{ mmol} / 0.8 \text{ mL} = 0.246 \text{ M}$.

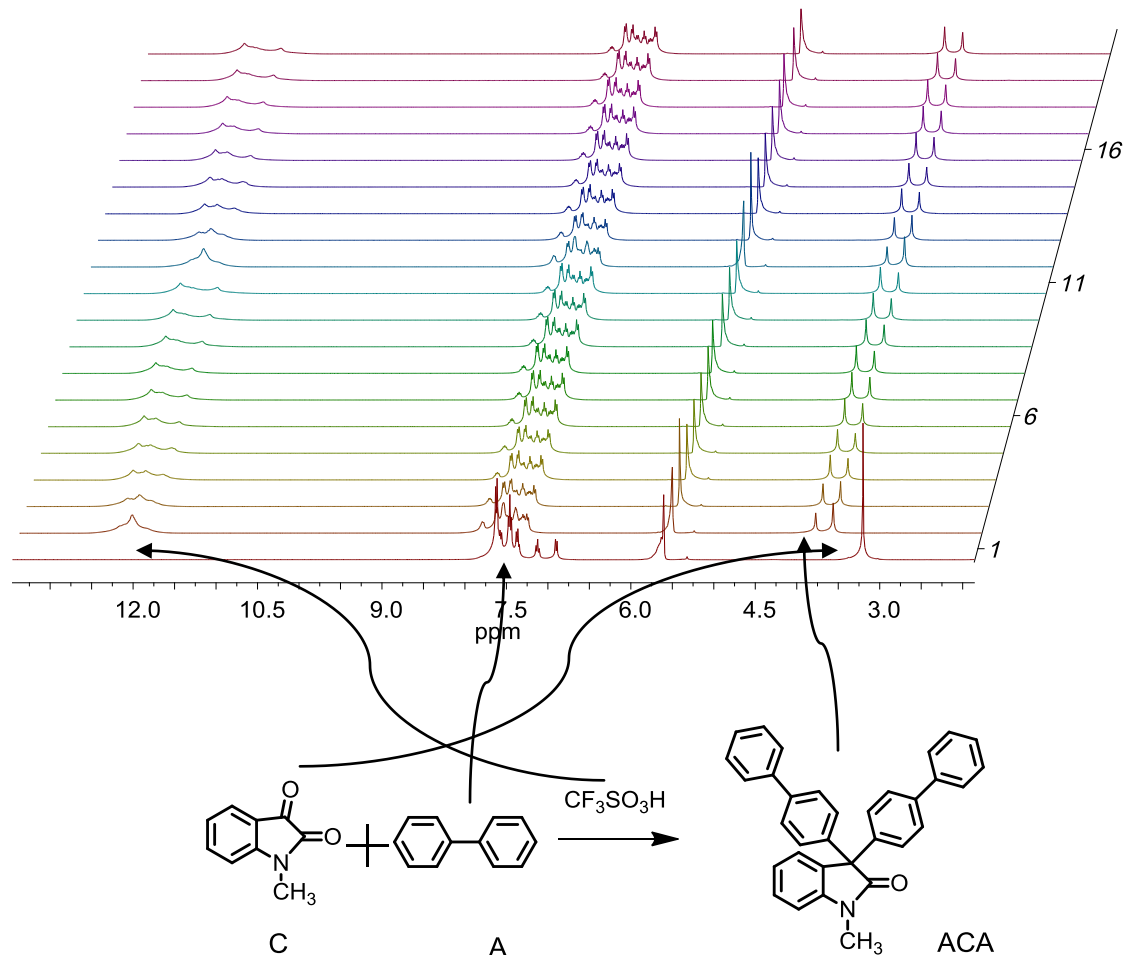


Figura 45. Espectros cinéticos apilados de RMN de ^1H de 2a.

Como puede verse en la figura 45, a lo largo de todo el tiempo de reacción, las señales de la cetona protonada (de derecha a izquierda), especie ACA, estándar interno, aromáticos y protones residuales del ácido casi no se mueven de su posición en ppm, además, no intervienen otras especies químicas a lo largo de la reacción. Conociendo las concentraciones iniciales de todas las especies químicas, se pudieron establecer los perfiles de reacción (figuras 46 a 49).

Nota: para asemejarse a los resultados experimentales, se modificó la ecuación $[A]=[A_0]-[ACA]$, las demás ecuaciones permanecieron iguales.

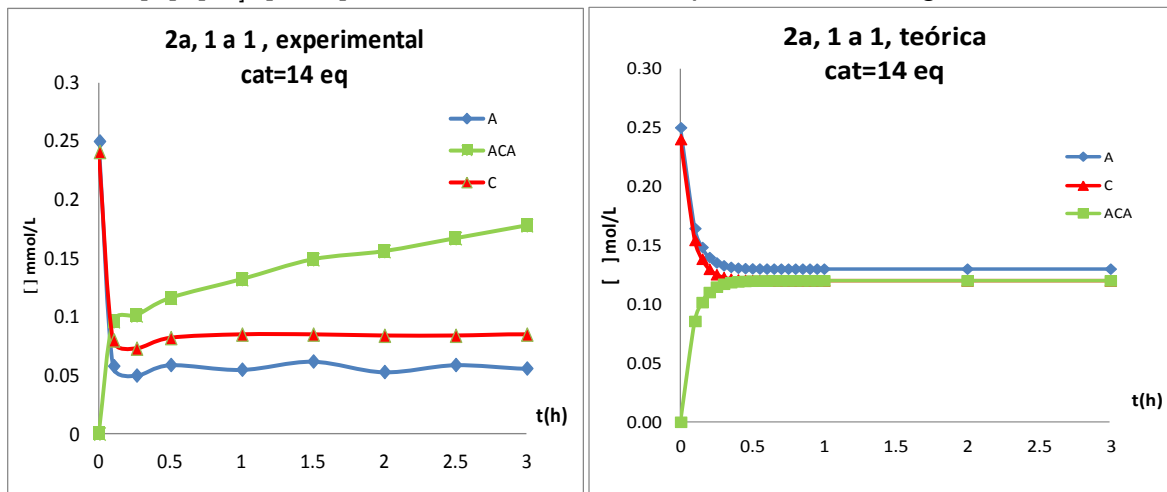


Figura46. Perfiles cinéticos de **2a** con gran cantidad de catalizador.

En la figura 53, se aprecia que la teoría es parecida a los valores experimentales. El crecimiento de la especie ACA más allá de lo predicho por la teoría se debe a que hay abundancia de catalizador y las cadenas poliméricas siguen creciendo.

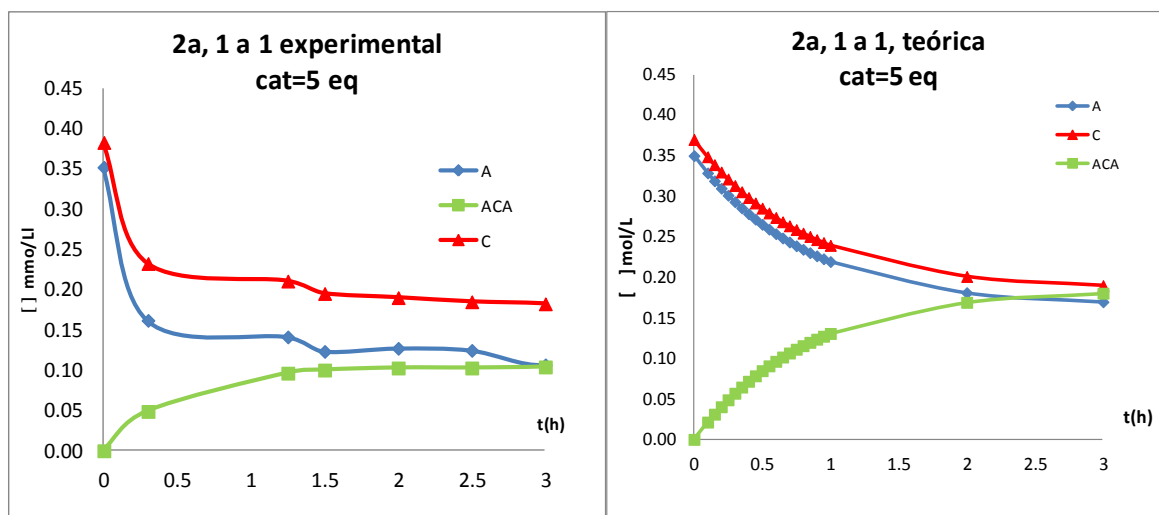


Figura 47. Perfiles cinéticos de **2a** con poca cantidad de catalizador.

Al comparar la figura 54 contra la 53, se puede inferir que la cantidad de catalizador influye en la formación de ACA. También se observa que entre más catalizador esté presente en la reacción, mayor será la tasa de desaparición de los reactivos para formar producto.

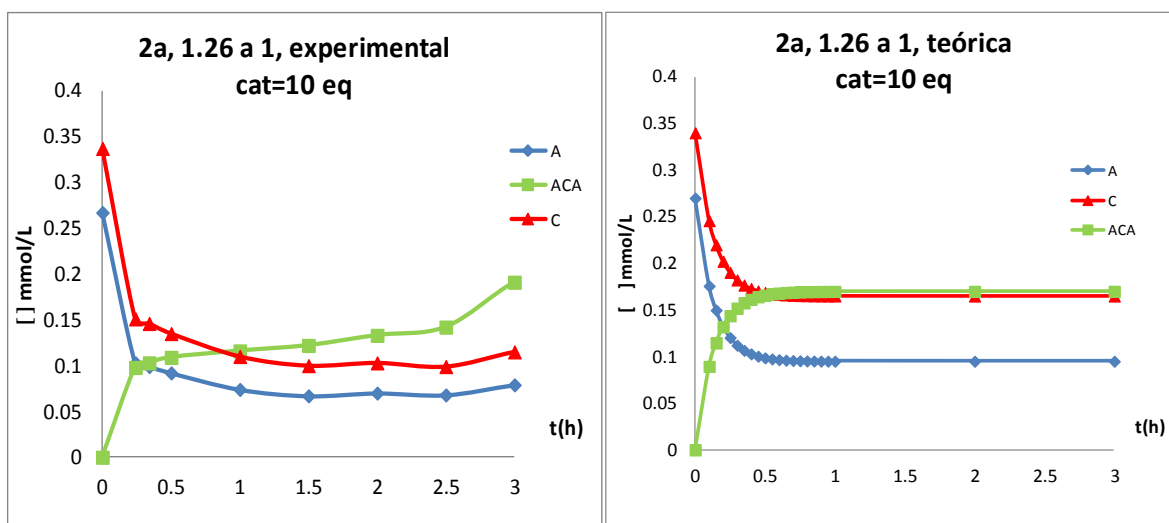


Figura 48. Perfiles cinéticos de **2a** con exceso estequiométrico y gran cantidad de catalizador.

En la figura 55 se muestran dos características, exceso estequiométrico y gran cantidad de catalizador por unidad de cetona. Cuando se combinan ambas características se tiene mayor formación del producto ACA.

Al comparar la figura 55 contra la 53 se observa que se forma más ACA cuando hay exceso estequiométrico que cuando la reacción es 1 a 1.

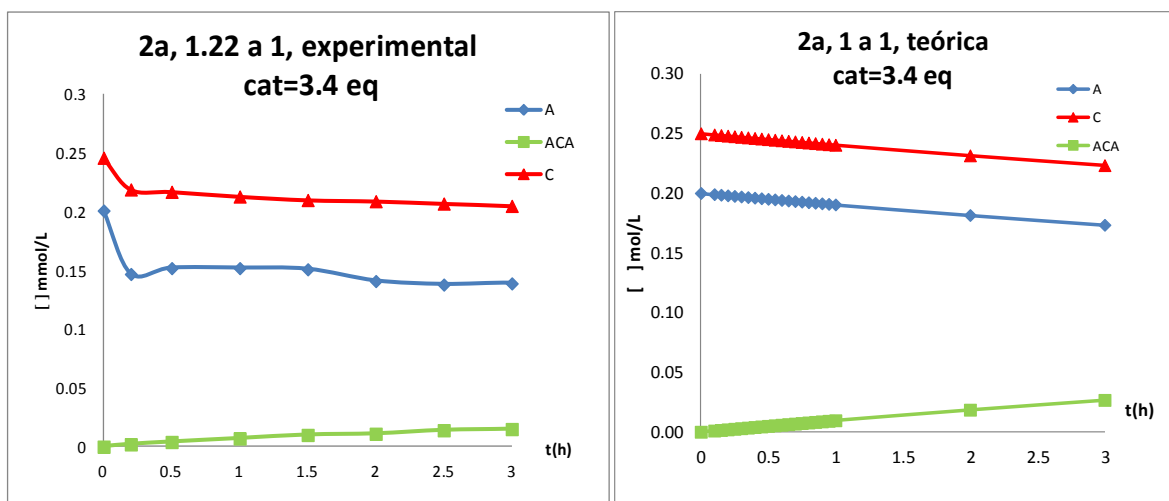


Figura 49. Perfiles cinéticos de **2a** con exceso estequiométrico y poca cantidad de catalizador.

También se observa que conforme aumenta el tiempo mayor cantidad de ACA se forma, esto es debido a que hay catalizador en abundancia y las cadenas poliméricas pueden seguir creciendo.

Los perfiles cinéticos de las figuras 55 y 56 fueron realizadas con exceso estequiométrico similar (22 y 26%), mientras que la figura 55 muestra la formación de ACA, en la figura 56 casi no se forma ACA. Por lo tanto, la cantidad de catalizador influye directamente en formación del producto ACA y a su vez en el crecimiento de las cadenas poliméricas.

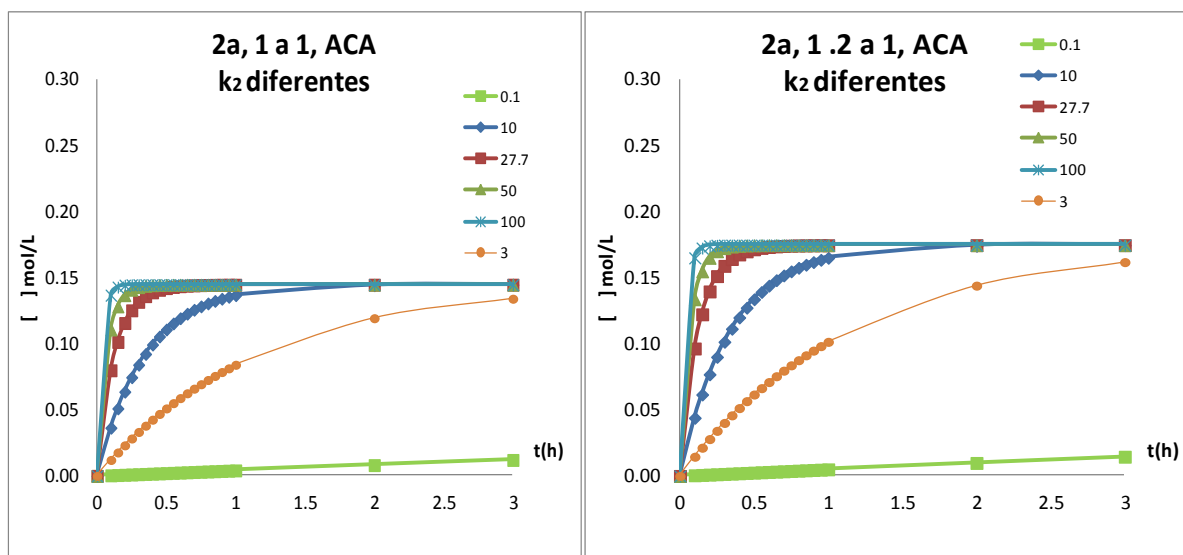


Figura 50. Perfiles cinéticos de formación de **ACA** en la síntesis de **2a** a diferentes constantes k_2 .

En la figura 57, se muestran los perfiles de formación de **ACA** en la síntesis de **2a** a diferentes constantes k_2 . Del lado izquierdo se muestra el crecimiento de ACA sin exceso estequiométrico, entre mayor es la constante k_2 , mayor será la formación de ACA, sin embargo hay un límite superior (donde el exceso de catalizador no es importante en la formación de ACA) y un límite inferior (debe agregarse más catalizador para formar producto ACA).

Del lado derecho de la figura 57 se muestra el crecimiento de ACA con exceso estequiométrico de 20%, mientras mayor es la constante k_2 , mayor es la formación de ACA y por lo tanto mayor es el crecimiento de las cadenas poliméricas.

En conclusión los equivalentes de catalizador “n” influyen en la constante total de la reacción, por lo tanto, la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos debe considerar el catalizador como un reactivo más que interviene en el mecanismo de la reacción, de esta manera se plantea la siguiente ecuación [50]:

$$r = k [C]^m[A]^n[Cat]^p \quad (22)$$

Con los resultados anteriores y de otros experimentos, se planteó la posibilidad de obtener los valores de m , n y p .

El alumno propuso una estrategia matemática para intentar resolver los sistemas de ecuaciones que dan los valores de m , n y p . Existían dos maneras de resolver dicho sistema, una era con los valores experimentales mediante algebra, el otro método consistía en la regresión lineal multivariable (método sugerido por el grupo de investigación del Dr. E. Vivaldo).

3.1.8.1 Método algebraico

Se pudo calcular la r (rapidez de la reacción), pero el orden de la reacción, es decir $m+n+p$ fue más difícil de calcular. Por ejemplo, se tienen los siguientes resultados experimentales:

$$r = k [C_0]^m[A_0]^n[Cat_0]^p \quad (23)$$

$$-3.22 \times 10^{-4} \text{ mmol/s} = k [0.19]^m [0.24]^n [1.36]^p \quad (24)$$

$$-9.75 \times 10^{-5} \text{ mmol/s} = k [0.27]^m [0.24]^n [1.36]^p \quad (25)$$

$$-1.77 \times 10^{-4} \text{ mmol/s} = k [0.32]^m [0.21]^n [1.36]^p \quad (26)$$

Si se divide (1)/(2) se llega a

$$\frac{-3.22 \times 10^{-4} \text{ mmol/s} = k [0.19]^m}{-9.75 \times 10^{-5} \text{ mmol/s} = k [0.27]^m}$$

Reduciendo términos sigue:

$$3.302 = [0.19]^m / [0.27]^m \quad (27)$$

Por lo tanto el valor de m es de -3.88 .

Siguiendo una metodología similar se tienen los valores de $n = 3.15$ y de $p = 0.82$, de tal manera que la ecuación que describe los tres sistemas químicos sería del tipo :

$$r = k [C_0]^{-3.88} [A_0]^{3.15} [Cat_0]^{0.82} \quad (28)$$

Se hace un redondeando los valores (se asume que no hay moléculas fraccionarias):

$$r = k [C_0]^{-4} [A_0]^3 [Cat_0]^1 \quad (29)$$

Sin embargo, dichos resultados son absurdos desde el punto de vista mecanístico. Se demostró con varios experimentos que el exceso estequiométrico (es decir la concentración de cetona inicial $[C_0]$), incrementa el peso molecular de los polímeros obtenidos, es decir es un agente acelerador. El resultado de la

ecuación (6), $m = -3.88$, significaría que la concentración de cetona inicial es un desacelerador, contrariando los experimentos de esta tesis.

Se estudiaron diversas reacciones y se intentaron varios sistemas de ecuaciones que dieran resultados positivos y enteros para las m , n y p ,s. Sin embargo, en ninguna de los intentos se logró un resultado que expresara el comportamiento experimental. En conclusión, el mecanismo de reacción puede tener pasos complejos.

3.1.8.2 Método de regresión lineal multivariable.

Se intentó otra forma para calcular los índices m , n y p ,s, dicho métodos se conoce como regresión lineal multivariable. Para simplificar los cálculos, se hace que los índices m y n seán iguales a 1, para encontrar el índice p .

$$r = k [C_0]^1[A_0]^1[Cat_0]^p$$

Si dicho índice p tiene un valor no entero, se puede asumir que el mecanismo de reacción tiene pasos complejos. Se tienen los siguientes datos experimentales:

$$-3.22 \times 10^{-4} \text{mmol/s} = k [0.19]^1[0.24]^1[1.36]^p \quad (30)$$

$$-1.72 \times 10^{-5} \text{mmol/s} = k [0.27]^1[0.21]^1[2.71]^p \quad (31)$$

$$-9.63 \times 10^{-4} \text{mmol/s} = k [0.28]^1[0.2]^1[0.68]^p \quad (32)$$

Se puede arreglar la ecuación $r = k [C_0]^1[A_0]^1[Cat_0]^p$ en:

$$\ln r = \ln k + p \ln[cat_0] \quad (33)$$

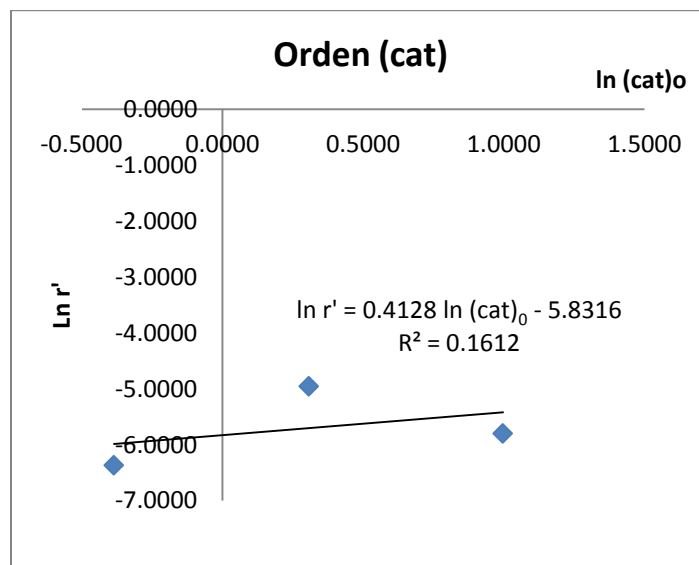


Figura 51. Obtención del índice p mediante regresión lineal multivariable.

Donde $r' = -r / [C_0]^1 [A_0]^1$, k sería la ordenada al origen y p la pendiente (emulando una ecuación de una recta $y = mx + b$). Los datos graficados se pueden ver en la figura 51. La ecuación obtenida al tratar los datos de las ecuaciones 30,31 y 32 fue $\ln r' = 0.41 \ln (\text{cat})_0 - 5.83$, por lo tanto la constante de la reacción sería $k = 0.00293$ (al aplicar el antilogaritmo a -5.83) y $p = 0.41$. Como p es un valor no entero, se puede concluir que el mecanismo de reacción puede tener pasos complejos.

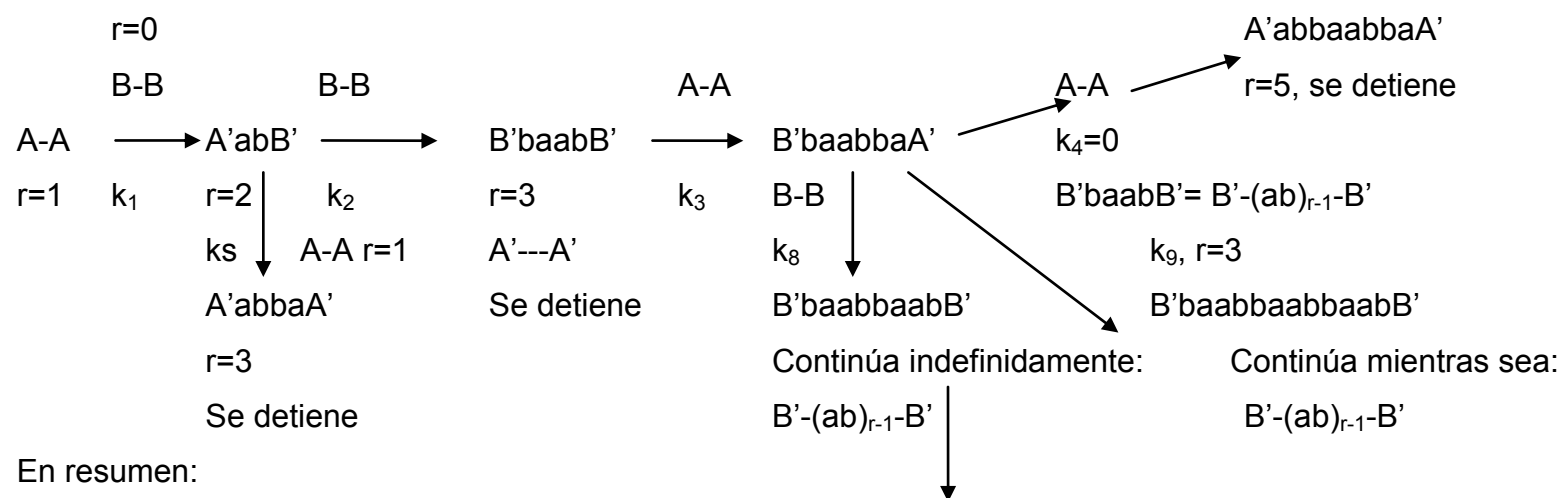
La conclusión fue que un modelo mecanístico del tipo $r = k[C_0]^m[A_0]^n[\text{Cat}_0]^p$ no refleja la complejidad del sistema 1-metilistatina-bifenilo-catalizador. Con los datos existentes no se puede completar la propuesta cinética del mecanismo de reacción.

Dadas los datos experimentales y las ecuaciones propuestas, se contempló la posibilidad del modelar computacionalmente el mecanismo de reacción propuesto. Por lo tanto, se intentaron un par de modelajes con el programa Predici® [51]. Esta implementación se la proporcionó el desarrollador del software, Dr. Michael Wulkow, el Dr. Eduardo Vivaldo, en cuyo grupo se hicieron las simulaciones con Predici de esta tesis.

3.1.8.3 Simulaciones mediante Predici

El mecanismo de reacción propuesto, debería llevarse a términos matemáticos y posteriormente a términos computacionales para modelarse en el ordenador.

Considérese el caso A_2+B_2 , donde A es la cetona (isatina), B el aromático (bifenilo), a es un residuo de isatina que reaccionó, b es un residuo de bifenilo que reaccionó, ab es la creación de un nuevo enlace entre isatina y bifenilo.



En resumen:

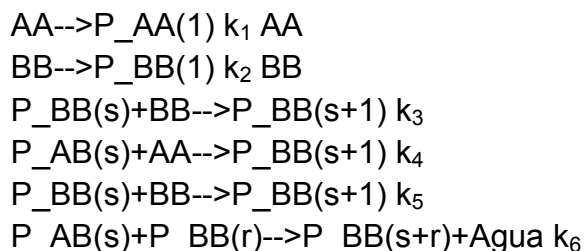
$A' (ab)_{r-1} A'$ poco o no se forma (A_r)

$B' (ab)_{r-1} B'$ se favorece su formación (B_r)

$B' (ab)_{r-1} A'$ su formación no es detectable, por que se forma y se consume al mismo ritmo (M_r)

De esta manera, las ecuaciones químicas se convirtieron en ecuaciones matemáticas, que a su vez se cambiaron al lenguaje de programación de Predici.

Se implementó el caso A_2+B_2 de la siguiente manera:



Se programaron dichas ecuaciones, las cuales hacen hincapié en la formación de cadenas terminadas en aromático (B) (figura 52).

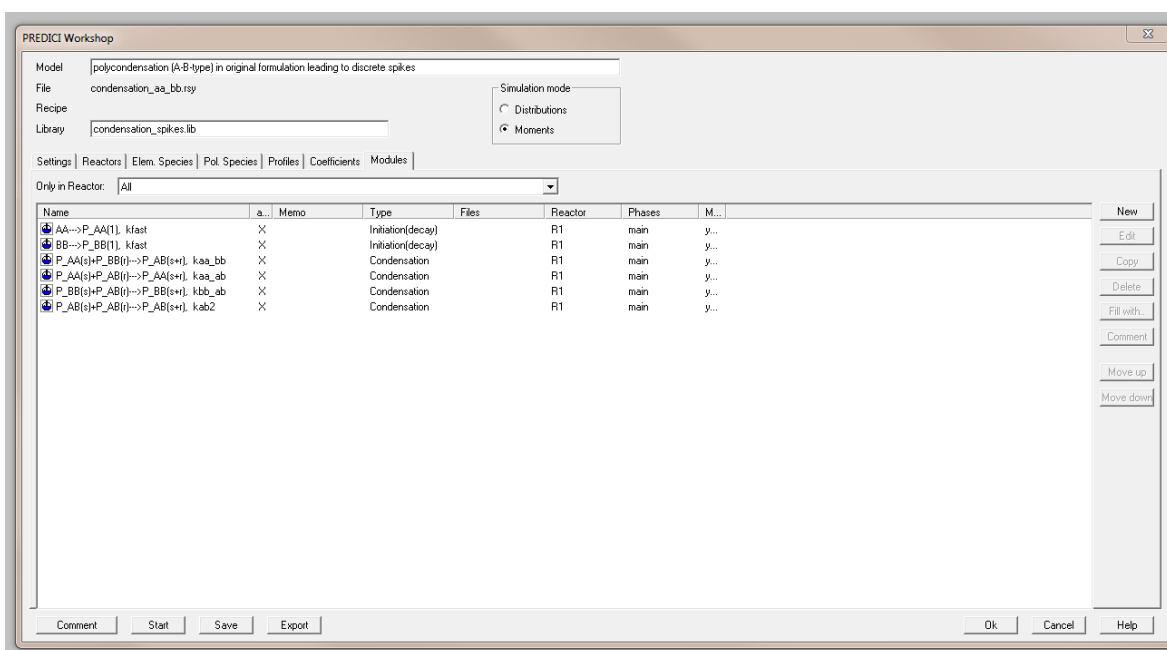


Figura 52. Pantalla del programa Predici con el mecanismo propuesto.

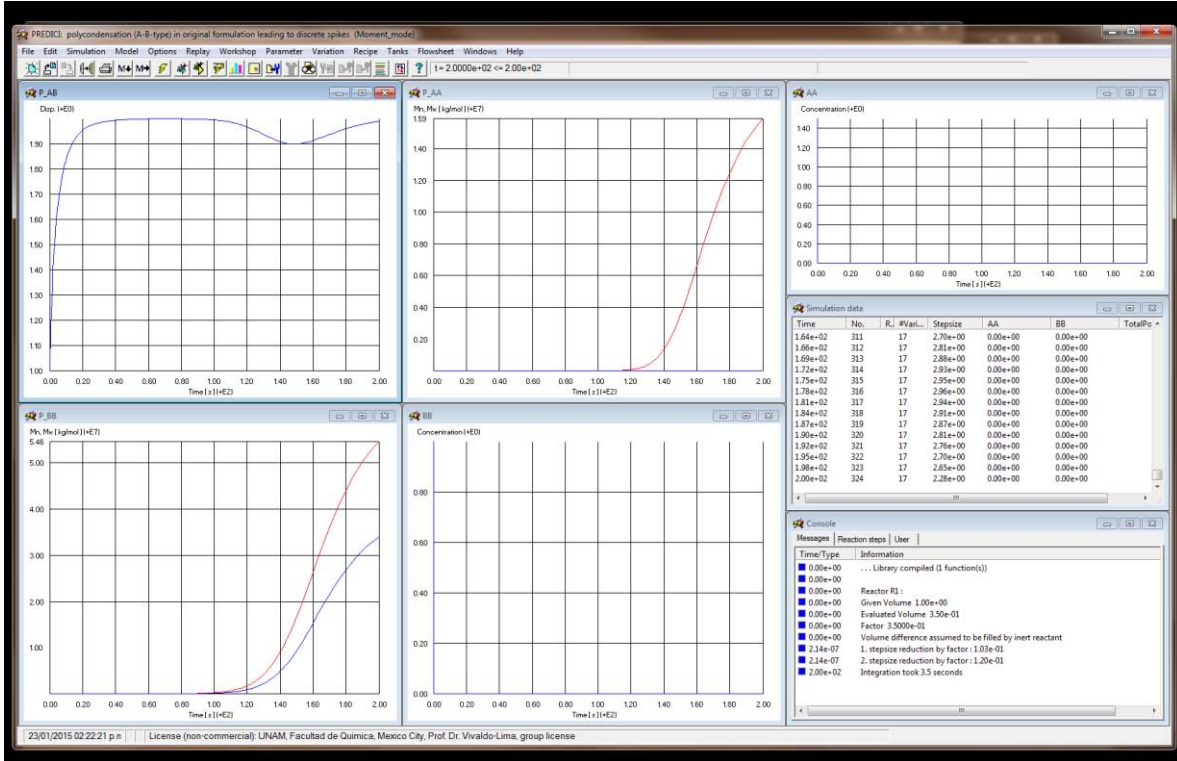


Figura 53. Perfiles de crecimiento de cadena mediante Predici.

Se probaron diferentes comandos computacionales que remarcaran la formación de cadenas enriquecidas B.

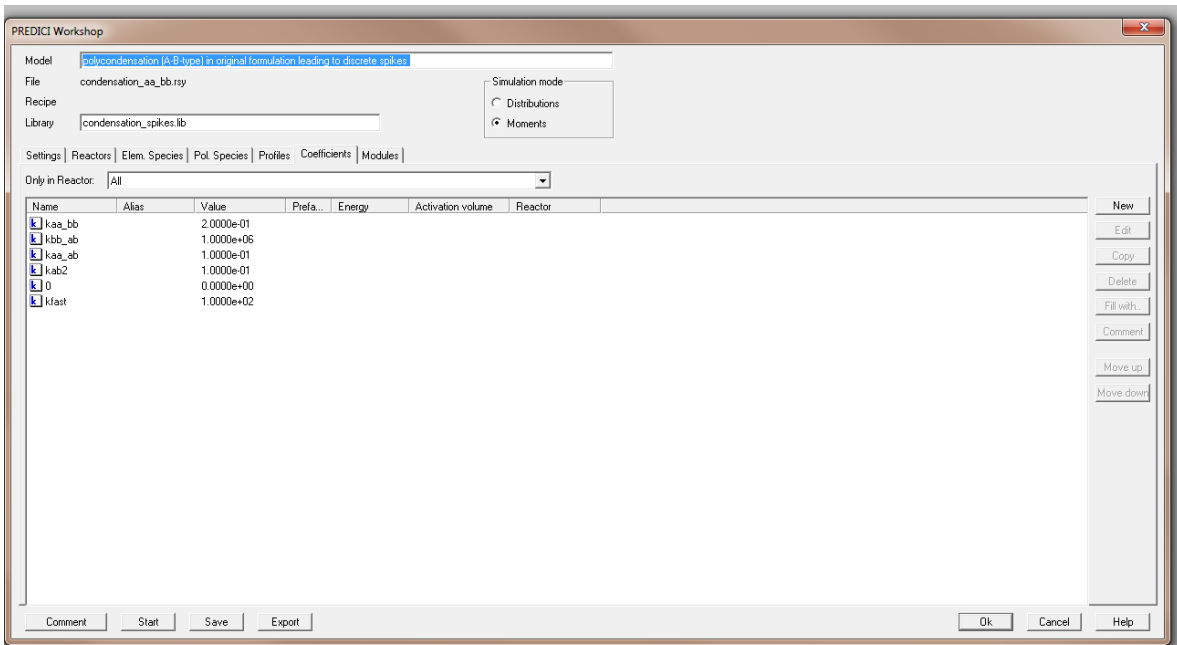
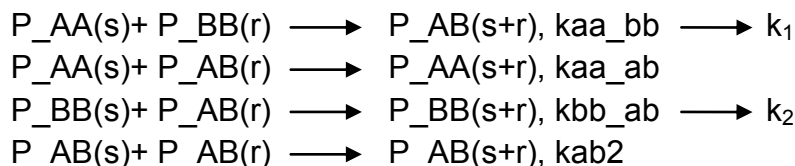


Figura 54. Pantalla del programa Predici con el mecanismo propuesto.

Sin embargo, con dicho modelo de reacción, no se obtuvo crecimiento de cadenas. Por lo tanto, se cambiaron los comandos y se introdujo otra serie de instrucciones (figura 55).



Los resultados computacionales que más se acercaban a los resultados experimentalmente fueron aquellos que consideraban un modelo clásico A_2+B_2 pero modificando los valores de k_2 y k_1 .

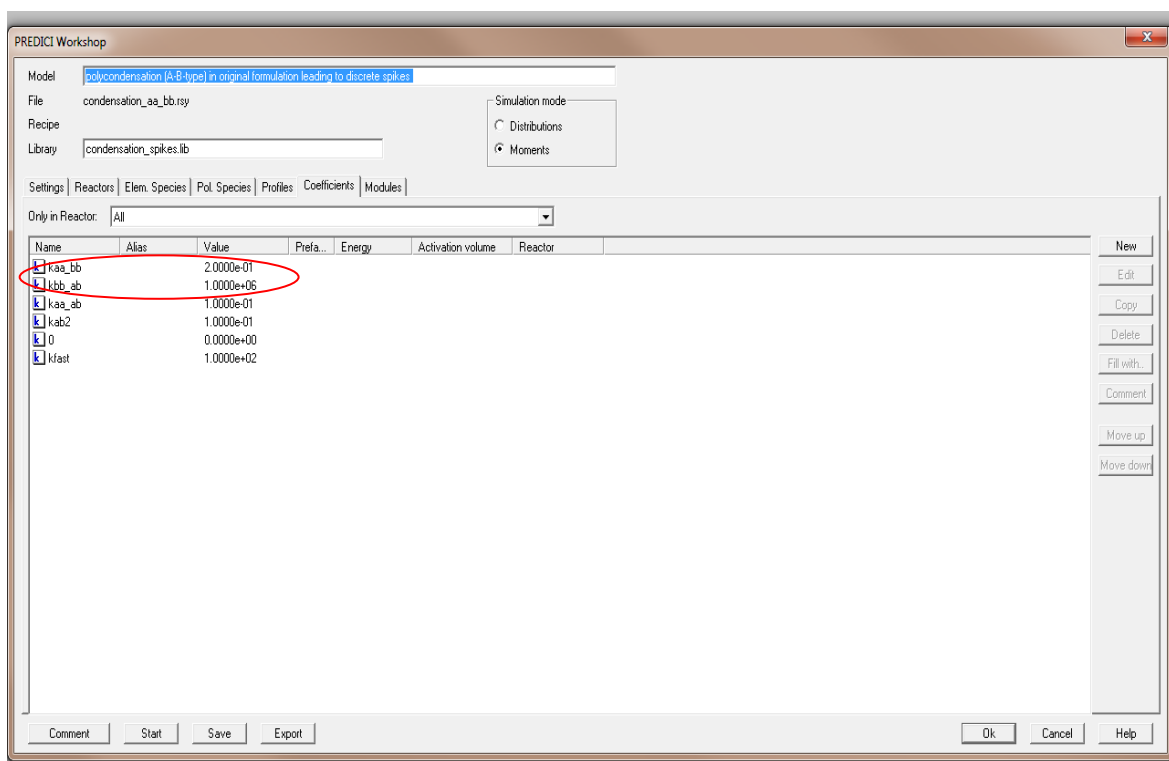


Figura 55. Valor de las constantes de reacción mediante Predici.

Se intentó programar las ecuaciones haciendo alusión al mecanismo de policondensación selectiva. Dicho mecanismo partía del supuesto de la creación de una especie intermedia del tipo ACA (ver RMN's de cinética química); es decir, aromático-cetona-aromático. Sin embargo, no se obtuvieron resultados favorables, por lo que se consideró la siguiente hipótesis:

La policondensación selectiva es un caso particular de la policondensación A_2+B_2 .

Por lo tanto solo se introdujeron valores a las constantes k_1 y k_2 , dentro del programa base de policondensación A_2+B_2 (figura 55). En la tabla 7 se resumen los resultados.

Tabla 7. Peso molecular predicho a diferentes condiciones de k_2/k_1 .

k_1	k_2	Peso calculado	Caso
10^{-1}	10^{-1}	10,000 Da	$k_1 > k_2$
10^{-1}	10^1	400,000 Da	$k_1 < k_2$
10^{-1}	10^6	1×10^{10} Da	$k_1 \lll k_2$

Como se puede observar en la tabla 7, entre mayor es la proporción k_2/k_1 , mayor será el peso molecular. Sin embargo, si la condición $k_2 > k_1$ hace crecer las cadenas hacia UHMW, entonces todas las reacciones de polimerización con esa característica deberían aumentar el peso molecular (tanto en condiciones 1 a 1 como con excesos estequiométricos).

De esta manera, se especula que el efecto no estequiométrico es el activador del desequilibrio de k_2/k_1 , lo que provoca la obtención de los mayores pesos moleculares que en condiciones 1 a 1.

Es necesario un enfoque más especializado en la cinética de la reacción de polihidroalquilación y que describa el efecto no estequiométrico. Hay varios factores más que no se consideran en el enfoque matemático:

- 1.-El agua que se genera en el seno de la reacción (el agua desacelera la reacción porque disminuye la cantidad de catalizador).
- 2.- Los cambios de reactividad en los extremos de las cadenas poliméricas.
- 3.- El aumento de la viscosidad entre más tiempo se prolongue la reacción.
- 4.- Disminuye la concentración de los reactivos.

Por lo tanto, la suma de todos los factores antes mencionados hace necesarias más investigaciones específicas, sin embargo, lo anterior está fuera de los objetivos de esta tesis.

Continuando con la caracterización del sistema **1at**, se obtuvo el comportamiento de la polidispersidad del polímero con respecto al tiempo. Debe mencionarse que las polidispersidades son menores a 2 en 1 a 1 y 10% de exceso estequiométrico. Las mayores polidispersidades se obtuvieron para el polímero sintetizado con 1 mol de aromático por 1.2 mol de cetona (figura 56).

La polidispersidad baja y luego sube un poco, dicho comportamiento no puede ser descrito por la teoría de la policondensación. La teoría de la

policondensación postula que la polidispersidad para cualquier reacción de policondensación del tipo A_2+B_2 debe ser de 2 al final de la reacción [43].

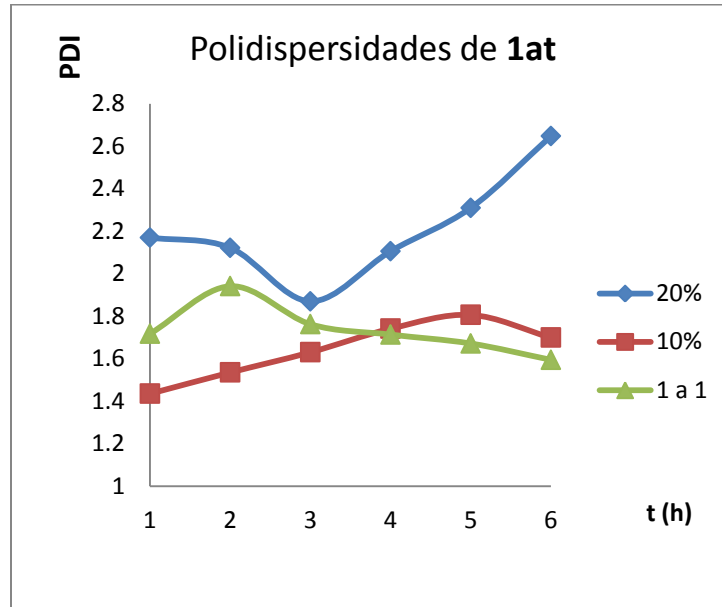


Figura 56. Polidispersidades de diferentes reacciones de 1at.

3.1.9 Polidispersidad en el sistema A_2+B_2 .

Por definición p , es la conversión de los grupos funcionales [48]:

$$p = A_0 - A / A_0 = B_0 - B / B_0 = P_0 - P / P_0 = ktP_0 / 1 + ktP_0 \quad (11)$$

Donde A y B son las concentraciones de los grupos funcionales, P es la concentración total de polímero, t el tiempo y k la constante global de la reacción.

Para describir el crecimiento de las cadenas en una polimerización del tipo A_2+B_2 , se puede utilizar el método de transformación discreta, el cual da los siguientes resultados:

$$DP_n = \frac{1}{1-p} \quad (12)$$

$$DP_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (13)$$

Donde DP_n es el grado de polimerización en número; DP_w es el grado de polimerización en peso.

La polidispersidad PDI ó Q, es la proporción DP_w / DP_n

$$Q = 1 + p \quad (14)$$

La característica de esta ecuación es que el crecimiento en longitud de cadenas es lento en términos de la conversión.

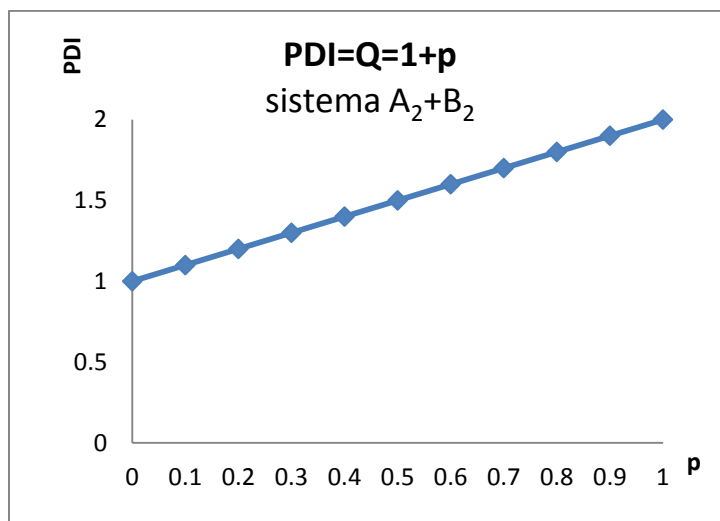


Figura 57. Polidispersidad Q en función de la conversión p .

La polidispersidad Q es vista como el incremento constante con la conversión, aproximándose a 2, justo cuando las distribuciones de longitud de cadena y del peso molecular se amplían con la conversión. Nótese que este caso se cumple, cuando las cantidades de A y de B son estequiométricas.

Un caso más complejo ocurre cuando hay un desequilibrio estequiométrico en la polimerización A_2+B_2 , en cuyo caso se limita el peso molecular. Por lo tanto se debe definir el reactivo limitante, por convención el grupo A. El balance no estequiométrico r es:

$$r = \frac{A}{B} \leq 1 \quad (15)$$

Para $r < 1$, el máximo de conversión es posible y habrá grupos B_2 sin reaccionar. En cambio, el peso molecular tiene un valor límite, el cual deber ser determinado por r , porque es el único parámetro que queda en el sistema a $p = 1$ (donde p es la conversión del reactivo limitante A).

Hay dos maneras de expresar matemáticamente el desequilibrio estequiométrico en la polimerización A_2+B_2 , una es mediante descripción cinética y la otra es la estadística.

3.1.9.1.1 Descripción cinética.

Aquí se toman en cuenta los diferentes tipos de cadena que se forman en función del tiempo:

$$\begin{aligned} \text{Tipo A: } & (AA-BB--)_{i-1}-AA \quad i \geq 1 \\ \text{Tipo B: } & BB-(AA-BB)_i \quad i \geq 0 \quad \text{Tipo C: } (AA-BB--)_{i-1}-AA-BB \quad i \geq 1 \end{aligned}$$

Un desequilibrio estequiométrico (más monómero B₂ que A₂) obviamente darán más cadenas del tipo B que del tipo A. Para el desequilibrio estequiométrico (r = 1) habrá tantas posibilidades como moléculas de polímero y la probabilidad de moléculas será dividida igualmente entre moléculas del tipo A y del tipo B. Después de varios planteamientos matemáticos, se llega a lo siguiente:

$$DP_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (16)$$

$$DP_w = \frac{1+r}{1-r} + \frac{4r}{1-r^2} \quad (17)$$

Por lo tanto la polidispersidad Q= DP_w/DP_n:

$$Q = 1 + \frac{4r}{(1+r)^2} \quad (18)$$

Si r = 0, Q = 1, donde la reacción no es posible, para r = 1, Q = 2 (figura 46)

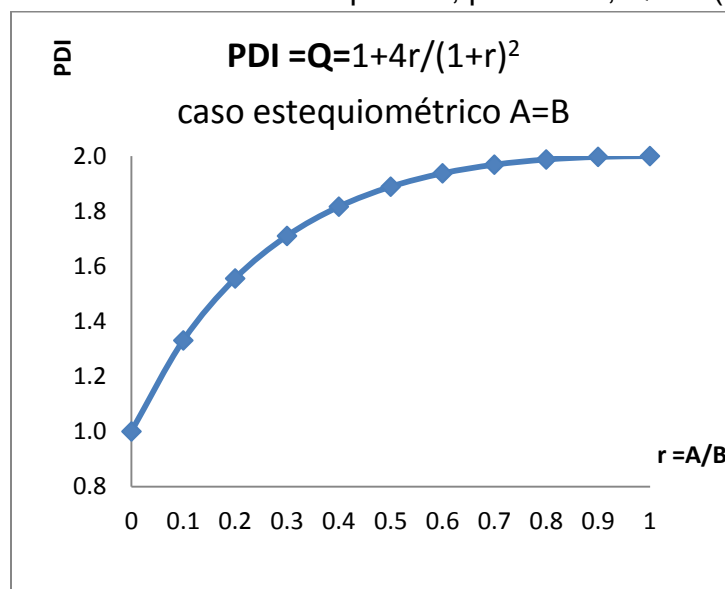


Figura 58. Polidispersidad teórica para un sistema A₂+B₂.

3.1.9.1.2 Descripción estadística

Esta es una derivación de la aproximación cinética y tiene en cuenta la probabilidad de que las moléculas del sistema formen cadenas terminadas en A ó B ó del tipo AB (M). Derivado de las distribuciones de aparición de las cadenas se llega a lo siguiente:

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (19)$$

$$DP_w = \frac{(1+r)(1+rp^2)+4rp}{(1+r)(1-rp^2)} \quad (20)$$

Por lo tanto, la polidispersidad $Q=DP_w/DP_n$, en función de r (desbalance estequiométrico) y de p (conversión de los grupos funcionales) es:

$$Q = \frac{[(1+r)(1+rp^2)+4rp][1+r-2rp]}{[1+r][(1+r)(1-rp^2)]} \quad (21)$$

En la cual, si $p = 1$ reproduce las ecuaciones DP_n y DP_w . Si $r = 1$, todas las expresiones son idénticas a las expuestas más arriba.

Esta última ecuación puede ser alimentada con datos experimentales (exceso estequiométrico) y así generar datos teóricos (figura 59):

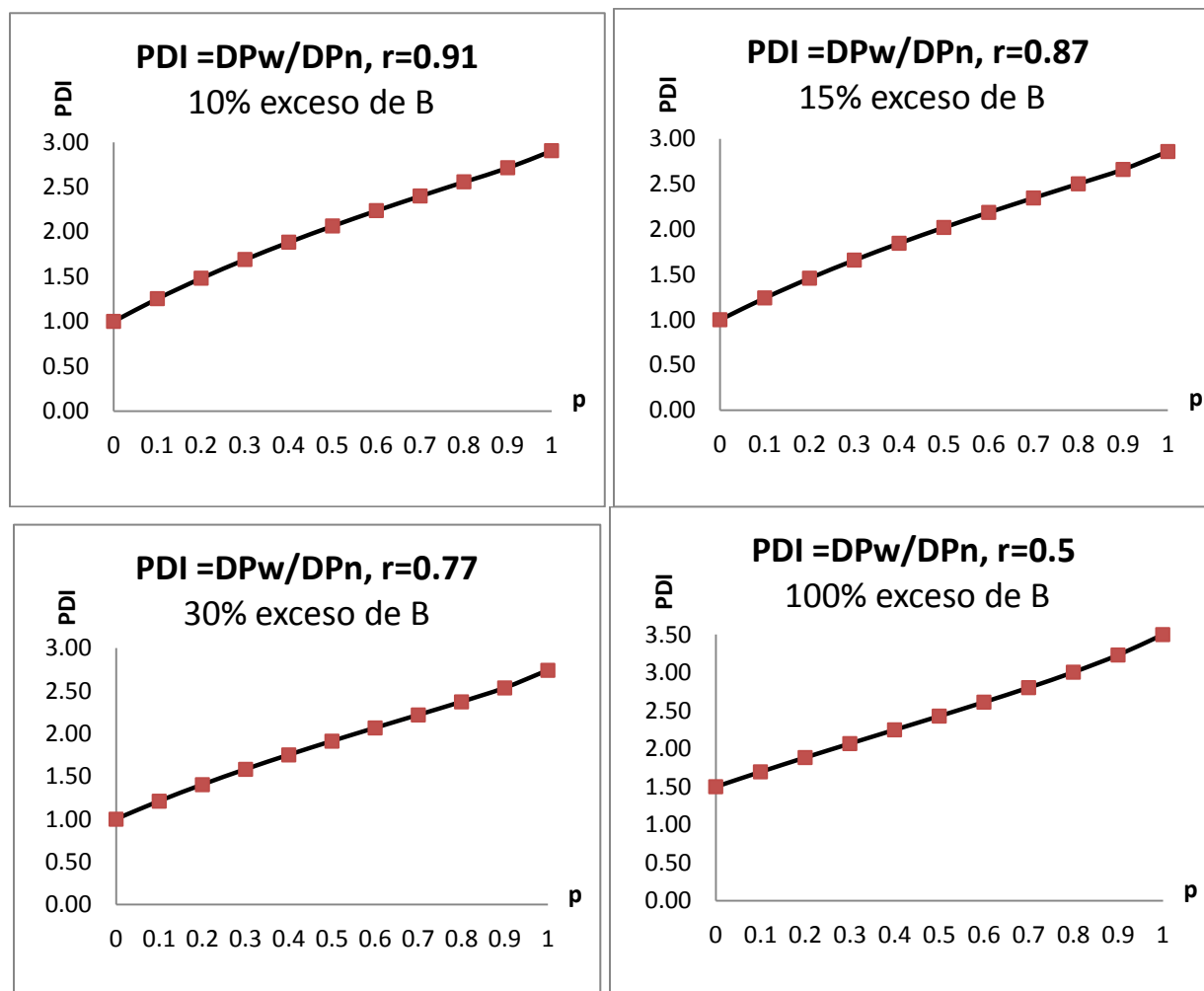


Figura 59. Polidispersidad teórica a diferentes excesos estequiométricos de B (B es cetona)

Entonces, se pueden comparar los resultados teóricos contra los resultados experimentales.

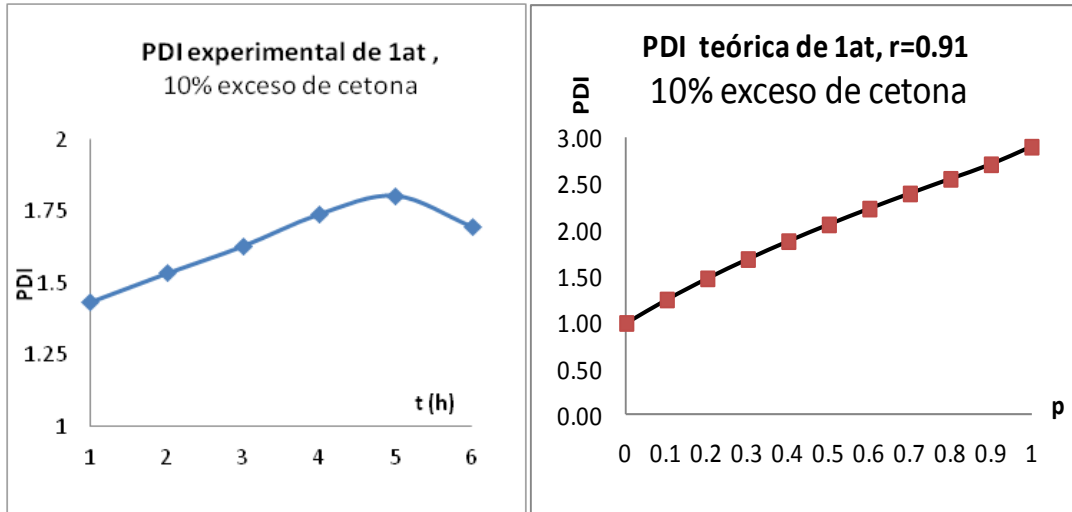


Figura 60. Comparativo entre polidispersidades experimentales vs teóricas.

Puede verse en la figura 60, que la polidispersidad experimental de 1at a 10% de exceso de cetona es menor a 2, además la polidispersidad sube, llega a un máximo y después disminuye, esta conducta contradice lo predicho por la teoría.

Más experimentos fueron realizados a diferentes excesos estequiométricos de cetona (isatina) y se obtuvo la polidispersidad de más polímeros 1at, los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8. Polidispersidades experimentales y teóricas de 1at.

Exceso de cetona (B)	PDI teórica	PDI experimental
0%	2.81	1.18
10%	2.91	1.15
15%	2.86	1.16
30%	2.74	1.5
70%	2.48	1.61
100%	3.5	1.76

Más adelante se propone una explicación integral de los resultados experimentales. Con los datos del peso molecular del polímero 1at en función del tiempo, se puede establecer la tabla de tendencia del crecimiento de cadena, ver tabla 9.

Tabla 9. Ecuaciones de tendencia de crecimiento de cadena.

Reacción	lineal	R ²	exponencial	R ²
1 A 1	PM = 880,37 t+2063,5	0.87	PM = 2991,2e ^{0,137 t}	0.94
10%	PM = 1154,6 t+2625,4	0.98	PM = 3397e ^{0,172 t}	0.95
20%	PM = 3344,6 t-1168,2	0.98	PM = 3232,6e ^{0,264 t}	0.97
30%	PM = 20285 t -33670	0.89	PM = 3029,12e ^{0,511t}	0.99

La reacción 1 a 1, es decir la que sigue los postulados de la teoría de la policondensación, tiene una tendencia de crecimiento lineal. Las reacciones con exceso estequiométrico (10% y 20%) siguen una tendencia exponencial. La figura 61 muestra la tendencia del crecimiento de las cadenas en términos de las unidades poliméricas repetitivas --[]_n--, esto es, el promedio en número de longitud de cadena NACL, el cual se calcula dividiendo el peso molecular del polímero entre el peso molecular de la unidad repetitiva [49]. Ejemplo, Mw=365,100 Da, PM unidad repetitiva 397 Da, NACL=365,1000/397= 919 (figura 61). Notese que se redondearon los valores, ya que las unidades NACL son numeros enteros. En promedio se agregan 156 NACLs cada hora, --[]₁₅₆--, en una reacción 1 mol cetona vs 1 mol de aromático. Con estos datos, se podría modelar el crecimiento de cadenas (ver sección apéndice). Como se mencionó arriba, las reacciones con exceso estequiométrico siguen un crecimiento exponencial.

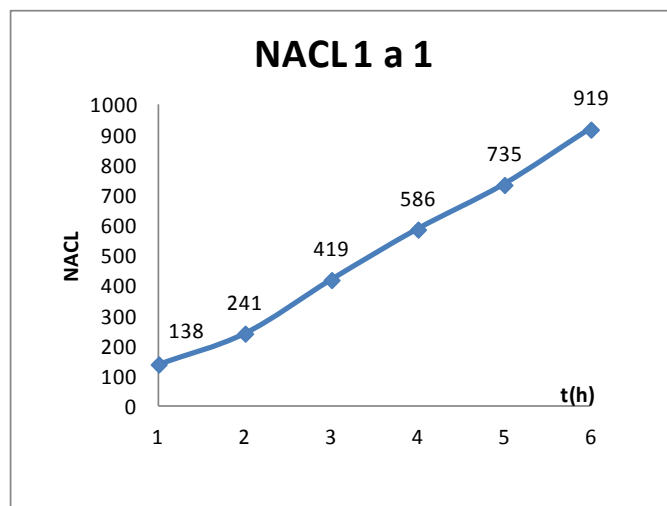


Figura 61. Proporción de crecimiento de cadena para una reacción 1 a 1 del polímero 1at.

En la figura 62, a 10% de exceso el intervalo de crecimiento de NACL cada hora es de 126 a 319 unidades NACL. Mientras que el crecimiento de NACLs a 20% de exceso está dentro del intervalo de 310 a 1172 (--[]₃₁₀₋₁₁₇₂)—cada hora.

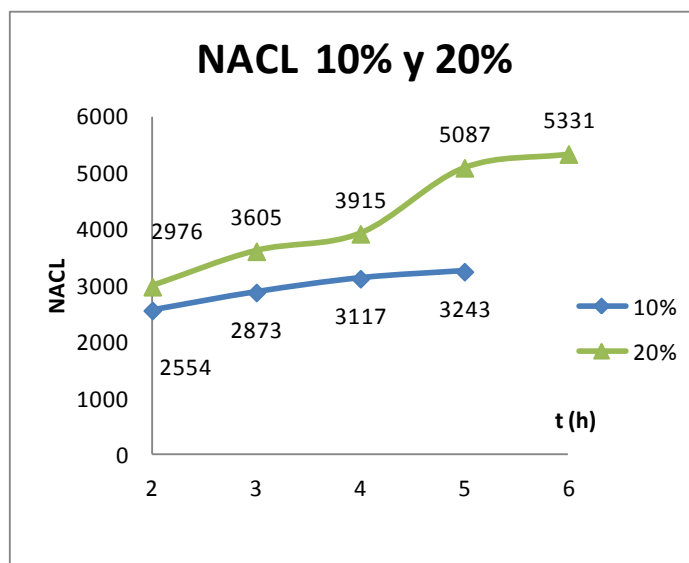


Figura 62. Proporción de crecimiento de cadena para reacciones con 10% y 20% de exceso de cetona del polímero **1at**.

Con los resultados anteriores, se puede afirmar que el mayor crecimiento de las cadenas poliméricas es al final del tiempo de reacción, debido a que las diferencias entre unidades NACL son mayores al final de las reacciones.

En resumen, con la estructura **1a**, usando el efecto no estequiométrico se obtuvieron los polímeros de mayor peso molecular para polímeros de policondensación hasta la fecha. La polidispersidad de los polímeros de **1at** es menor a 2. Para englobar los resultados del polímero **1a**, se muestran en la tabla 10 los resultados más sobresalientes.

Tabla 10. Resultados de la síntesis de **1a**, altos y ultra altos pesos moleculares

No.	Isatina/Bifenilo (mol/mol)	Mw x 10 ⁻³ Da	Mn x 10 ⁻³ Da	PDI	η_{inh} (dL/g)
1	1.00	90.95	80.40	1.18	0.76
2	1.10	770.84	670.73	1.15	2.37
3	1.15	1320.46	1138.32	1.16	3.02
4	1.30	1220.30	810.40	1.50	2.98
5	1.70	1170.20	720.95	1.61	2.78
6	2.00	1030.20	580.45	1.76	2.97

Para explicar metodológicamente los resultados de la tabla 10, se hicieron los experimentos de cinética química. Con dichos experimentos se obtuvo

información más detallada del proceso de formación de cadenas y se encontraron los factores que regían el efecto no estequiométrico.

3.1.10 Conclusiones experimentales

Sin efecto no estequiométrico

- En el mejor de los casos, se obtuvieron polímeros con peso molecular entre 80,000 y 100,000 Da.
- Debido al bajo peso molecular, la formación de películas poliméricas fue limitada.
- La polidispersidad era mayor o igual a 2.
- Los tiempos de reacción eran prolongados.
- La reactividad de los monómeros debía ser grande.

Con efecto no estequiométrico

*Como se mostró con los diferentes resultados experimentales, solo es posible alcanzar altos y ultra altos pesos moleculares usando el efecto no estequiométrico. Solo con el efecto no estequiométrico se pueden sintetizar los polímeros de fluoreno e isatina (ver síntesis de **1c**).*

- ✓ Se obtuvieron polímeros de alto (mayor a 100 mil Da y menor a 1 millón Da) y ultra alto peso molecular (mayor a 1 millón Da).
- ✓ Se construyeron películas poliméricas, que eran resistentes a altas temperaturas.
- ✓ Se obtuvieron polímeros con polidispersidades menores a 2.
- ✓ Se acortaron los tiempos de reacción.
- ✓ Se usaron monómeros de baja reactividad.
- ✓ Se investigaron sistemas anteriores que no eran tan eficientes y se obtuvieron resultados prometedores.

Los espectros de RMN e IR tenían señales bien definidas y regulares (sólo sustitución en posición *para*). Por lo tanto se obtuvieron polímeros regioselectivos, con estructura bien definida. Esto es un logro de la polimerización catalizada por superácidos, dado que la sustitución electrofílica aromática no es selectiva y podrían darse sustituciones en las posiciones *orto* y *para*. Adicionalmente, el efecto no estequiométrico tiene como característica que la reacción colateral de la polimerización (la formación de macrociclos) se ve abatida. Otra característica es que la polidispersidad se mantiene baja a lo largo de todo el tiempo de reacción.

3.11 Síntesis del polímero **1b**

Esta reacción no es exotérmica por lo que no era necesario el enfriamiento con hielo. Esta reacción no requiere atmósfera inerte. La reacción se agitó por 9 horas. La reacción se terminó en 100 mL de metanol. El polímero obtenido era color blanco, en forma de fibras y película semi traslúcida. La purificación consistió en colocar las fibras de **1b** en extracción de metanol caliente durante 1 día. Se filtró y se dejó secando el polímero durante la noche. Se caracterizó el polímero.

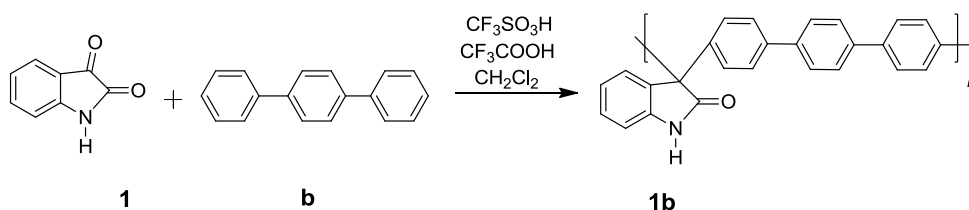


Figura 63. Síntesis del polímero **1b**.

Se hizo un estudio sistemático de las variables que intervenían en el sistema isatina terfenilo. Se variaron i) la concentración, ii) el catalizador, iii) el disolvente, iv) la proporción de catalizador/monómero, v) orden de agregación, vi) atmósfera. Se encontraron las condiciones donde se obtuvo el mayor peso molecular de los polímeros en condiciones de equimolaridad, es decir, un equivalente de cetona contra un equivalente de aromático.

En la figura 64 se muestran los resultados al variar la concentración molar total de la mezcla de reacción y aumentar el volumen del catalizador (TFSA). La conclusión de los experimentos anteriores fue que al aumentar el volumen de ácido (a concentración total constante), aumentaba la viscosidad, por lo tanto, se procedió a minimizar la cantidad de catalizador. Se determinó la proporción "óptima" de mol catalizador/ mol monómero = "n" (ó mol de TFSA/mol de isatina = n) fue encontrada. La "n" también se puede interpretar como el número de equivalentes de ácido para que la reacción se lleve a cabo.

Cada punto en la figura 65 fue un polímero procesado según las indicaciones arriba mencionadas. Se midió su viscosidad inherente (en 1-Metil-2-pirrolidona a 25°C) y se gráfico contra las concentraciones totales de las reacciones. Debe notarse que entre más equivalentes de catalizador estén presentes mayor será la viscosidad del polímero.

En la figura 65, la región entre 0.45 M y 0.55 M hay 3 puntos que debajo de su valor tienen el título "gel". En dichos lugares el polímero se entrecruzó por lo que no fue posible su caracterización. Los valores ahí expresados son "estimaciones" de la viscosidad. Aunque con n = 5 y 7 se obtienen mayores viscosidades, se quiso gastar el mínimo de catalizador.

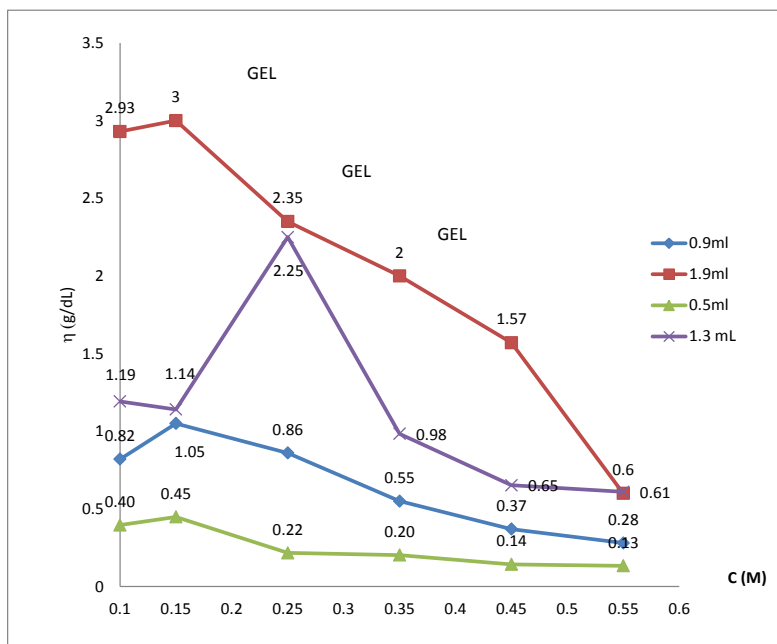


Figura 64. Viscosidades de polímero de **1b**, con ajuste del volumen de catalizador.

Como uno de los objetivos era estudiar el efecto no estequiométrico (es decir, mol cetona/mol aromático), se estimó que con $n = 3$ se darían las mejores condiciones de procesamiento de los polímeros y se ahorraría catalizador.

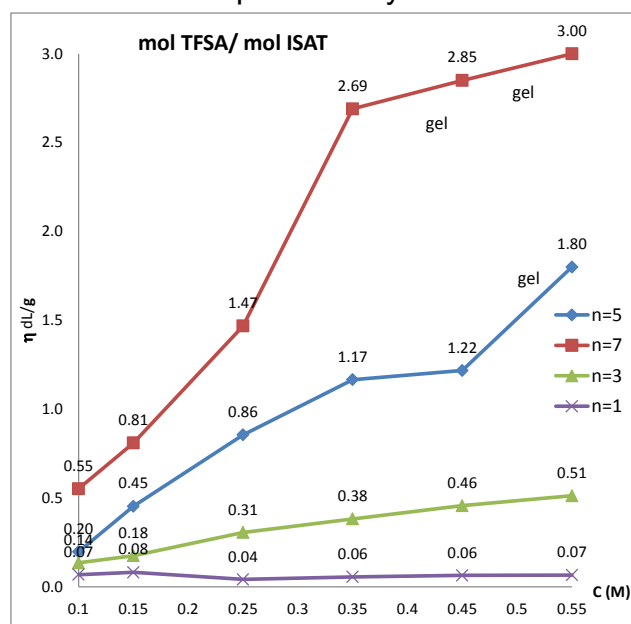


Figura 65. Equivalentes de catalizador en la síntesis del polímero **1b**.

De esta manera, se hicieron experimentos con 0.45 y 0.55 M para descartarlos como condiciones de reacción. En ambas concentraciones se tenían

regiones donde los polímeros se gelaban y no era posible su caracterización mediante viscosidad inherente. Por lo tanto se eligieron las condiciones de reacción a 0.35 M con 3 equivalentes ($n = 3$).

Debe mencionarse que el factor tiempo se estableció como óptimo a las 9 horas de reacción (figura 66). Tiempos inferiores ($t \leq 9$ h) no eran suficientes para obtener la tendencia de crecimiento y tiempos mayores ($t \geq 9$ h) eran inoperantes por que la generación de agua en el seno de la reacción alteraba el equilibrio de la reacción hacía reactivos. Se hizo un último ajuste, en los equivalentes de ácido (figura 67), el cual dio como resultado una concentración de 0.35 M con $n=2.5$.

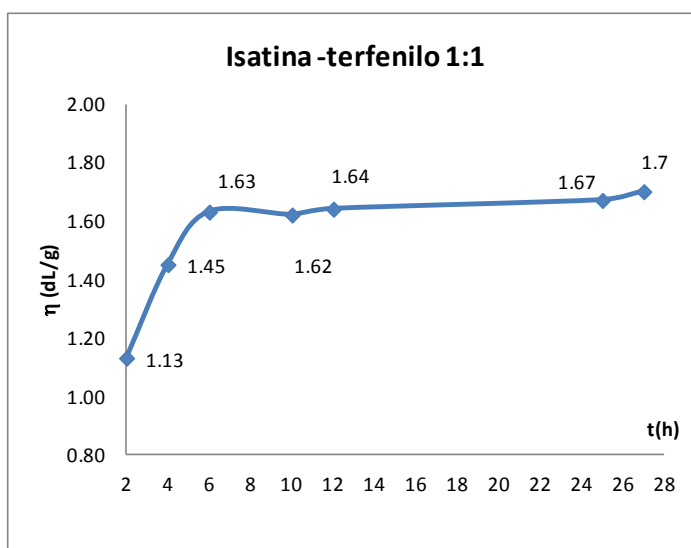


Figura 66. Ajuste del tiempo de síntesis del polímero **1b**.

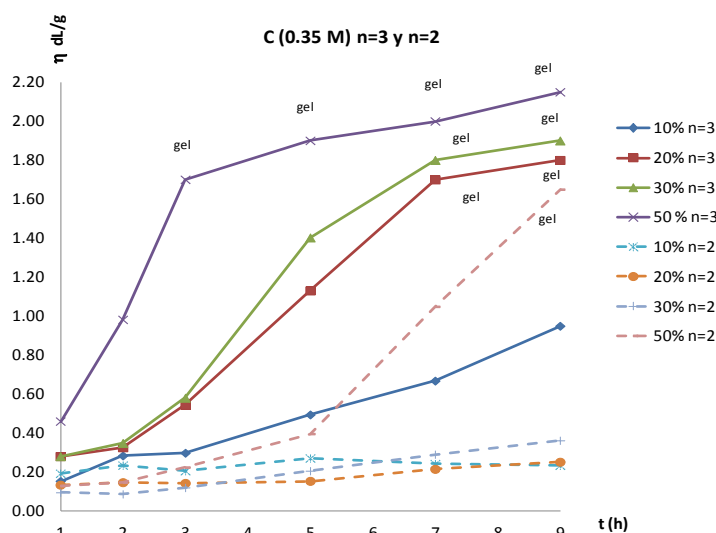


Figura 67. Viscosidades de cadenas de **1b** con 2 y 3 equivalentes de ácido.

A partir de aquí se comenzó a estudiar el efecto no estequiométrico en el sistema isatina terfenilo. Se utilizaron excesos de isatina de 10, 20, 30 y 50%. Se

encontró que las mejores condiciones de procesamiento eran a 0.35 M, $n = 2.5$ y exceso de isatina de 10, 20 y 30%. Si se utilizaban excesos superiores de isatina y de catalizador los polímeros se gelaban y no era posible procesarlos (porque no eran solubles en NMP).

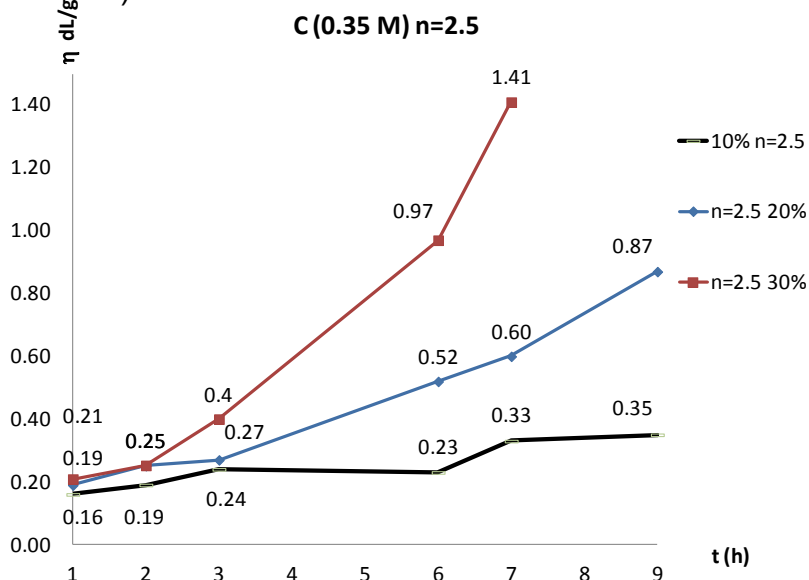


Figura 68. Crecimiento de cadenas seguido por viscosidad de **1b**.

Esta serie de experimentos se denominaron "macrocinéticos" porque estaban en función del tiempo (figura 68). Con ellos se obtendría información relevante sobre la manera en que crecen las cadenas poliméricas en función del tiempo y en función del exceso estequiométrico. Como puede verse en la figura 68, mientras mayor fue el exceso estequiométrico de la isatina con respecto al terfenilo, mayor fue la viscosidad inherente y se infiere que mayor fue el peso molecular.

Las ecuaciones que describen el comportamiento de la viscosidad en función del tiempo fueron del tipo $\eta = c e^{kt}$ (tabla 10).

Tabla 10. Ecuaciones del crecimiento de cadenas de **1b**.

Reacción	lineal	R ²	exponencial	R ²
10%	$\eta=0.02t + .14$	0.85	$\eta=0.15e^{0.89t}$	0.85
20%	nd	nd	$\eta=0.16e^{0.18t}$	0.99
30%	nd	nd	$\eta=0.14e^{0.32t}$	0.99

Nótese que para la ecuación a 10% de exceso estequiométrico debe dejarse más tiempo para que alcance a la tendencia exponencial. El crecimiento de las cadenas poliméricas es exponencial para condiciones no estequiométricas.

En las condiciones utilizadas, los polímeros obtenidos tuvieron un peso molecular máximo de 200 mil Da. El sistema requería cantidades pequeñas de catalizador.

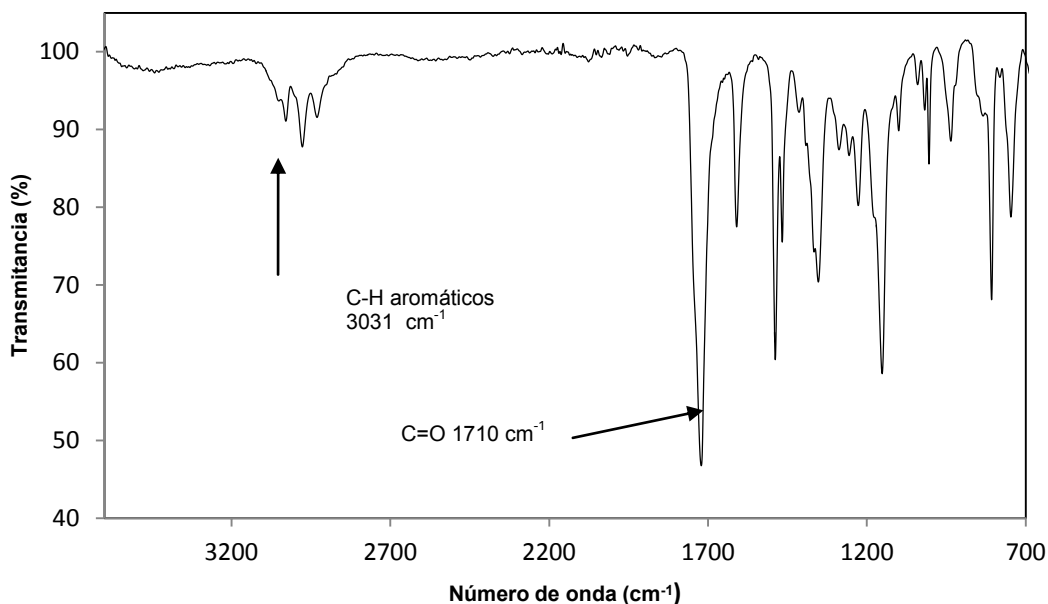


Figura 69. Espectro de IR FT del polímero **1b**.

El espectro de IR del polímero **1b** mostró las señales debidas a los grupos funcionales esperados para la estructura propuesta en : 3031 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 1720 cm^{-1} elongación C=O carbonilo, 1608 y 1488 cm^{-1} torsión de C=C aromáticos. También se detectaron otras señales en 3458 , 2975 , 2923 y 1466 cm^{-1} . Se cree que dichas señales pertenecen al enlace de hidrógeno intermolecular en asociación polimérica, es decir, metanol unido al polímero **1b**. El metanol vendría del proceso de purificación. Con estos resultados, se secaron previamente los polímeros que iba a ser modificados químicamente.

Como se mencionó antes, el sistema isatina terfenilo era soluble en NMP. Para obtener el peso molecular mediante cromatografía SEC-MALLS (Size Exclusion Chromatography Multi Angle Laser Light Scattering) cromatografía, era necesario que las muestras poliméricas fueran solubles en THF (tetrahidrofurano). Por lo tanto se modificaron químicamente todas las muestras de **1b** (figura 70).

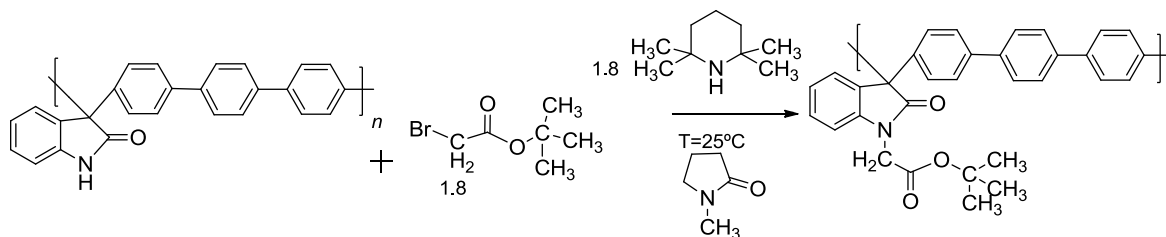


Figura 70. Síntesis del polímero **1bt**.

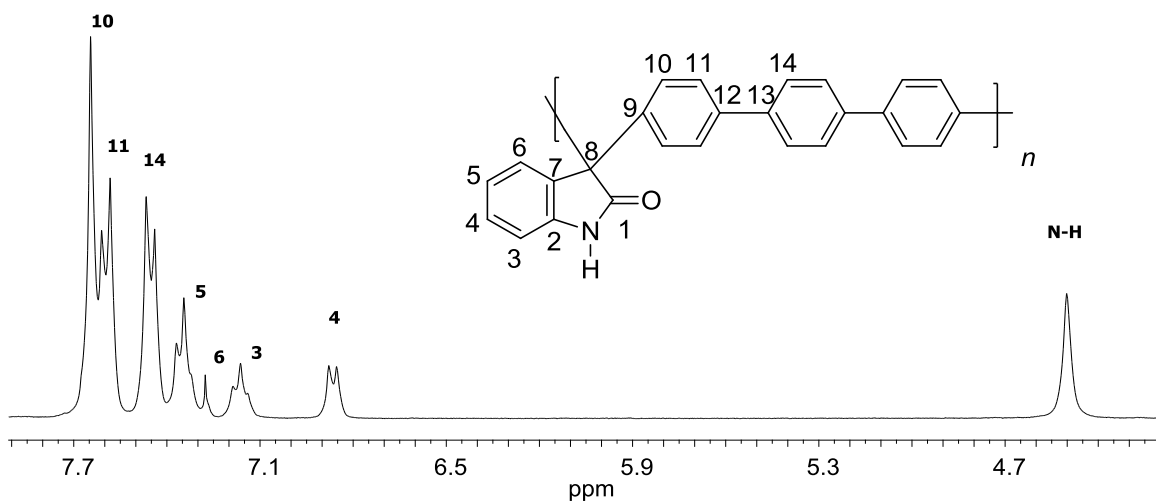


Figura 71. Espectro de RMN de ¹H del polímero **1b** en CDCl₃ + CF₃COOH.

En las primeras caracterizaciones de los polímeros, se encontraron impurezas, por lo que el siguiente paso fue la purificación de los polímeros.

3.11.1 Purificación de polímeros de **1bt**

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de polímeros mediante catalizador superácido es libre de metales, por lo que las impurezas eran debidas a residuos de monómeros o de catalizador o de disolventes.

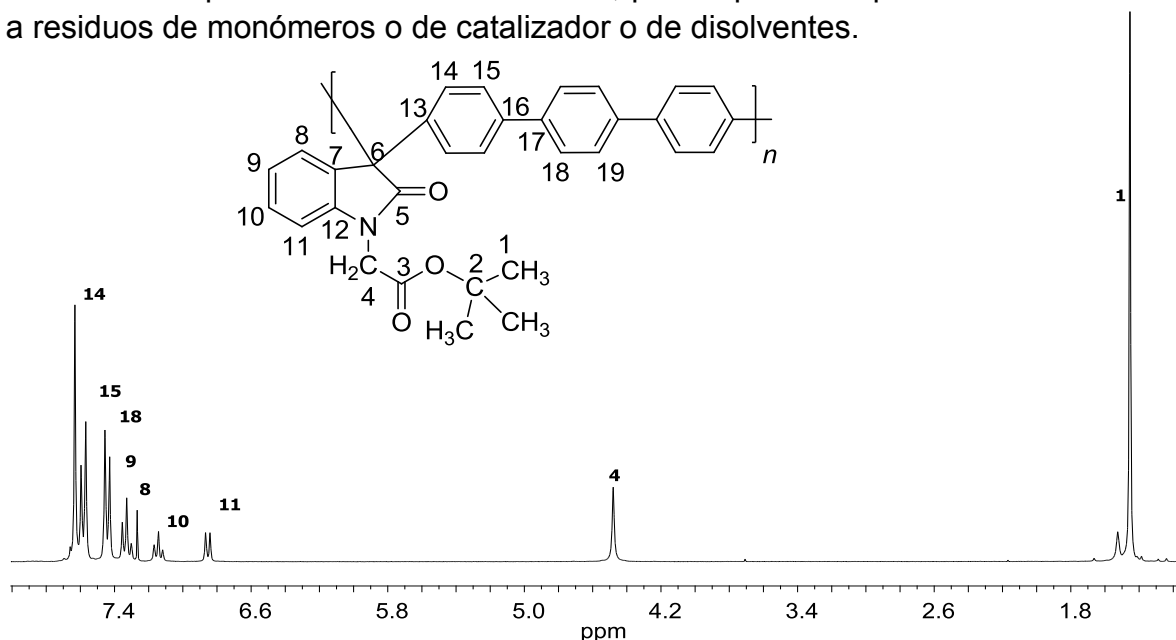


Figura 72. Espectro de RMN de ¹H del polímero **1bt** en CDCl₃.

Se realizó un gran esfuerzo y se llevaron a cabo muchos experimentos para obtener polímeros puros. Finalmente se encontró que una serie sucesiva de

lavados de metanol y acetona eran la clave para obtener los polímeros puros. La caracterización se hizo mediante RMN y se confirmó la pureza de los productos.

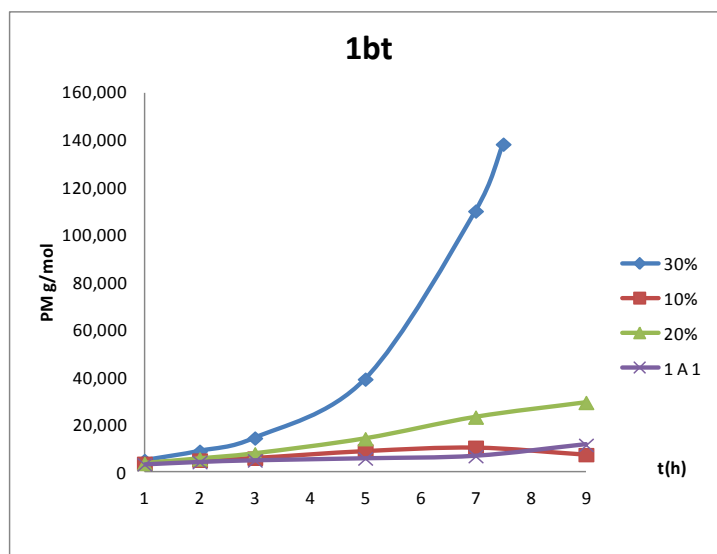


Figura 73. Crecimiento de cadenas de **1bt**.

El espectro de RMN de ^1H del polímero **1bt** mostró las señales de los metilos 1, de los metilenos 4, los protones del anillo de oxindole 8 a 11 y los protones del resto del anillo de terfenilo. No se encontró señal del protón N-H, por lo que el polímero debe estar 100% sustituido.

En conclusión, el polímero era lineal y como no se encontraron señales adicionales, se puede afirmar que se obtuvo polímero regioselectivo. Teniendo las muestras modificadas químicamente, se procedió a caracterizar los polímeros por SEC-MALLS, a 0.35M, $n = 2.5$ y excesos estequiométricos de 0, 10, 20 y 30% (figura 73).

Se encontró que la reacción estequiométrica (0% exceso), se ajusta a una ecuación exponencial (tabla 11).

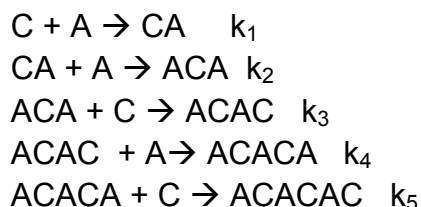
Tabla 11. Ecuaciones del crecimiento de cadena de **1bt**.

Reacción	lineal	R^2	exponencial	R^2
1 A 1	$PM = 880,37 t + 2063,5$	0.87	$PM = 2991,2e^{0,137 t}$	0.94
10%	$PM = 1154,6 t + 2625,4$	0.98	$PM = 3397e^{0,172 t}$	0.95
20%	$PM = 3344,6 t - 1168,2$	0.98	$PM = 3232,6e^{0,264 t}$	0.97
30%	$PM = 20285 t - 33670$	0.89	$PM = 3029,12e^{0,511 t}$	0.99

La reacción a 10% de exceso estequiométrico, se ajusta medianamente a una exponencial y ésto se debe a que el tiempo de reacción no fue suficiente.

Si se alarga el tiempo de reacción ($t = 12$ horas), sí se ajusta a una exponencial (comprobado por viscosidad). Las reacciones a 20 y 30% de exceso estequiométrico sí se ajustan a ecuaciones exponenciales a $t = 9$ h.

La figura 74 muestra los datos experimentales de crecimiento de cadena para la reacción **1bt**, con exceso del 10% de cetona. También se presentan los perfiles calculados de crecimiento de cadena, considerando la unión 1 a 1 de residuos **1bt**, donde C=residuo cetona (en este caso, I de isatina + acetato de terbutilo) y es A= residuo aromático (en este caso, T de terfenilo), (en todas las etapas debe considerarse una molécula de catalizador).



En estas ecuaciones, se describe un crecimiento de cadena lineal, es decir, como está postulado en el mecanismo de reacción.

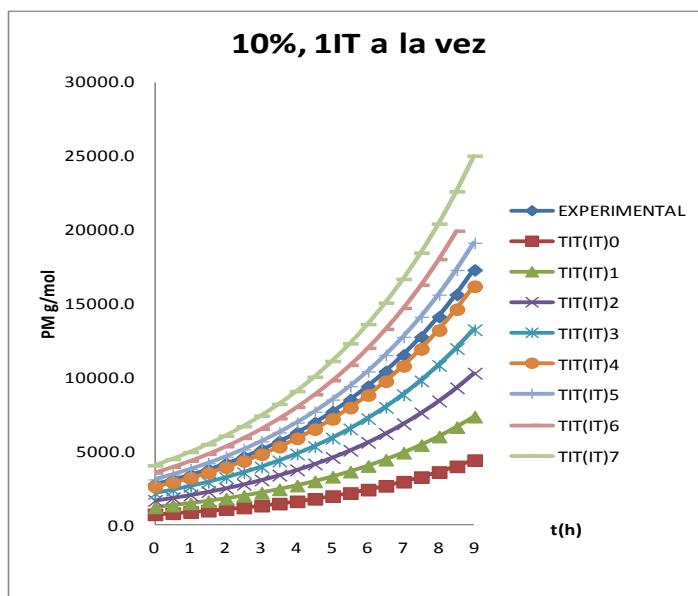
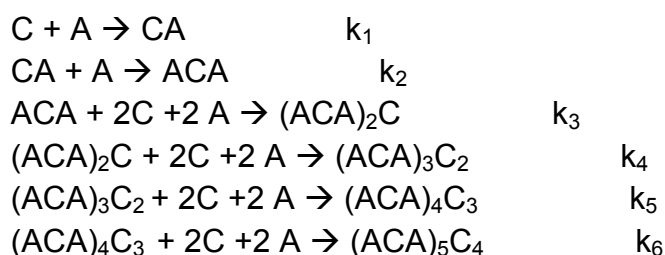


Figura 74. Polímero **1bt** 10 % exceso estequiométrico.

Estadísticamente en la unión 1 a 1 de residuos de **1bt**, se presentan cadenas con residuos terminales aromático-cetona en la misma proporción.

Sin embargo, los resultados experimentales muestran el crecimiento de cadena con tendencia exponencial, por lo tanto, el alumno propuso un mecanismo

alternativo, el cual consideraba la unión simultanea de dos moléculas de aromático. Con dicho supuesto, se tendría un crecimiento más rápido de la cadena polimérica y esto se asemejaría más al comportamiento experimental (ver apéndice). Considerando la unión de 2 residuos **1bt** al mismo tiempo (esto explicaría el crecimiento exponencial de las cadenas) en todas las etapas debe considerarse una molécula de catalizador.



En este caso, los residuos terminales de las cadenas siempre son aromáticos. Se encontró que las ecuaciones que más se acercan al comportamiento experimental son aquellas en donde los residuos son números pares (TIT(IT)4) (figura 75).

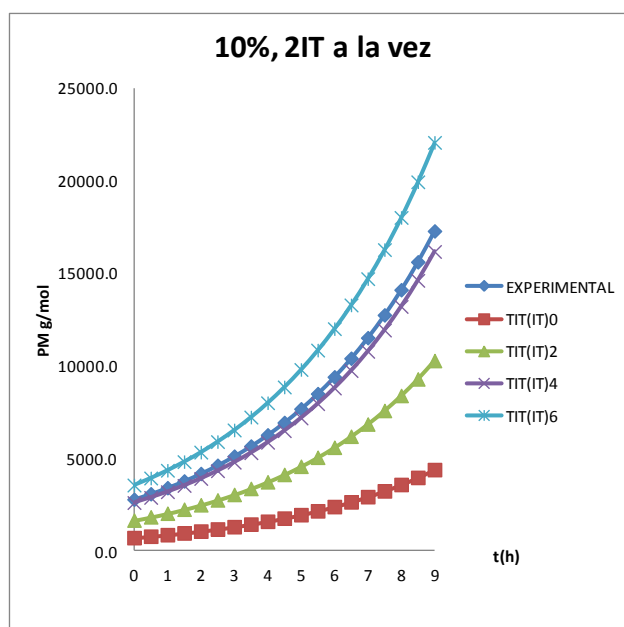


Figura 75. Polímero **1bt** 10 % exceso estequiométrico.

Dados los resultados anteriores, se planeó utilizar el efecto no estequiométrico como estrategia de síntesis de polímeros funcionales y de UHMW. Con esta técnica se abordan dos grandes problemas de la policondensación. El primer problema es superar el peso molecular predicho por la teoría de la policondensación, mediante la disminución de formación de

macrociclos. El segundo es la baja polidispersidad de los polímeros a lo largo de todo el tiempo de reacción, debido a condiciones de reactividad selectivas.

Dadas las premisas anteriores, se aplicó el efecto no estequiométrico en la síntesis de varias familias de polímeros.

La polidispersidad de las cadenas del polímero **1bt** siguió el siguiente patrón (figura 76).

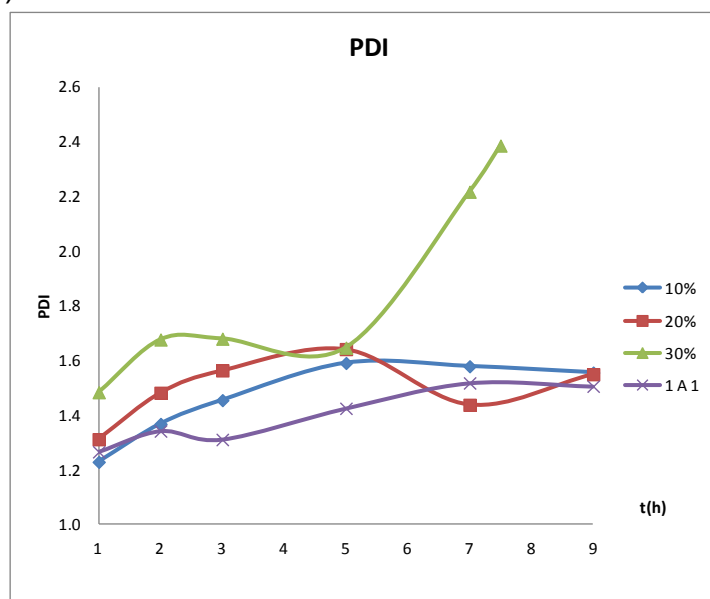


Figura 76. Polidispersidades del polímero **1bt**.

Como se mencionó para el polímero **1at**, las polidispersidades obtenidas para el polímero **1bt** son menores a 2, de tal forma que contradicen la teoría de la policondensación (en los casos de 10 y 20 % de exceso de **1**).

Dado que dos sistemas de estudio dieron resultados que contradicen la teoría de la policondensación, se optó por comprobar los resultados de GPC mediante experimentos de MALDI TOF.

3.11.2 Experimentos de MALDI-TOF del polímero **1bt**

La intención era conocer el crecimiento de las cadenas poliméricas en función del tiempo. Con los experimentos de MALDI-TOF se podría comprobar la hipótesis que los polímeros poseen principalmente estructuras del tipo Aromático-Cetona-Aromático (ACA). Además con esta técnica se intentaría demostrar que la cantidad de macrociclos sería mucho menor en muestras sintetizadas con efecto no estequiométrico que con síntesis estequiométrica (1 a 1).

La muestra PAC 501M-30-1 es un polímero de isatina y *p*-terfenilo modificado químicamente con bromo acetato de terbutilo (**1bt**), pertenece a la serie 30 % de exceso estequiométrico, el tiempo de reacción fue de 1 a 7.5 horas.

Se escogió esta muestra por varias razones, era de peso molecular bajo y conocido (3080 g/mol) por SEC-MALLS; al ser de bajo tiempo de reacción era razonable esperar cadenas lineales y macrociclos.

La muestra de **1bt** se preparó en THF, trifluoroacetato de sodio TFNa (CF_3COONa) en dos matrices [52], una para polímeros polares (DHB,) y la otra para no polares (dithranol) [53, 54, 55, 56, 57].

A continuación se presentan los espectros obtenidos:

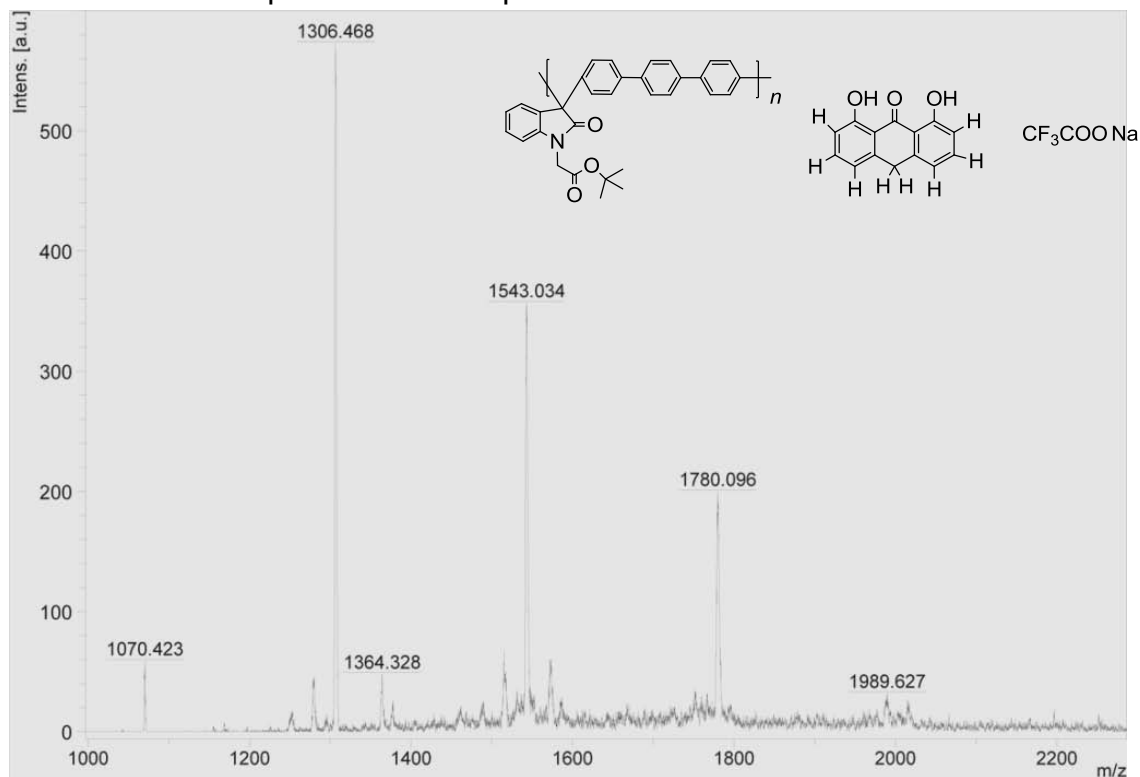


Figura 77. Espectro de masas PAC501M (**1bt**) + dithranol.

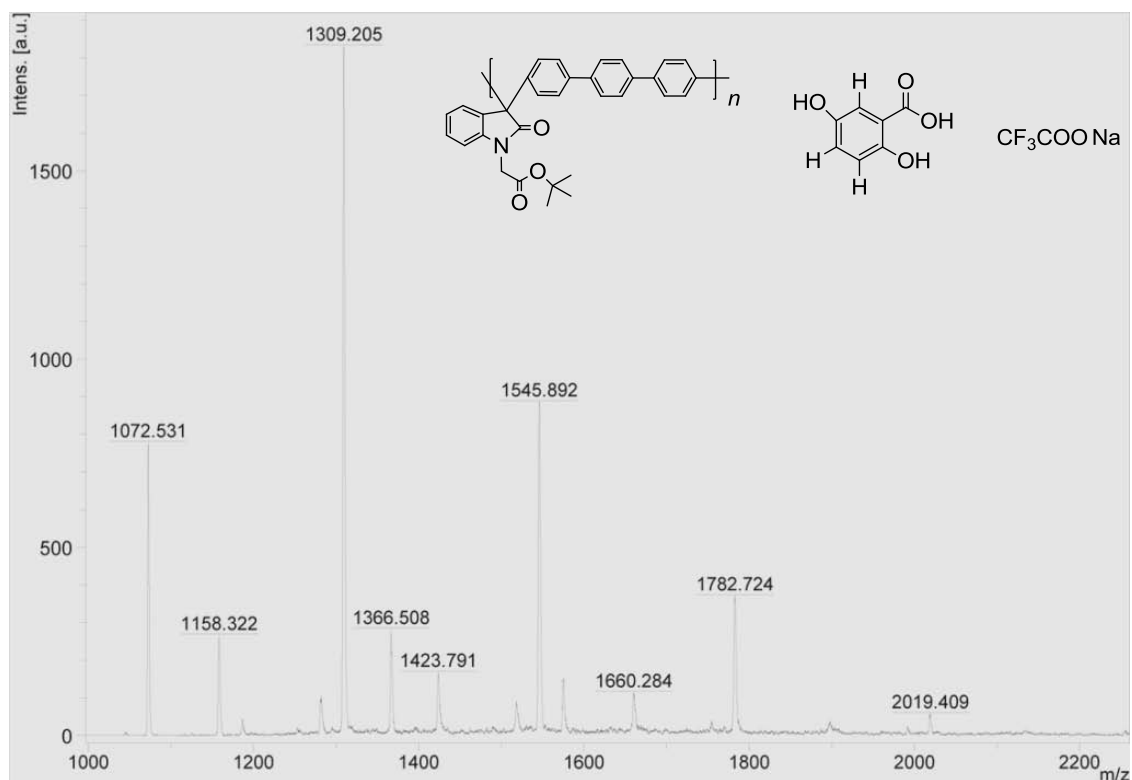


Figura 78. Espectro de masas de PAC501M (**1bt**) + DHB.

Los espectros son parecidos, pero los valores de las señales son diferentes.

El análisis de la fragmentación se puede hacer de dos maneras, una es considerar solamente la fragmentación del polímero, es decir, modelarlo por impacto electrónico. La otra manera es modelarlo por ionización química, donde se incluyen las matrices y la fragmentación del polímero [58].

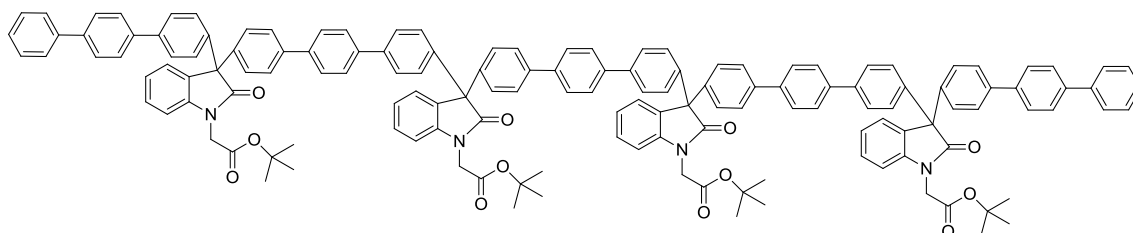
3.11.3.1 Modelaje por impacto electrónico.

En la tabla 12 se presentan los valores para los picos más representativos del sistema de 501M (**1bt**) y DHB (figura 78).

Tabla 12. Señales experimentales de desfragmentación de **1bt** en DHB.

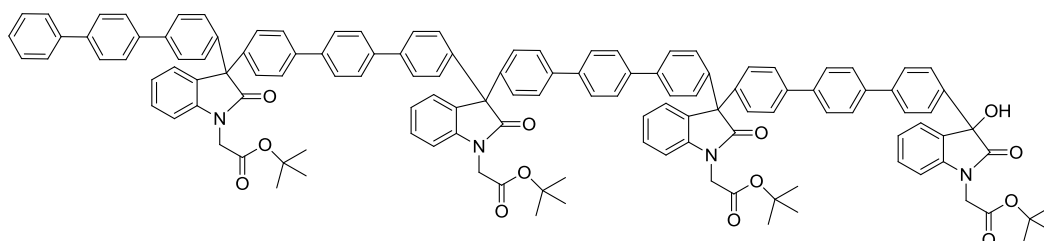
Pico	umas
1	1072.5
2	1309.2
3	1545.8
4	1782.5
5	2019.2

Las estructuras químicas esperadas para esta muestra deben ser polímero lineal, polímero con terminación OH y macrociclos.



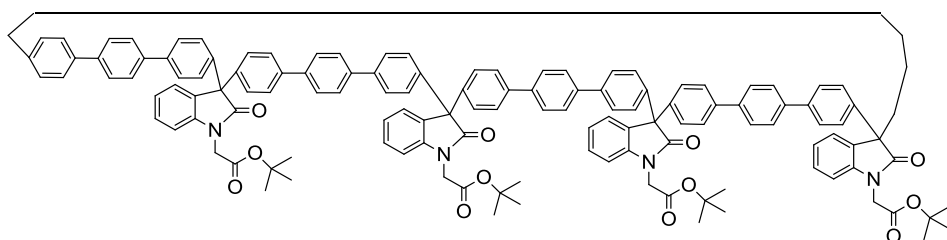
Exact Mass: 2122.91

Figura 79. Polímero lineal.



Exact Mass: 1910.81

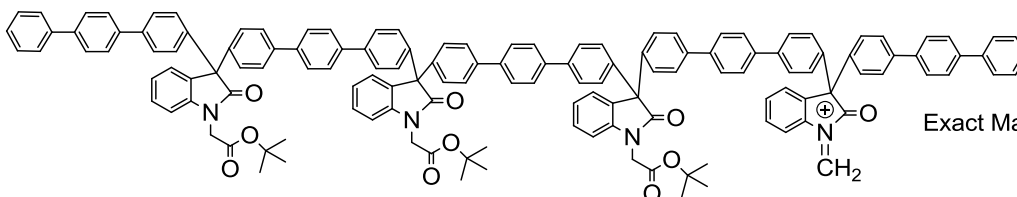
Figura 80. Polímero con terminación OH.



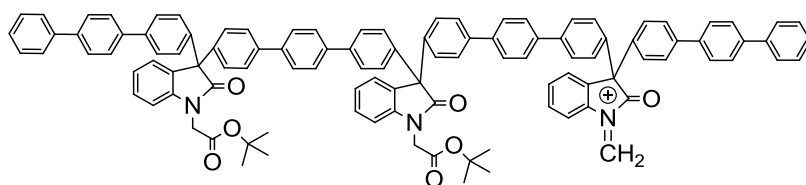
Exact Mass: 1893.80

Figura 81. Macrociclo del polímero 1bt.

Sin embargo, ninguno de los valores esperados de peso molecular se ajusta al pico 5.



Exact Mass: 2021.85



Exact Mass: 1548.65

Figura 82. Polímeros 1bt parcialmente fragmentados.

Posteriormente se notó que había una diferencia constante entre pico y pico $\Delta = 236.674$ umas (unidad de masa atómica). De esta manera, se pensó en otras estructuras que se acercaran al peso molecular del espectro:

Tabla 13. Fragmentaciones experimentales y teóricas de 1bt.

Pico	masa experimental, umas	masa teórica umas	diferencia umas
1	1072.5	1075.4	2.9
2	1309.2	nd	
3	1545.8	1548.6	2.7
4	1782.5	nd	
5	2019.2	2021.8	2.6

Aunque dichas estructuras tiene una diferencia menor a 3 umas, no explican todas las señales. Debe notarse que todas las estructuras propuestas son del tipo Aromático-Cetona-Aromático y son las que mejor ajuste tienen respecto a los datos experimentales. Las estructuras terminadas en OH o macrociclos tienen diferencias muy grandes con respecto a los valores experimentales. Por lo tanto se tiene que buscar otro modelo que explique todas las señales.

3.11.3.2 Modelaje por ionización química

En este modelo se incluye la presencia de las matrices y del cationizante (TFNa). Al considerar el peso de los polímeros más el peso de las matrices crudas, los valores teóricos difieren muchísimo de los valores experimentales. La solución se presenta cuando se considera que las matrices también se fragmentan.

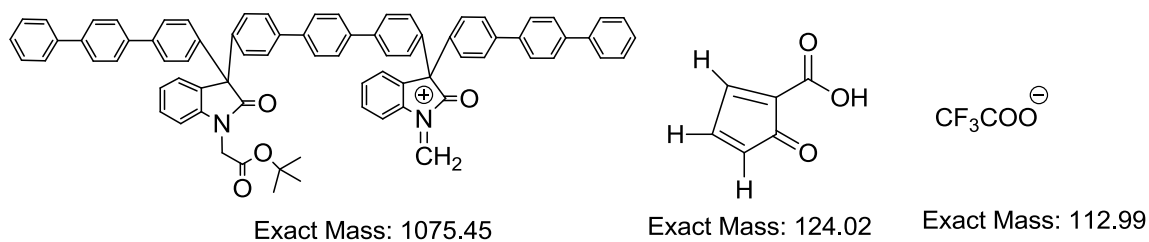


Figura 83. Polímero 1bt parcialmente fragmentado, matriz fragmentada y cationizante.

Además, el pico base no es el de mayor valor m/z , es el pico de menor valor y se sigue la progresión $M, M+1, M+2, M+3, M+4$, donde M es el valor del

polímero 1075.45 uma y los numerales son la diferencia entre picos, es decir $\Delta = 236.674$ uma (datos experimentales), mientras que $124.02+112.99 = 237.01$ uma (datos teóricos).

Tabla 14. M/Z experimental y teórico de **1bt**.

Pico	masa experimental umas	masa teórica umas	diferencia umas
1	1072.5	1075.4	2.9
2	1309.2	1312.4	3.2
3	1545.8	1549.4	3.6
4	1782.5	1786.4	3.9
5	2019.2	2023.4	4.2

De tal manera que se pueden generalizar los resultados como

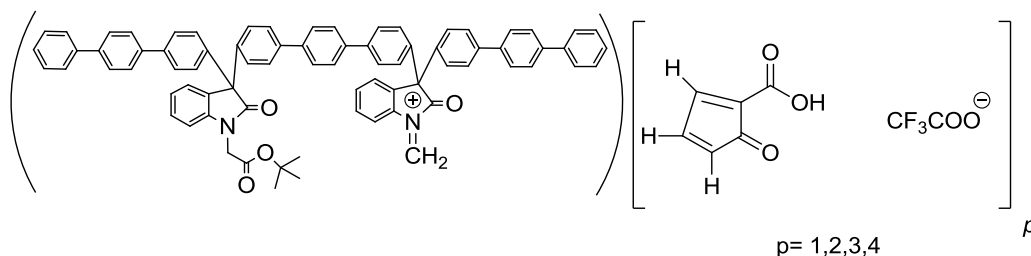


Figura 84. Fragmentación más probable de **1bt** con ácido dihidrobenzóico (DHB).

De la misma manera se puede analizar el sistema con dithranol.

Tabla 15. M/Z experimental y teórico de **1bt**.

Pico	masa experimental umas	masa teórica umas	diferencia umas
1	1070.4	1075.4	5.0
2	1306.4	1306.4	0.02
3	1543.0	1537.5	-5.5
4	1780.0	1768.5	-11.5
5	1989.6	2230.6	241.0

También se pueden generalizar las fragmentaciones de **1bt** con dithranol (figura 85). En resumen, el método de ionización química es el que mejor describe la desfragmentación del sistema **1bt** con matrices. Los mejores ajustes se dan en estructuras Aromático-Cetona-Aromático lineales con matrices fragmentadas parcialmente. Este método refuerza la idea del mecanismo de reacción, donde los

grupos Aromático-Cetona-Aromático son los predominantes en la mezcla de reacción.

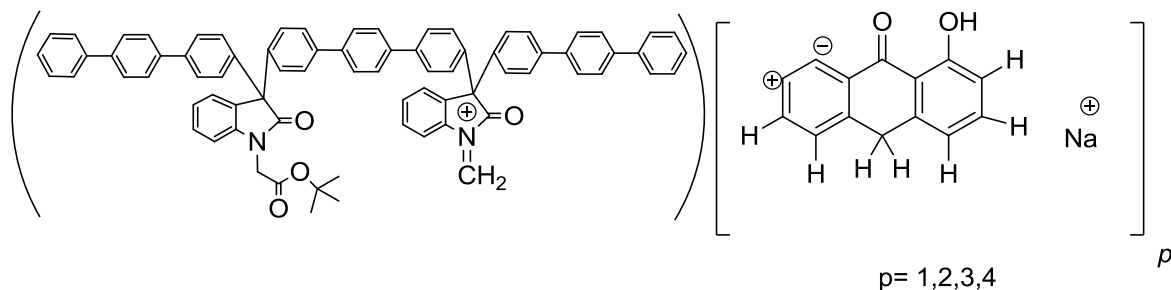


Figura 85. Fragmentación más probable de **1bt** con dithranol.

Se tenían 3 muestras de **1bt** a 30% de exceso, $t = 1$ h, 2 y 3 h. Se hicieron varios intentos por lograr que polímeros con mayor peso molecular “volaran”, esto es, caracterizar las muestras para 5, 7 y 7.5 horas. Se probaron varias matrices más y un par más de agentes cationizantes. Sin embargo no se consiguió ese objetivo.

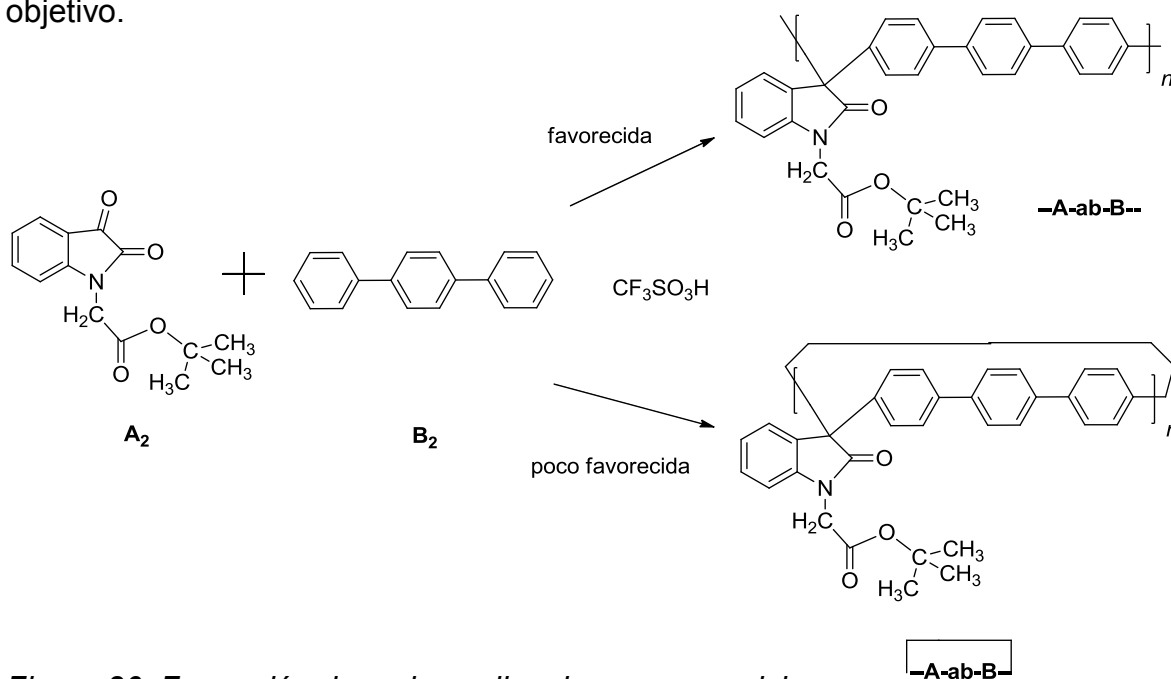


Figura 86. Formación de cadenas lineales vs macrociclos.

Se piensa que dado el carácter principalmente aromático de las cadenas poliméricas, estas transfieren la carga a lo largo de la cadena y no tienden a fragmentarse. Entre más grande es la cadena, más grande resulta hacer volar los fragmentos poliméricos. Lamentablemente no se obtuvieron resultados para mayores tiempos de reacción (5, 7 y 7.5 horas). Sin embargo se puede afirmar que para las muestras correspondientes a 1, 2 y 3 horas de **1bt**, se obtuvieron fragmentaciones que son derivadas de estructuras lineales (<90%).

Como puede verse en la figura 86, es más favorecida es la formación de cadenas lineales que la de macrociclos. Con estos resultados se soporta la hipótesis de que la polihidroalquilación catalizada por superácidos actúa selectivamente hacia la formación de estructuras lineales del tipo Aromático-Cetona-Aromático, con dicha característica favorece el incremento en el peso molecular de las cadenas.

3.12 Parte 2. Polímeros 1c-6a

3.12.1 Síntesis del polímero 1c

Se agregó isatina y fluoreno a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después se añadió TFA y TFSA. La reacción se coloreó al agregar el catalizador; pasó de translúcida a roja. No hubo aumento de temperatura al agregar el catalizador, la viscosidad de la reacción aumentó mucho hacia el final. Debe mencionarse que esta reacción solo puede obtenerse al agregar un exceso de isatina (30%). Si no se utiliza exceso estequiométrico o el exceso es menor a 30%, la reacción no procede; se desconocen las causas.

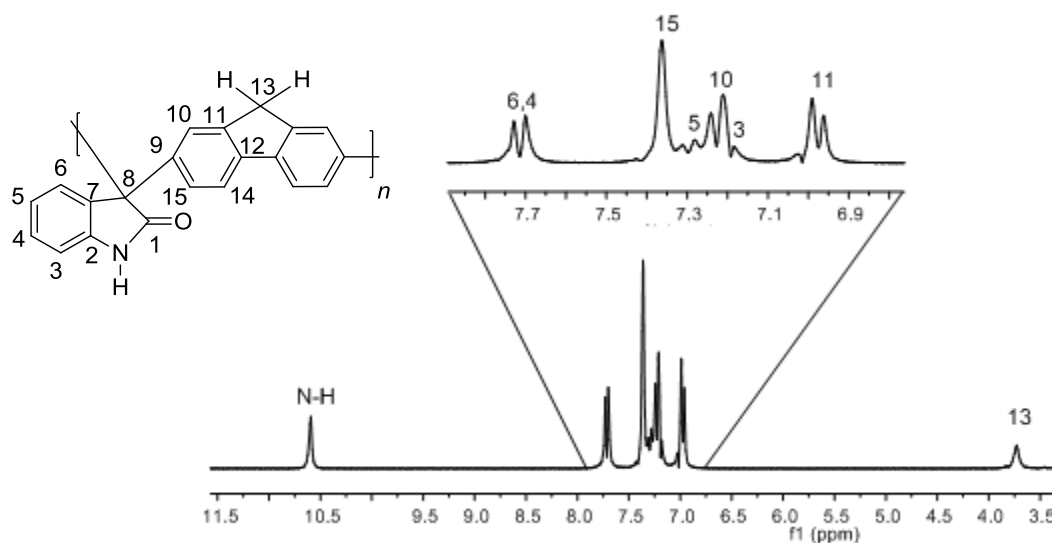


Figura 87. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1c** en DMSO-d_6 .

El espectro de RMN de ^1H del polímero **1c** mostró las señales correspondientes a los protones aromáticos, el protón de la amida y los protones (aunque en baja cantidad) del residuo del fluoreno. Como no se detectaron otros protones aromáticos o no se encontraron impurezas o defectos en la estructura química del polímero, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, únicamente con la sustitución en la posición *para* del fluoreno.

El espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1c** tiene las señales aromáticas del anillo de oxindole, un carbonilo 1 y el carbono que sostiene los protones del fluoreno 13, esto es, la configuración de un polímero lineal con sustitución en *para*.

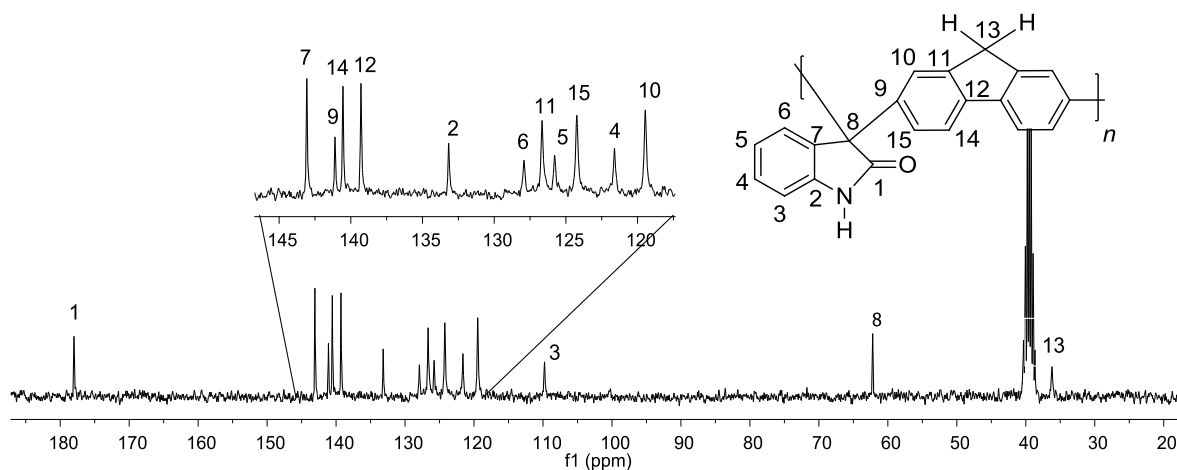


Figura 88. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1c** en DMSO-d_6 .

Los polímeros obtenidos de las reacciones entre isatina y fluoreno siempre habían sido rosas o color beige claro. Las películas formadas por dichos polímeros también eran coloridas y se opacaban con el paso del tiempo. Por lo que se pensó que estaba ocurriendo alguna reacción química en el estado sólido. Se planteó la hipótesis de que el residuo de fluoreno cambiaba a fluorenona (ver figura 89).

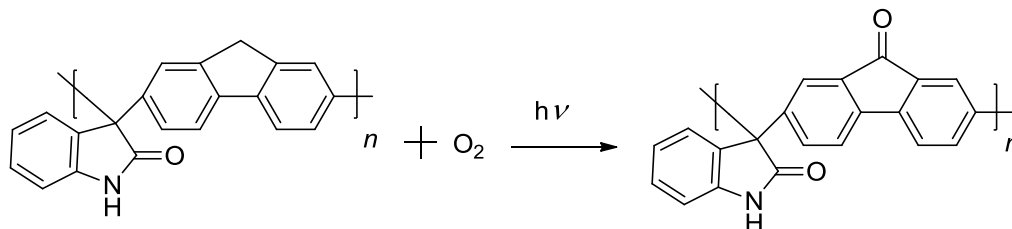


Figura 89. Formación de fluorenona a partir del polímero **1c**.

Se probó cubrir el polímero **1c** de la luz durante las etapas de síntesis, de purificación y de formación de película, para que durara más en forma de residuo de fluoreno antes de convertirse en residuo de fluorenona.

Se tomaron los espectros de IR y se comprobó que había mayor intensidad en la señal del carbonilo a 1710 cm^{-1} del polímero que se sospecha con fluorenona que con el polímero cubierto de la luz (figura 90).

En la figura 90, se muestra la superposición de los carbonilos del polímero **1c** con y sin fluorenona. El espectro con fluorenona tiene mayor intensidad en la señal del carbonilo a 1710 cm^{-1} , esto es la sumatoria del grupo amida del oxindole

y del residuo de fluorenona. La señal de estiramiento del enlace N-H en 3376 cm^{-1} y el resto de las señales están en los lugares reportados en tablas.

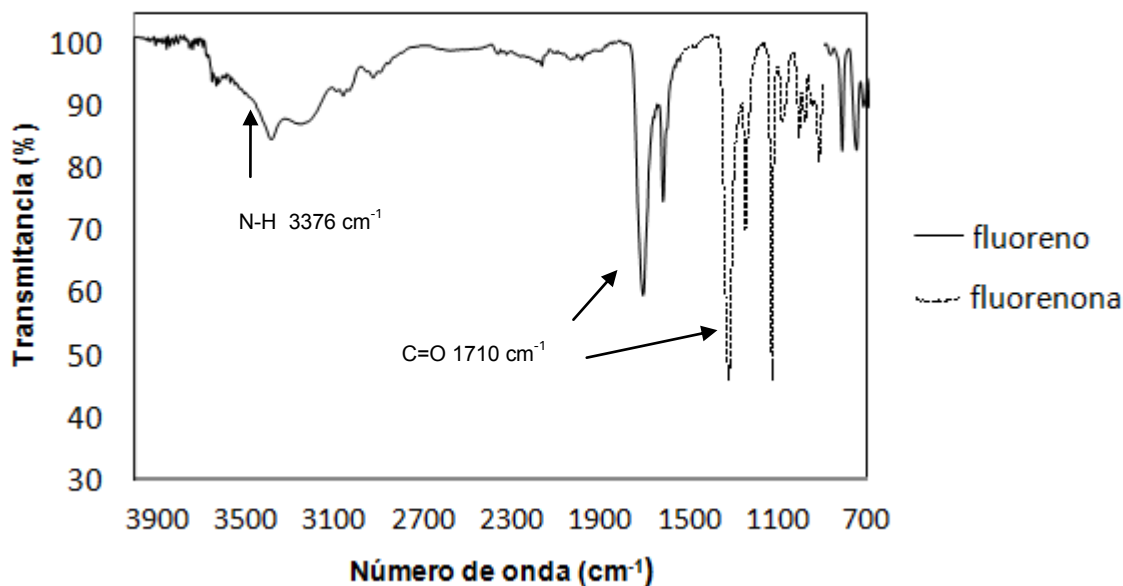


Figura 90. Superposición de los carbonilos del polímero **1c** con y sin fluorenona.

Si los resultados son correctos, se espera que una película de **1c** “solo fluoreno” sea menos permeable que una película de **1c** “con fluorenona”. Los resultados de permeación de gases con el polímero que se sospecha tiene fluorenona y la película protegidos de la luz están en proceso (en la Universidad Iberoamericana). Dependiendo de dichos resultados, se prepararían películas específicamente con fluorenona para hacerlas más permeables. Con los resultados de RMN e IR, se puede afirmar que se obtuvo el producto esperado. Se obtuvieron 0.75 g de polímero blanco, rendimiento de 98%, $\eta = 1.19\text{ dL/g}$.

3.12.2 Síntesis del polímero **1d**

Se agregó isatina y 9,9'-dimetilfluoreno a un matraz Erlenmeyer. Debe mencionarse que el dimetilfluoreno fue recibido de la Universidad de Wuppertal, el cual fue purificado por columna cromatográfica. Se sabe que entre menor sea la presencia de impurezas mejor será la policondensación.

Se agregó CH_2Cl_2 y TFA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción adquirió un tono rojo traslúcido. Se agregó el TFSA y la reacción adquirió un tono rojo intenso y después rojo vino. Después de 2 horas, se vertió la reacción en 50

mL de metanol. Se lavó el polímero en metano caliente durante 1 día. Se filtró y secó el producto.

El espectro de IR del polímero **1d** mostró las vibraciones de los grupos funcionales de: 3392 cm^{-1} elongación de N-H de amida, 3227 cm^{-1} y 1614 cm^{-1} carbonos aromáticos C-H, 2959 cm^{-1} y 1496 cm^{-1} carbonos alifáticos C-H, elongación del carbonilo C=O en 1710 cm^{-1} .

Para confirmar la asignación de IR, se caracterizó el polímero mediante RMN. El espectro de RMN de ^1H del polímero **1d** mostró las señales de los protones aromáticos, el protón de la amida y los protones de metilos del dimetil fluoreno. La asignación de señales sugiere una estructura con sustitución *para* en el residuo del dimetilfluoreno.

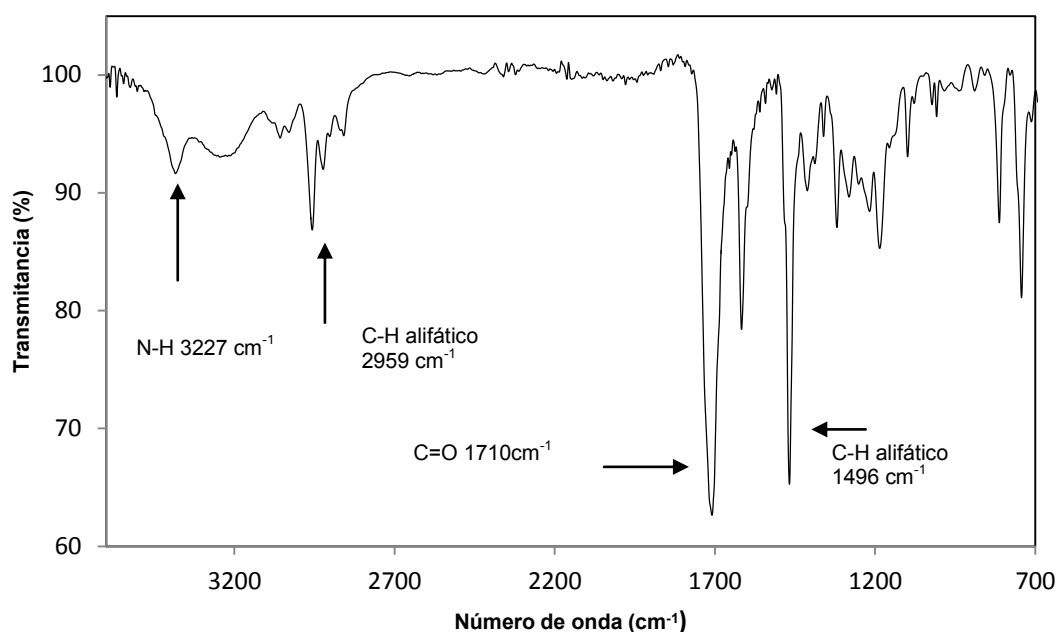


Figura 91. Espectro de IR FT del polímero **1d**.

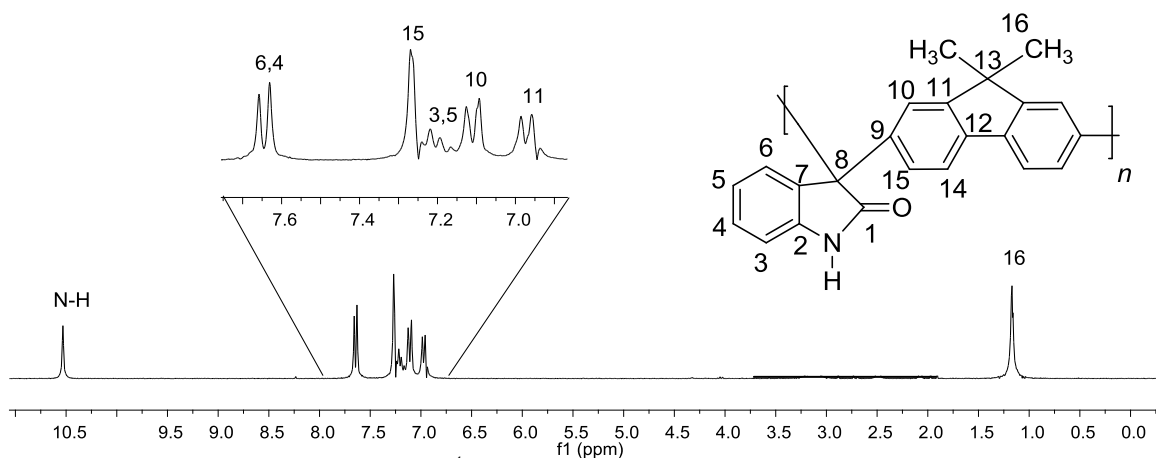


Figura 92. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1d** en $\text{DMSO-}d_6$.

El espectro de RMN de ^{13}C está dividido en varias secciones, de izquierda a derecha, se encuentra el carbonilo de la amida, la región de carbonos aromáticos, tanto de aromáticos protonados como cuaternarios aromáticos y a la derecha del espectro la sección de los carbonos cuaternarios alifáticos.

Con la interpretación de los espectros de IR y RMN, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal con sustitución *para* en el residuo de dimetilfluoreno. Se obtuvieron 0.6 g, rendimiento de 98.9%, $\eta = 2.04$ dL/g.

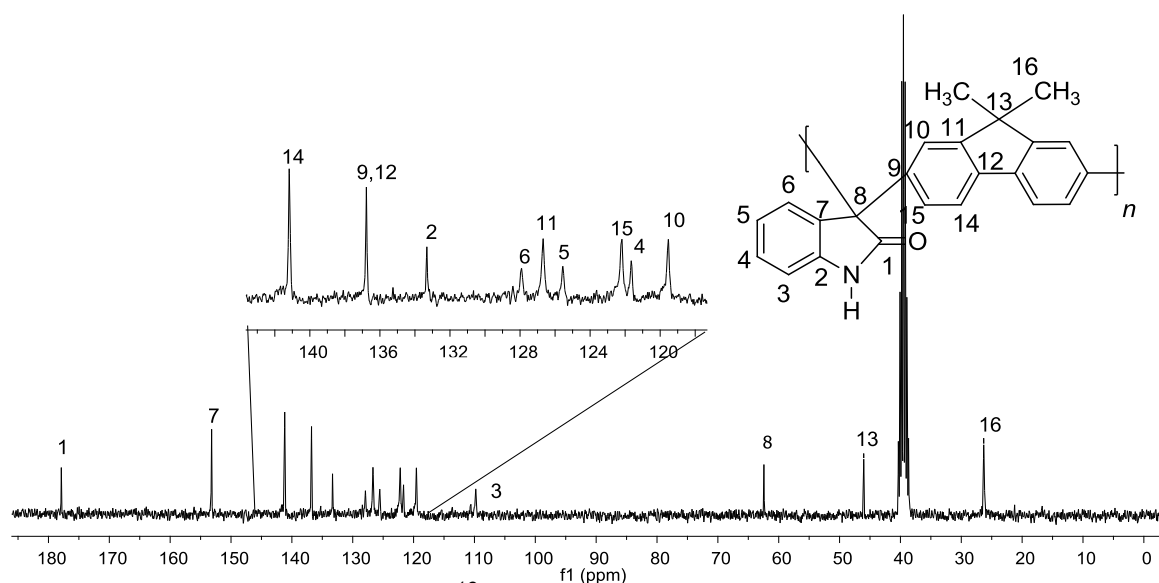


Figura 93. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1d** en $\text{DMSO-}d_6$.

3.12.3 Síntesis del polímero **1e**

Para comparar la reactividad de monómeros con el mismo número de átomos pero diferente estereoquímica se hicieron las reacciones usando *meta* y *para*-terfenilo. Se pensó un polímero con geometría irregular en el estado sólido (similar al fluoreno) y en forma de película incrementaría su permeabilidad de gases. Por lo tanto, se debería probar el *meta*-terfenilo en forma de películas delgadas. Se agregó isatina *meta* terfenilo, diclorometano, TFA y TFSA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Esta reacción alcanzaba rápidamente la viscosidad máxima a los 5 minutos, por lo que se buscaron las condiciones donde se pudiera manejar más fácilmente el producto.

Sin embargo, los polímeros obtenidos siempre resultaban entrecruzados en algún grado. Se sospechó de entrecruzamiento físico, pero fue descartado, por que se utilizaron varios disolventes orgánicos (clorados, THF, DMSO, ácidos monopróticos) y mezclas de disolventes (fenol : tolueno, TFA: CH_2Cl_2) y en todos los casos había polímero que no se solubilizaba completamente.

El espectro de IR del polímero **1e** mostró la elongación del N-H de la amida 3385 cm^{-1} , los C-H aromáticos, tanto en 3033 cm^{-1} como en 1471 cm^{-1} , en 1616 cm^{-1} la elongación C=C y finalmente, la señal del carbonilo en 1717 cm^{-1} .

A pesar de que el espectro de IR está bien definido y las señales principales asignadas, el polímero está parcialmente entrecruzado. Esto no es de sorprender dado que el *meta*-terfenilo es un monómero con la capacidad inherente de reaccionar tanto en posición *para* como en posición *orto* (ver la figura 95).

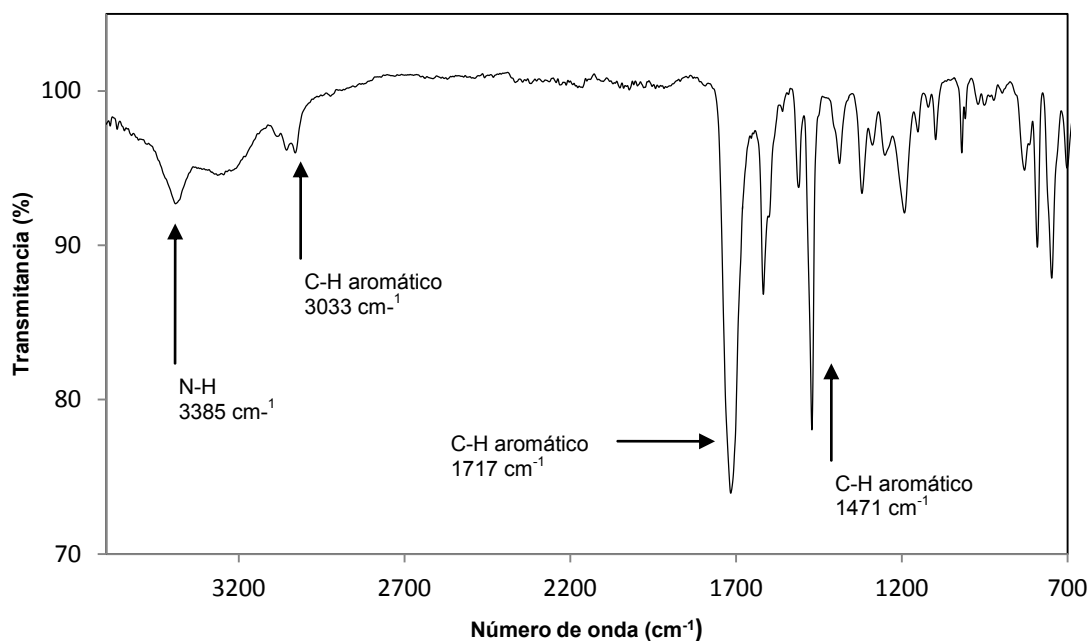


Figura 94. Espectro de IR FT del polímero **1e**.

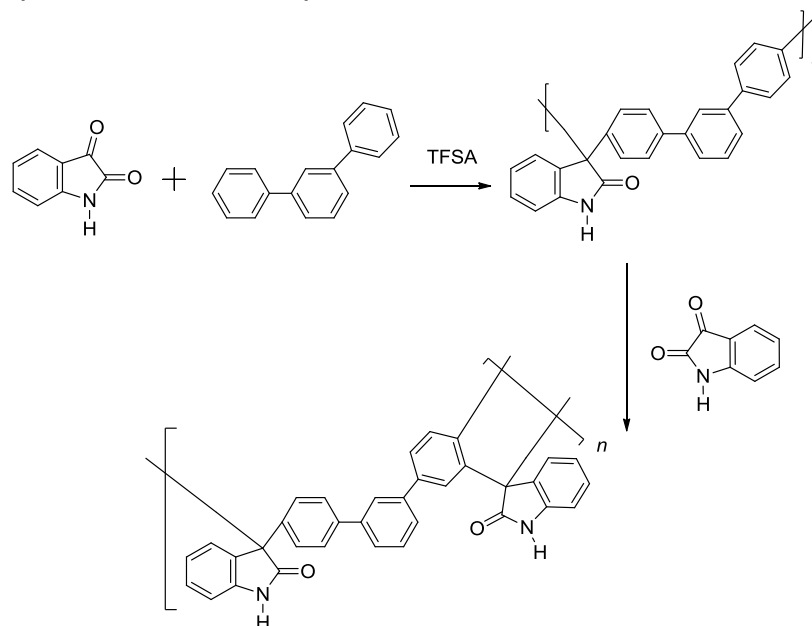


Figura 95. Polimerización no controlada del *meta*-terfenilo.

De esta manera, se puede afirmar que el *meta* terfenilo es más reactivo que él *para* terfenilo, ya que en las mismas condiciones de reacción, el *meta* terfenilo reacciona más rápido que él *para* terfenilo. Se obtuvieron 0.33 g, rendimiento de 72.5%, de polímero parcialmente entrecruzado. No se pudieron elaborar películas.

3.12.4 Síntesis del polímero **1f**

La síntesis de **1f** fue por encargo de la Universidad Iberoamericana, dicha estructura era de interés por sus propiedades prometedoras en membranas de separación de gases. El polímero **1f** tendría en su parte aromática un volumen considerable y en la parte de la amina se podrían introducir grupos silano, todo con la intención de crear una película que tuviera alta permeabilidad y selectividad.

Se agregó isatina, binaftol, diclorometano y TFA en un matraz Erlenmeyer de 10 mL, la reacción era transparente. Después de agregar el TFSA, la reacción se coloró roja. No hubo aumento de temperatura ni expulsión de gases. Se terminó la reacción en metanol. Se purificó el polímero y se caracterizó.

El espectro de IR estaba bien definido, mostró las señales de los grupos funcionales, en 3393 cm^{-1} se tiene la elongación de la amina N-H, adicionalmente la señal de 1155 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-N.

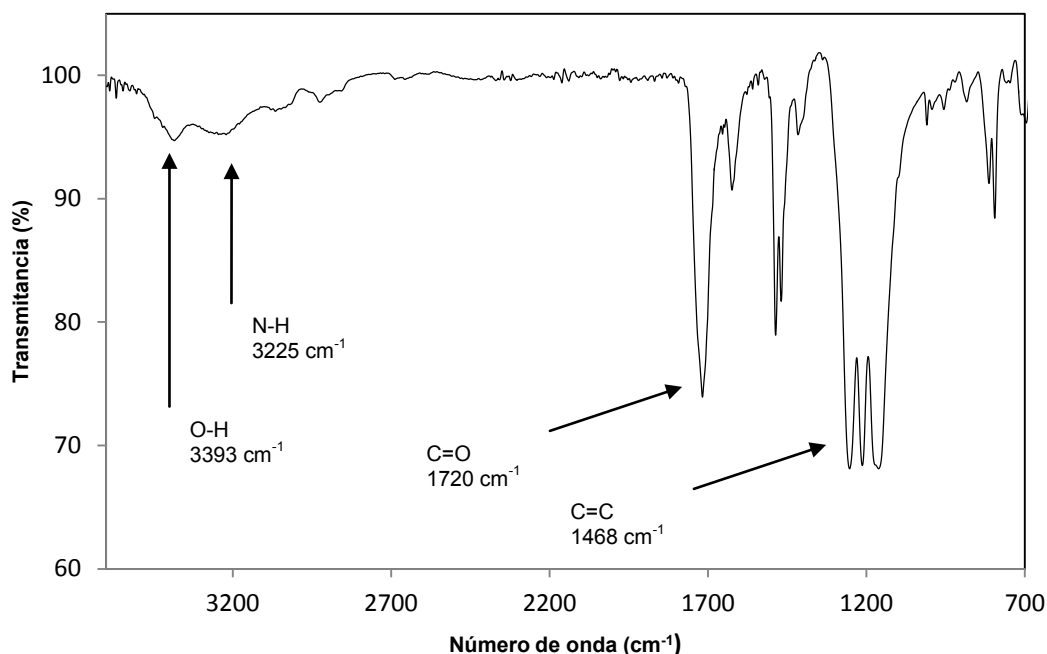


Figura 96. Espectro de IR FT del polímero **1f**.

A pesar de que el polímero tiene 2 alcoholes, estos están separados y no pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, por lo que no se observa esa característica señal ancha en 3245 cm^{-1} , la otra señal relacionada con alcoholes

fenólicos está en 1210 cm^{-1} . El carbonilo de la amida está en 1720 cm^{-1} , mientras que las señales de 1468 y 1258 cm^{-1} corresponden al estiramiento de carbonos aromáticos. La solubilidad de **1f** era mala, solo era soluble en NMP, por lo que no fue posible adquirir los espectros de RMN, sin embargo si era capaz de reaccionar disuelto en tetracloroetano simétrico (ver síntesis del polímero **1fx**). Se obtuvieron 0.86 g , rendimiento de 95.5% , $\eta = 1.38\text{ dL/g}$

3.12.5 Síntesis del polímero **1g**

Se agregó isatina, carbazol, diclorometano y TFA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL . La mezcla de reacción era de color roja, con comportamiento ligeramente exotérmico al agregar el TFA. Si se agregaba TFSA la reacción era altamente exotérmica y se proyectaba fuera del matraz. Usando solamente TFA como catalizador, se enfrió la reacción y se dejó agitando un par de horas. Se precipitó y no se obtuvo polímero **1g**. Se piensa que el carbazol protonado es un monómero menos nucleofílico, de tal forma que no puede reaccionar con la isatina.

3.12.6 Síntesis del polímero **1h**

Se agregó isatina, N-metilcarbazol y TFA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL . La mezcla de reacción cambió de transparente a roja cuando se agregó el TFA. De manera idéntica a **1g**, si se agregaba TFSA la reacción se proyectaba fuera del matraz y era exotérmica, por lo que se usó TFA como catalizador.

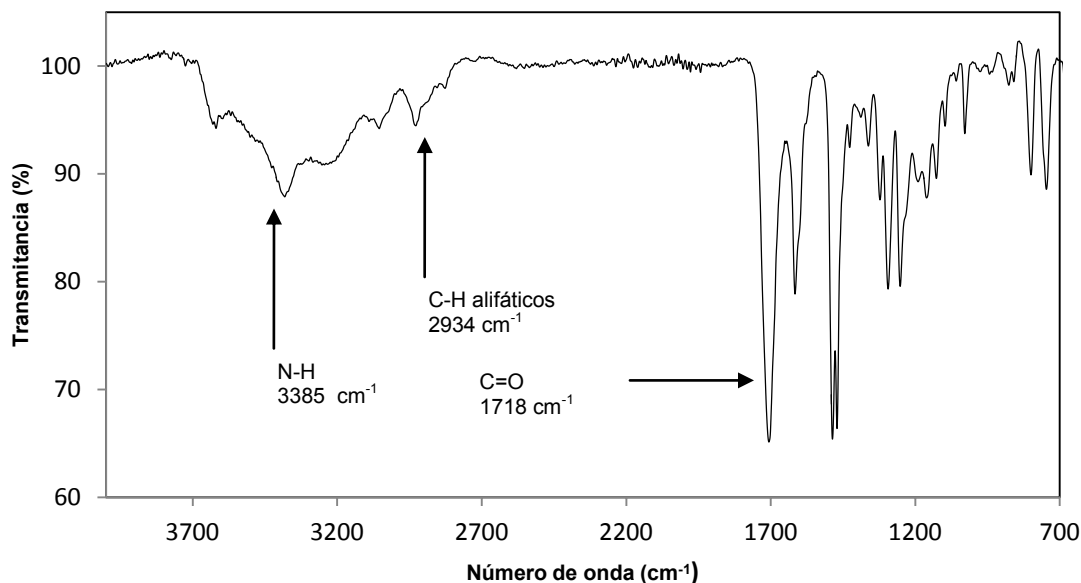


Figura 97. Espectro de IR FT del polímero **1h**.

Después de un par de horas de agitación, se obtuvieron oligómeros y se preparó una muestra para caracterizar mediante IR. En el espectro de IR del polímero **1h** se encontraron las señales de los grupos funcionales en: 3631 cm^{-1} elongación OH, 3391 cm^{-1} elongación N-H de la amida, 3072 cm^{-1} C-H aromáticos, 2934 cm^{-1} C-H alifático, 1718 cm^{-1} carbonilo, 1613 y 1488 cm^{-1} C=C aromáticos, 1469 cm^{-1} C-H alifático.

Se encontró una estructura regular, aunque se sospecha que los oligómeros estaban complejados con metanol. Si hubiera una molécula pequeña embebida en la matriz polimérica en un TGA se vería una pérdida de peso antes de 100°C (si fuera agua).

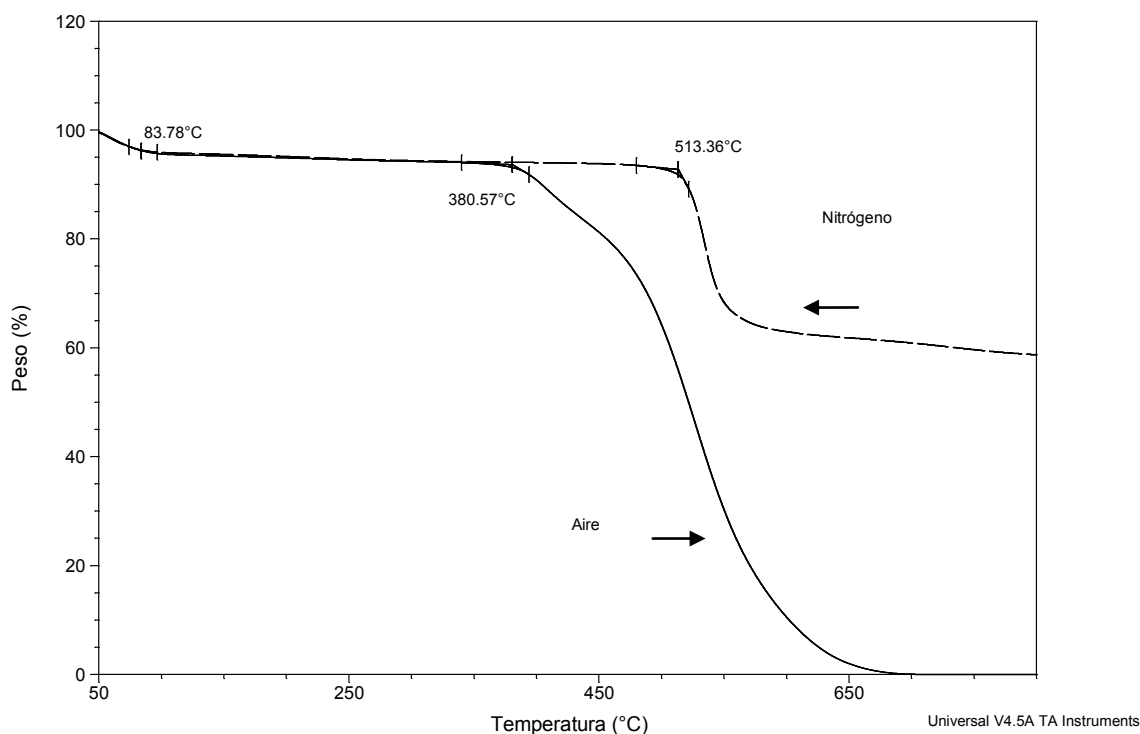


Figura 98. TGA del polímero **1h**.

Efectivamente en el TGA a 84°C se tiene un escalón de pérdida de peso, por lo tanto, se tiene un metanol atrapado en el polímero, por lo que la estructura química debe ser:

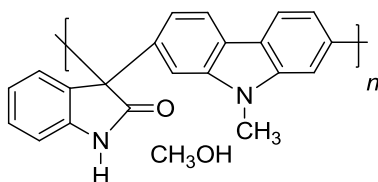


Figura 99. Estructura química propuesta del polímero **1h**.

Como la viscosidad inherente fue baja $\eta = 0.16$ dL/g, probablemente se trate de polímero lineal con bajo peso molecular. La solubilidad del polímero fue muy pobre, solo fue soluble en NMP calentándolo. No se solubilizó en disolventes deuterados para obtener RMNs. Se obtuvieron 0.36 g, rendimiento de 98.7%.

3.12.7 Síntesis del polímero **1i**

Se agregó isatina, etilcarbazol, diclorometano y ácido trifluoroacético a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La mezcla de reacción era de color roja. De manera similar al carbazol y metilcarbazol, si se agregaba TFSA, la reacción se proyectaba. De esta manera se optó por utilizar solamente TFA como catalizador, esta reacción es el único ejemplo de polihidroalquilación donde se obtiene polímero utilizando únicamente TFA como catalizador. Se obtuvo polímero blanco, se purificó y caracterizó.

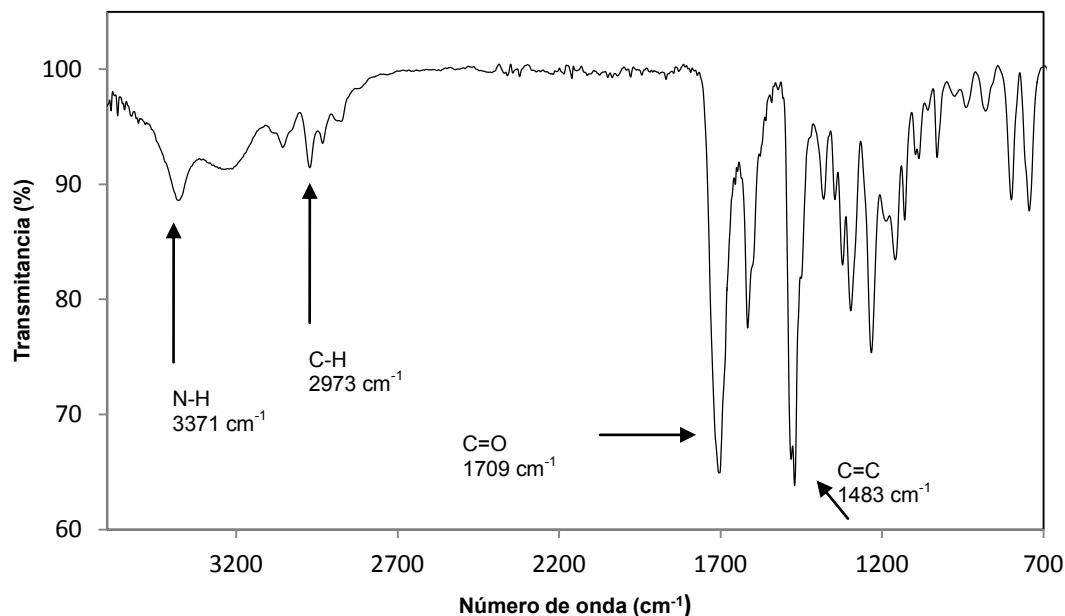


Figura 100. Espectro de IR del polímero **1i**.

El espectro de IR del polímero **1i** reveló las señales de los siguientes grupos funcionales: N-H de la amida a 3371 cm^{-1} , elongación C-H de aromáticos en 3048 cm^{-1} , elongación C-H de alifáticos en 2973 cm^{-1} , a 1709 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, a 1618 y 1483 cm^{-1} vibraciones de C=C aromáticos, a 1472 cm^{-1} vibraciones C-H alifático.

El espectro de RMN de ^1H no está bien definido. Sin embargo el espectro de RMN de ^{13}C mostró las señales esperadas para los carbonos del polímero **1i**

sustituido en posición *para*. Se asignaron el carbono del carbonilo, los carbonos aromáticos, los carbonos del etilo 12, 13 y el carbono cuaternario 8. Con el análisis espectroscópico completo, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, regioselectivo.

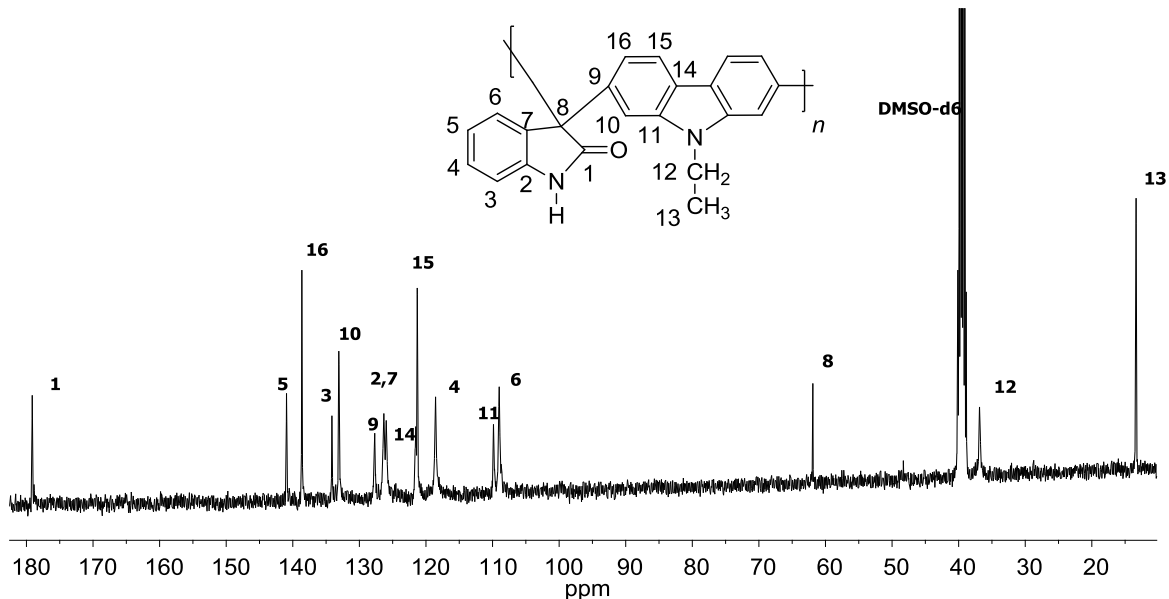


Figura 101. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1i** en DMSO- d_6 .

Se obtuvieron 0.51 g, rendimiento de 98.9%, $\eta = 1.85$ dL/g. En resumen, de las serie de monómeros derivados de carbazol, solo se pudo sintetizar el polímero con etil carbazol. Se intentaron varias condiciones de reacción para obtener polímeros con metil carbazol y con carbazol; sin embargo, no se obtuvieron polímeros (figura 102).

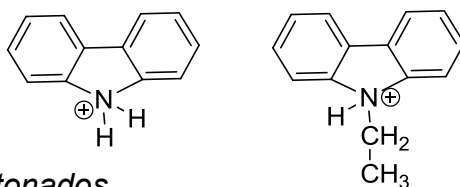


Figura 102. Carbazoles protonados.

Una posible explicación de dichos fracasos sintéticos sería que las aminas protonadas de carbazol hacen que el monómero aromático se vuelva menos nucleofílico, sólo con etilcarbazol se compensa la carga positiva y hay reacción.

3.12.8 Síntesis del polímero **1n**

Se agregaron isatina, 1,2,8,9-tetrafluoroterfenilo, diclorometano y TFSA. La mezcla de reacción se coloreó negra y no aumentó la viscosidad. Se intentaron

diferentes disolventes, diferentes mezclas de catalizadores y largos tiempos de reacción, pero en ningún caso se obtuvo polímero. La explicación sería que el monómero **n**, tiene 4 fluors que son grupos electroattractores. Ellos influyen en la reactividad total del monómero, haciéndolo menos nucleofílico, y por lo tanto no hay reacción.

3.12.9 Síntesis del polímero **2a**

Se estudió la 1-metilisatina (**2**) para comparar su reactividad contra la de la isatina (**1**). Se agregaron 1-metilisatina, fluoreno, diclorometano, TFA y TFSA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La mezcla de reacción era de color rojo y aumentó lentamente de viscosidad. Después de 5 horas con agitación, la reacción alcanzó el máximo de viscosidad y fue terminada con 100 mL de metanol. Se filtró, secó, pesó y caracterizó el polímero.

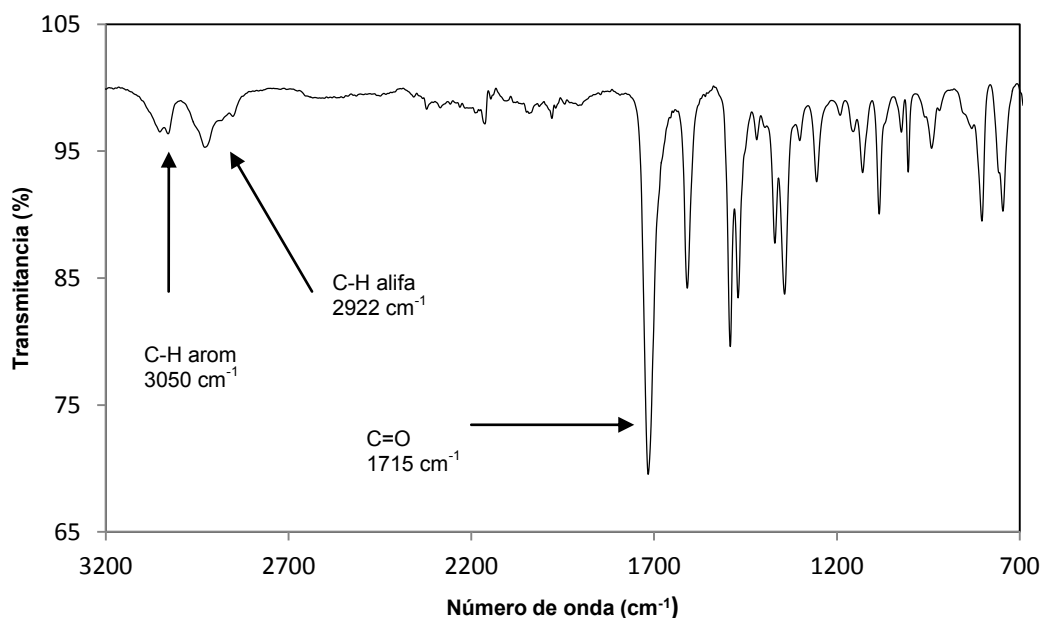


Figura 103. Espectro de IR FT del polímero **2a**.

El espectro de IR del polímero **2a** mostró las señales debidas a los grupos funcionales: en 3050 cm⁻¹ elongación C-H aromáticos; en 2922 cm⁻¹ elongación C-H alifáticos, en 1715 cm⁻¹ elongación C=O de carbonilo, a 1608 y 1494 cm⁻¹ estiramiento C=C aromáticos, a 1469 cm⁻¹ elongación C-H de alifáticos.

El espectro de RMN de ¹H del polímero **2a** está bien definido, se asignaron los protones del metilo de la metil isatina **13**, se resolvieron bastante bien las señales aromáticas del anillo de oxindole (ó residuo de 1-metilisatina) **3** a **6**, las señales del residuo de bifenilo **10** y **11** están separadas del anillo de oxindole.

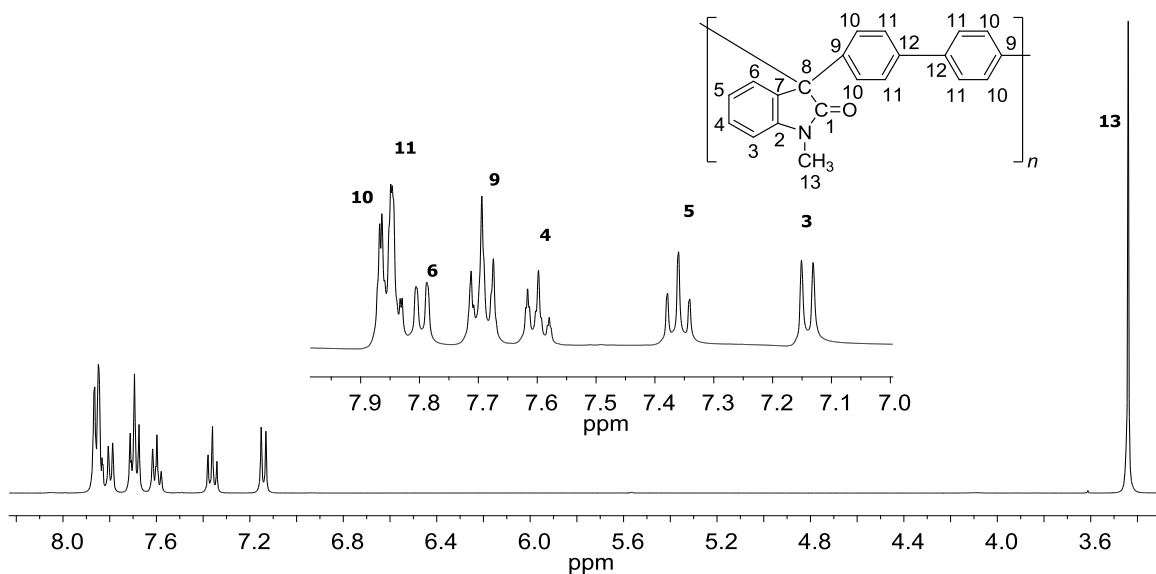


Figura 104. Espectro de RMN de ^1H del polímero **2a** en CDCl_3 .

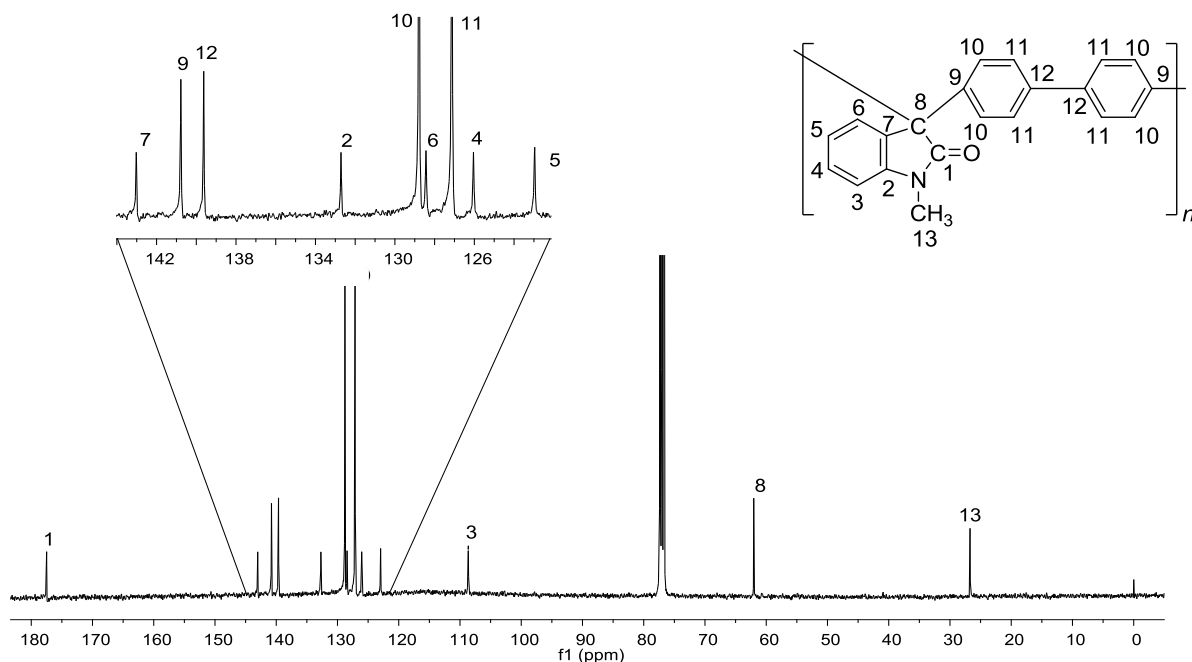


Figura 105. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2a** en CDCl_3 .

Dado que la asignación de las señales era evidente, se escogió este sistema para estudios cinéticos mediante RMN de ^1H . Por su parte, el espectro de RMN de ^{13}C mostró las señales esperadas para un polímero lineal con sustitución en *para* en el residuo de bifenilo. En regiones bien definidas, se asignaron el carbono del carbonilo 1, los carbonos de metilos 13, el carbono cuaternario 8 y las señales de los carbonos aromáticos, tanto terciarios como cuaternarios. Con los espectros de IR y de RMN, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, sin

defectos y regioselectivo. Se obtuvieron 0.85 g, rendimiento de 95.2%, $\eta = 3.25$ dL/g.

Se encontró que la isatina reacciona más rápido que la 1-metilisatina (4 horas vs 5 horas), aunque la primera gasta mucho más catalizador que la última (200% más).

Los siguientes 3 sistemas (2c, 3c, 4c) tienen en común el fluoreno (c). De este monómero se sabía que presentaba buenas propiedades de permeabilidad, por lo que dichos materiales eran atractivos para uso como membranas de separación de gases. También se sabía que la selectividad de gases estaba controlada por el grupo N-H. Si se cambiaba el grupo N-H por N-CH₃ debería cambiar la selectividad de gases. Para comprobar dicha hipótesis se planeó la síntesis de 2c, 3c y 4c.

3.12.10 Síntesis del polímero 2c

Se colocaron 1-metilisatina, fluoreno, CH₂Cl₂, TFA y TFSA en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La mezcla de reacción era de color roja después de que se agregó el TFSA, el medio era homogéneo. Se agitó la reacción durante 24 horas. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con extracción de metanol caliente. Se filtró, y caracterizó el polímero. Se prepararon membranas y se enviaron a la Universidad Iberoamericana para su caracterización mediante permeación de gases.

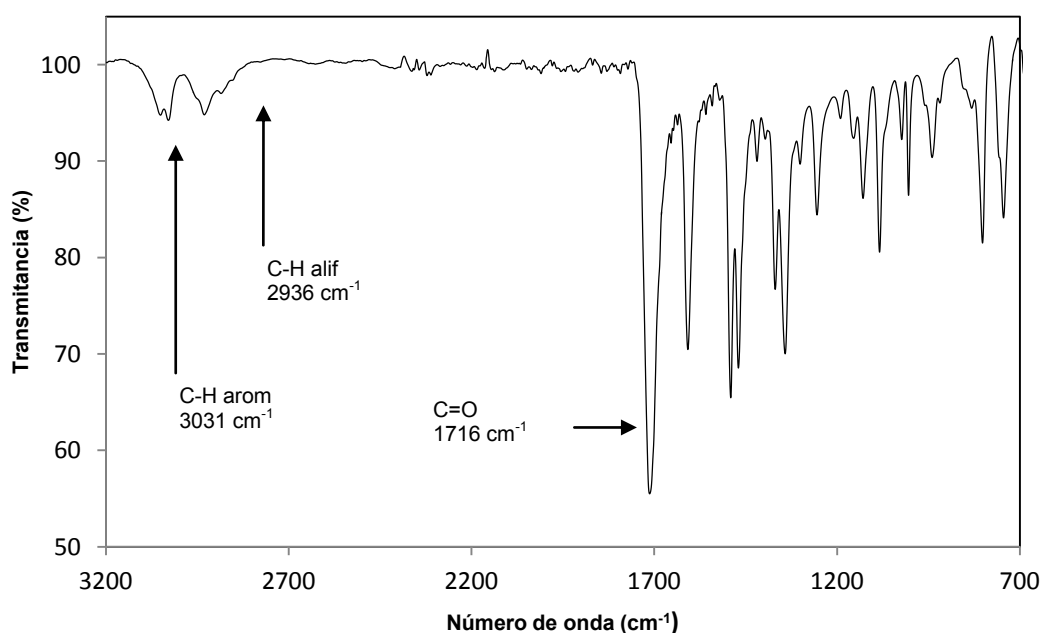


Figura 106. Espectro de IR FT del polímero 2c.

El espectro de IR del polímero **2c** mostró las siguientes señales: en 3031 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 2936 cm^{-1} la elongación C-H de alifáticos, en 1716 cm^{-1} la elongación C=O de carbonilo, a 1610 y 1492 cm^{-1} la torsión C=C de aromáticos y en 1471 cm^{-1} la torsión C-H de alifáticos.

El espectro de RMN de ^1H mostró las señales de los protones del anillo del oxindole, como del residuo de fluoreno. También están los protones de metilos 16 y metilenos 13. Como no se encontraron señales adicionales, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, sin defectos, con sustitución en la posición *para*.

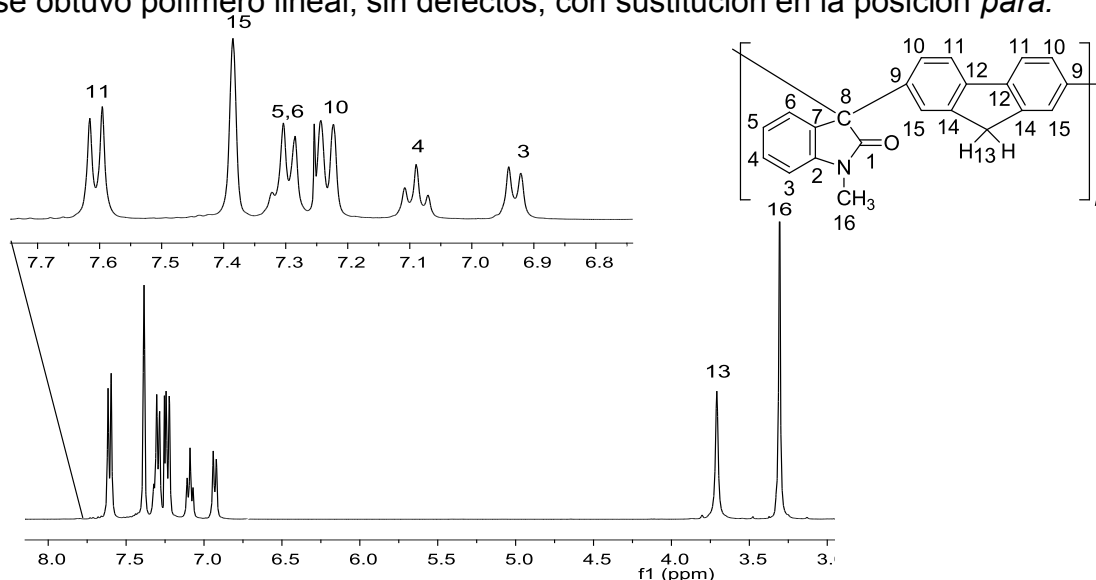


Figura 107. Espectro de RMN de ^1H del polímero **2c** en CDCl_3 .

Al espectro de RMN de ^{13}C se le asignaron las señales de los carbonos aromáticos, tanto del residuo del oxindole y del fluoreno, como el carbono del carbonilo, los metilos y los metilenos

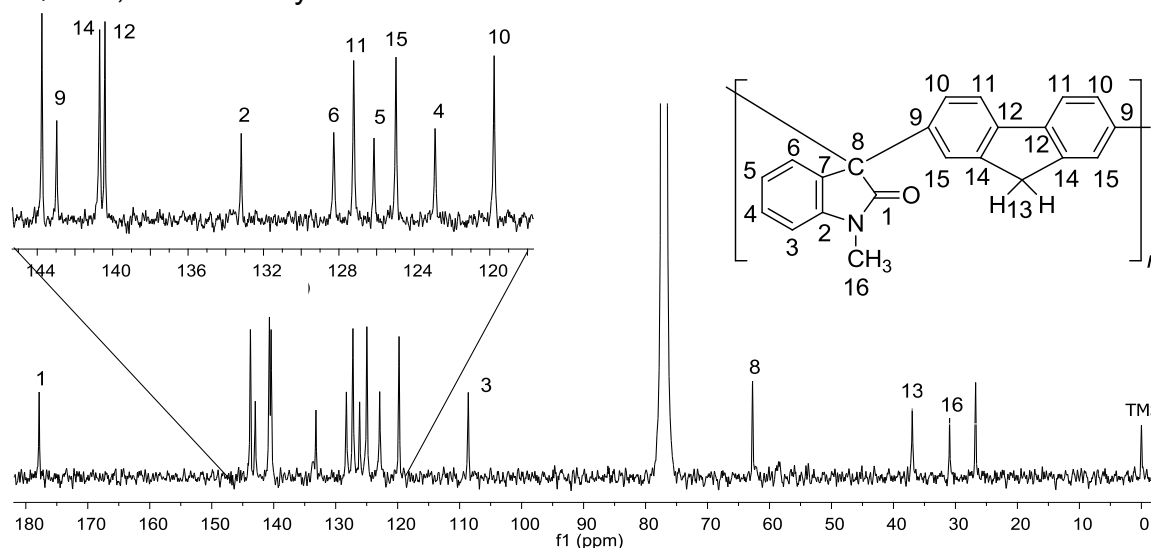


Figura 108. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **2c** en CDCl_3 .

Al igual que en la interpretación del espectro de RMN de ^1H , se encontró una estructura lineal, sin defectos, por lo tanto, se puede afirmar que el polímero está sustituido en posición *para*, es decir, es regioselectivo. Se obtuvieron 0.79 g, rendimiento de 95.5%, $\eta = 1.17$ dL/g.

Utilizar análogos de la isatina era de interés sintético, en especial, al comparar su reactividad frente a un mismo monómero (en este caso c).

3.12.11 Síntesis del polímero 3c

Se agregaron 5-metilisatina, fluoreno, diclorometano, TFA a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La mezcla de reacción era de color rojo traslúcido. Se agregó TFSA y la mezcla de reacción adquirió un tono rojo oscuro. La viscosidad aumentó rápidamente, de tal manera que la reacción solo duró 20 minutos. Se terminó la reacción en 50 mL de metanol. Se purificó el polímero y se caracterizó.

El espectro de IR del polímero **3c** mostró las siguientes señales: en 3391 cm^{-1} la elongación N-H de la amida, en 3023 cm^{-1} elongación C-H de aromáticos, en 2924 cm^{-1} elongación C-H de alifáticos, a 1708 cm^{-1} elongación C=O del carbonilo, a 1622 y 1491 cm^{-1} torsión C=C de aromáticos, a 1468 cm^{-1} torsión C-H de alifáticos.

Este polímero tenía buena solubilidad (soluble en DMSO y DMAA), de tal manera que pudo caracterizarse por RMN. El espectro de RMN de ^1H de **3c** mostró las señales esperadas de un polímero sustituido en la posición *para* en el residuo de fluoreno.

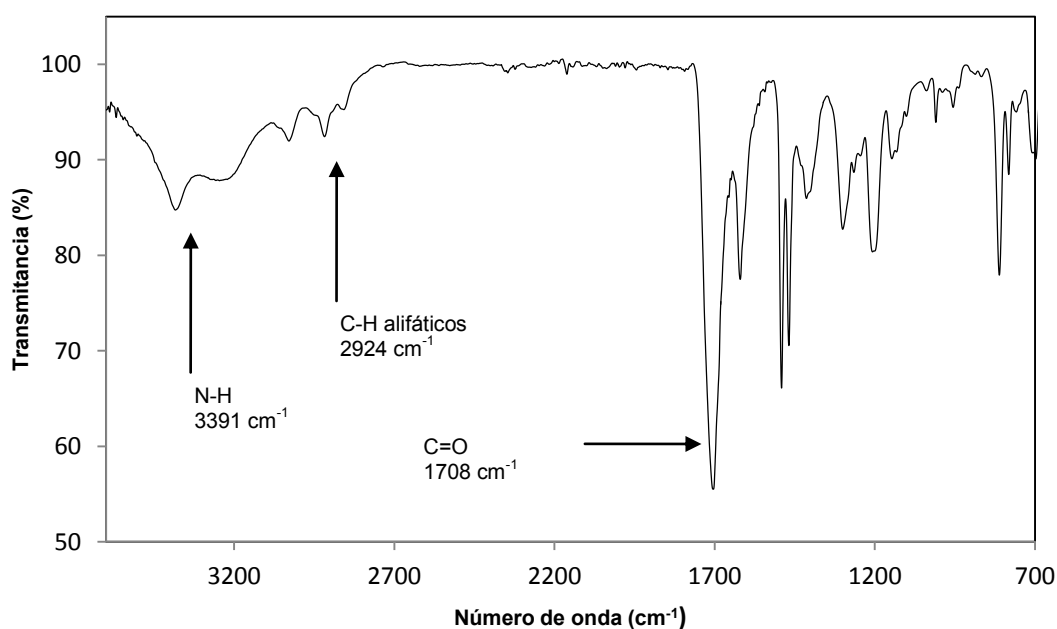


Figura 109. Espectro de IR FT del polímero **3c**.

En 10.5 ppm está el protón de la amida, en la región de los protones aromáticos (6.8 a 7.8 ppm), se observan los protones del residuo de oxindole y del fluoreno. En la región de los protones alifáticos se encontraron las señales de los protones de metilenos del fluoreno y los protones de metilo del anillo de isatina.

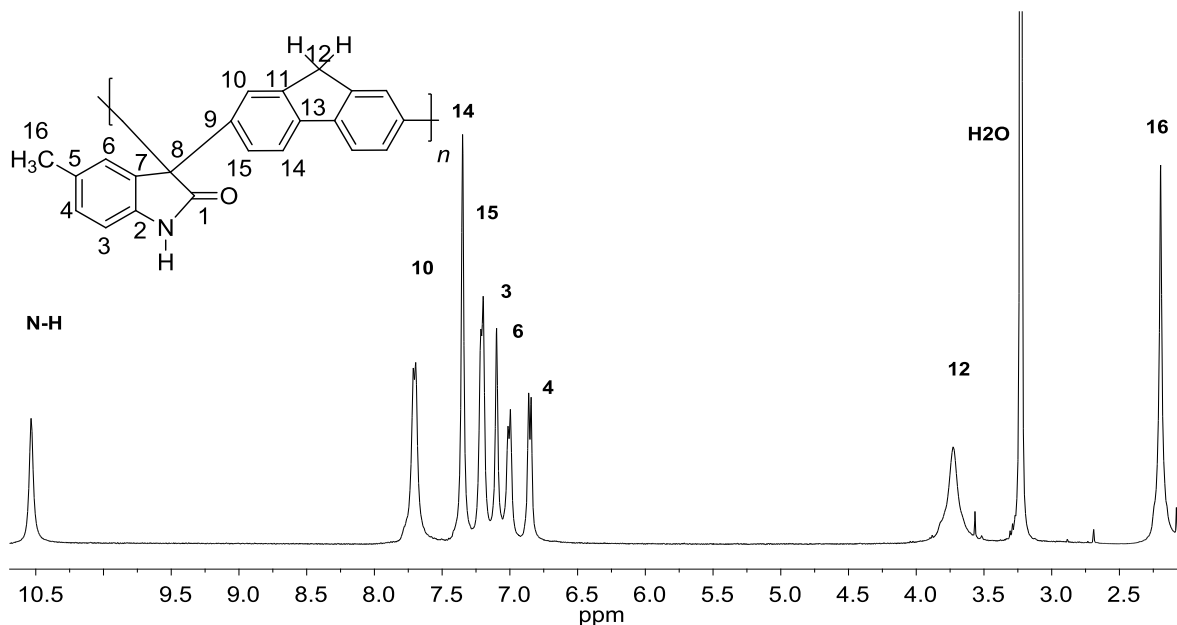


Figura 110. Espectro de RMN de ^1H del polímero **3c** en DMSO-d_6 .

Por su parte, el espectro de ^{13}C mostró la señal del carbonilo en 180 ppm. La región de los aromáticos confirma la asignación de un polímero lineal con sustitución en la posición *para*.

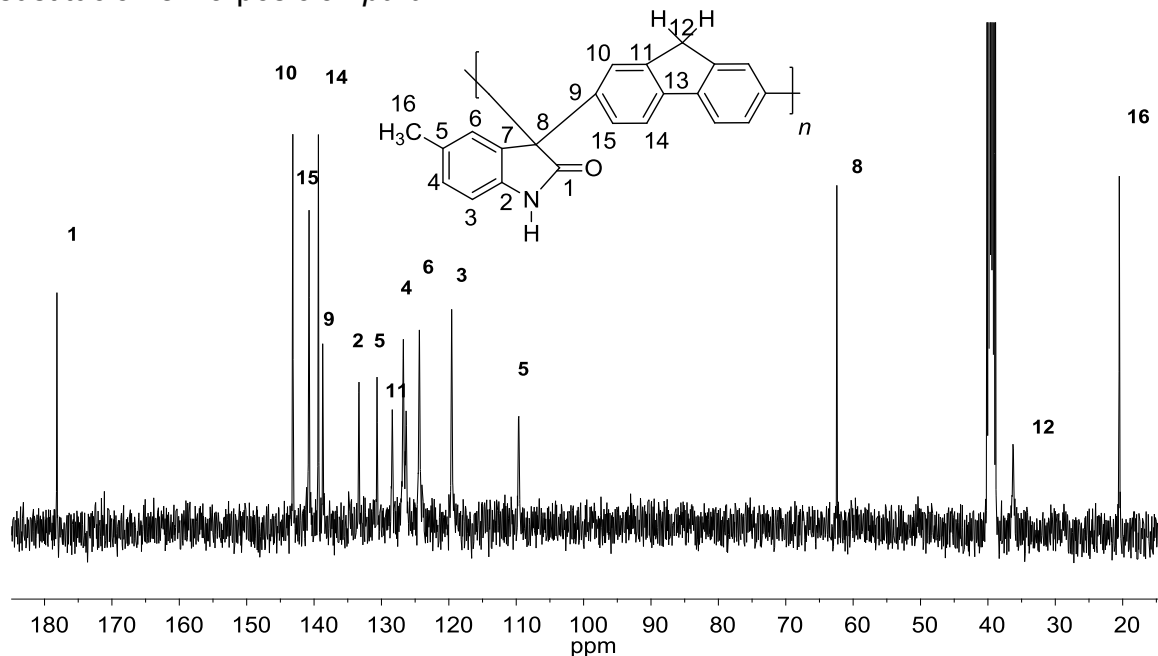


Figura 111. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **3c** en DMSO-d_6 .

Se asignaron los otros carbonos cuaternarios 8 y 12, también el carbono del metilo 16. Tanto el espectro de IR como los de RMN revelaron una estructura lineal y sin defectos. Se obtuvieron 0.52 g, rendimiento de 99 %, $\eta = 1.08$ dL/g.

3.12.12 Síntesis del polímero **4c**

Se agregaron 5-(trifluorometoxi)-isatina, fluoreno, diclorometano, TFA y TFSA. La mezcla de reacción era de color rojo. La viscosidad aumentó mucho al final de la reacción. Se agitó la reacción durante 4.5 horas. Se terminó la reacción en metanol. Se purificó el polímero, se filtró, secó y caracterizó.

El espectro de IR del polímero **4c** mostró las siguientes señales: en 3386 cm^{-1} la elongación N-H, en 3054 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 1721 cm^{-1} la elongación C=O de carbonilo, a 1625 y 1483 cm^{-1} la torsión C=C de aromáticos y en 1258 cm^{-1} el estiramiento C-F.

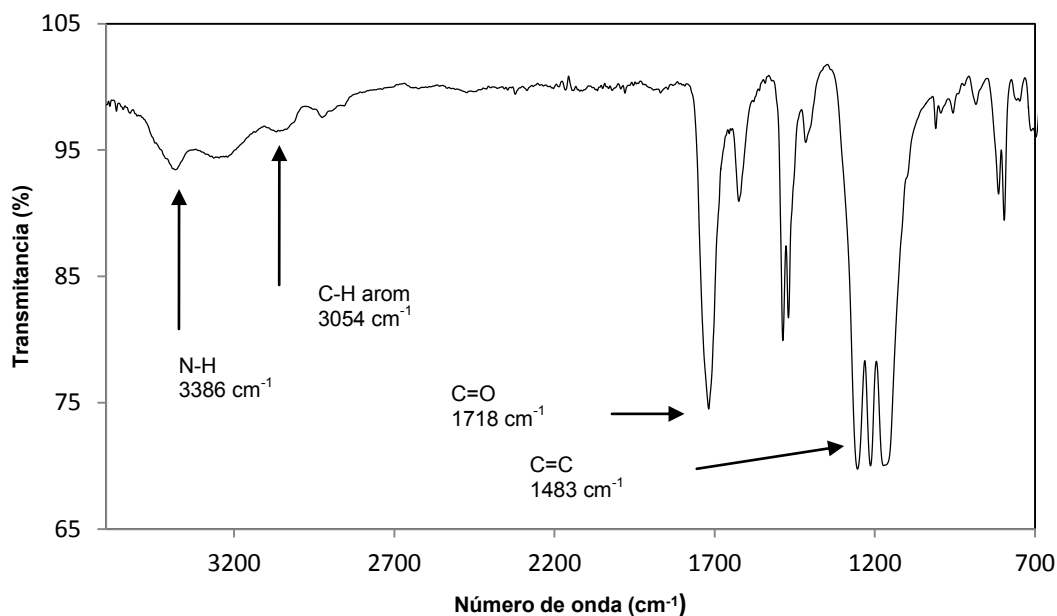


Figura 112. Espectro de IR FT del polímero **4c**.

En el espectro de RMN de ^1H del polímero **4c** los protones aromáticos del anillo del oxindole están bien definidos. A diferencia de otros polímeros, las señales se separaron y fueron asignadas. La interpretación de las señales indica un polímero regioselectivo, con sustitución en la posición *para* del fluoreno.

También se asignaron las señales del N-H y de los protones de metileno del anillo de fluoreno. El espectro no mostró señales adicionales o defectos.

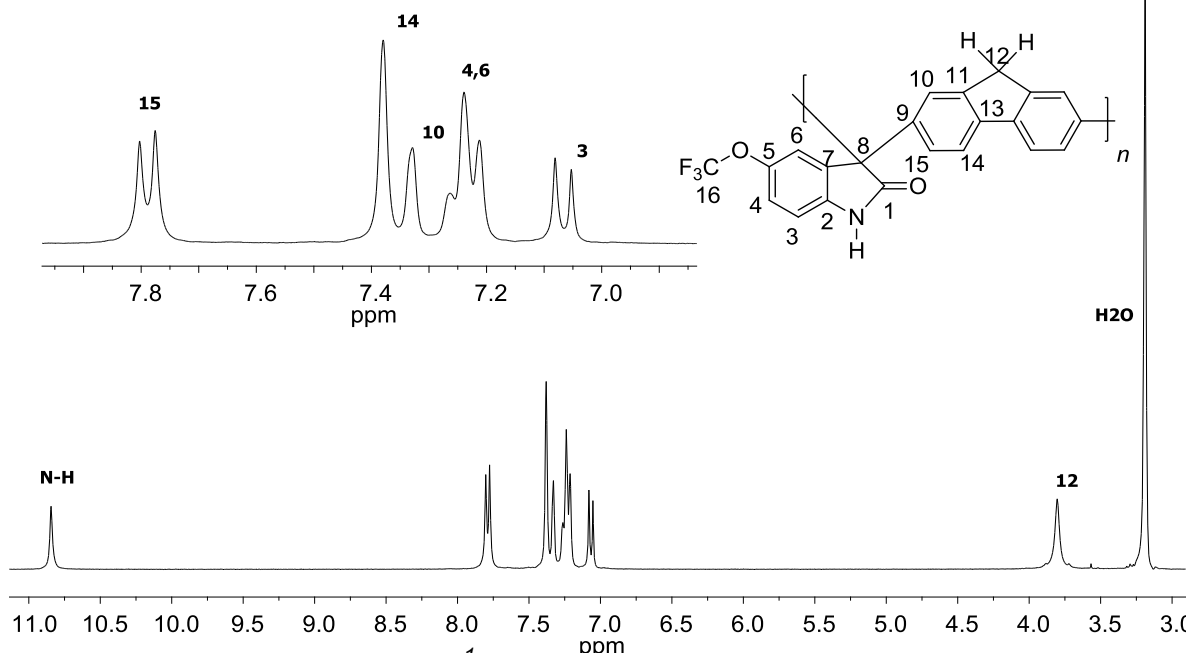


Figura 113. Espectro de RMN de ^1H del polímero **4c** en DMSO-d_6 .

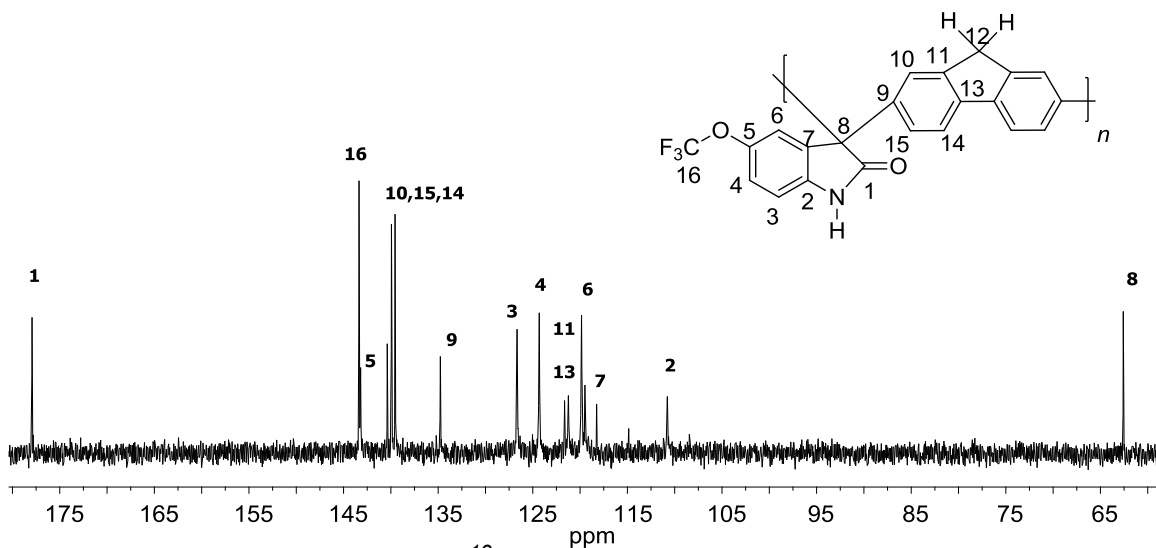


Figura 114. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **4c** en DMSO-d_6 .

En el espectro de RMN de ^{13}C del polímero **4c**, se asignaron las señales del carbono del carbonilo 1, el carbono de trifluorometilo 16; los carbonos aromáticos están bien resueltos y por separado se observa la señal del carbono de metilos 12.

Con la interpretación de los espectros de IR y RMN, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, sin defectos estructurales y regioselectivo. Se obtuvieron 0.48 g, rendimiento de 85.3 %, $\eta = 1.29$ dL/g.

Los monómeros **3** y **4** rindieron polímeros, pero no eran especialmente sobresalientes, ya que sus membranas eran quebradizas. Además, los

monómeros **3** y **4** eran más caros que la isatina, por lo que se abandonó su estudio, tanto para sintetizar polímeros, como para preparar membranas de separación de gases.

3.12.13 Síntesis del polímero **5a**

Se probó el monómero **5** para comparar su reactividad respecto a la isatina **1**. Debe mencionarse que el monómero **5** fue sintetizado en el laboratorio.

Se agregaron 1-(4-fluorofenil)isatina, bifenilo, TFA y TFSA en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción no fue exotérmica. La viscosidad aumentó lentamente, de tal manera que la reacción duró 24 horas. Se terminó la reacción en metanol. Se purificó el polímero en extracción de metanol caliente. Se obtuvo polímero blanco que fue filtrado, secado y caracterizado.

El espectro de IR del polímero **5a** mostró las siguientes señales: en 3031 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 1721 cm^{-1} la elongación C=O del carbonilo, a 1601 , 1509 y 1367 cm^{-1} las vibraciones de aromáticos C=C; en 1224 cm^{-1} la elongación de C-F.

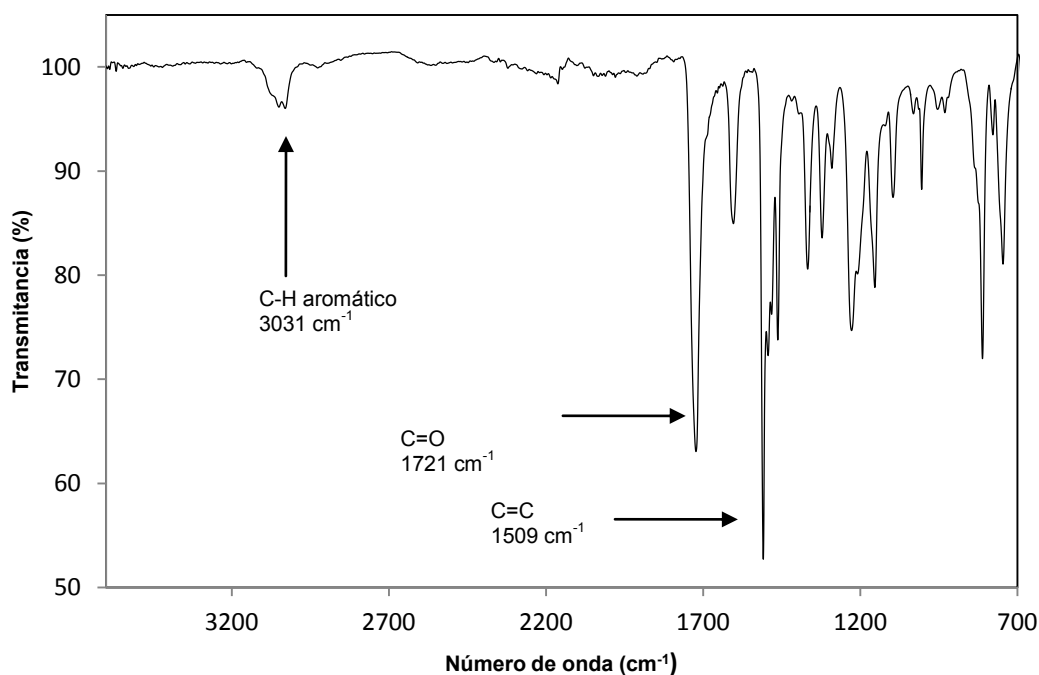


Figura 115. Espectro de IR FT del polímero **5a**.

El espectro de RMN de ^1H está bien definido; sólo se observa la región de los protones aromáticos. Las señales más intensas corresponden a los protones del residuo de bifenilo **14** y **15**. El resto de las señales están repartidas en varios

subconjuntos. Dado que no se encontraron señales adicionales, se puede afirmar que el polímero es lineal, con sustitución en la posición *para* del bifenilo.

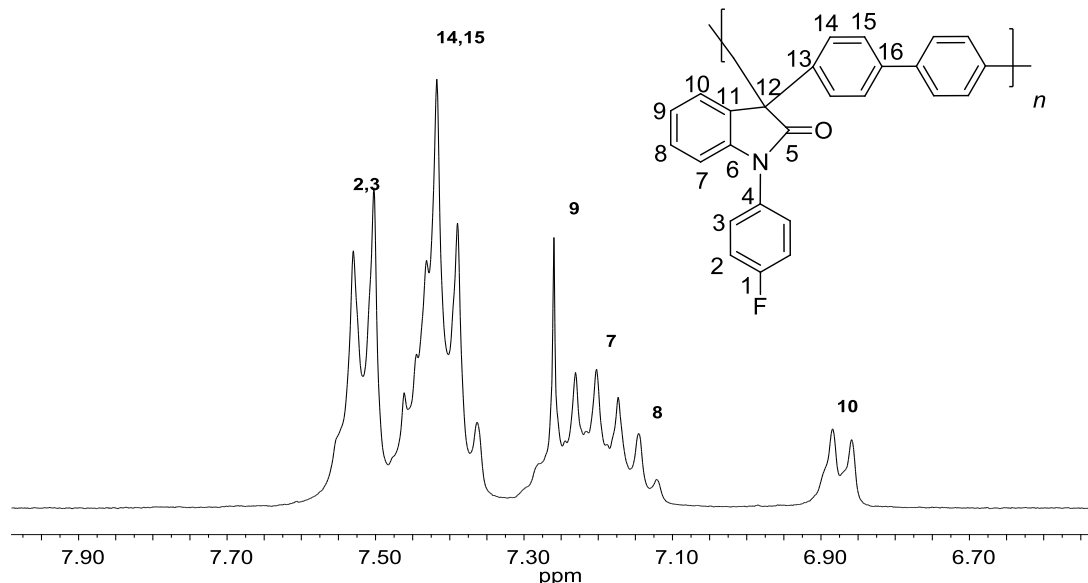


Figura 116. Espectro de RMN de ^1H del polímero **5a** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^{13}C mostró la señal del carbono de carbonilo 1 y de los carbonos cuaternarios aromáticos (4, 6, 11, etc.). Los carbonos aromáticos 14 y 15 repiten con la mayor intensidad de las señales. A bajo campo está la señal del carbono cuaternario 12. Como no se encontraron señales adicionales, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, con sustitución en posición *para*.

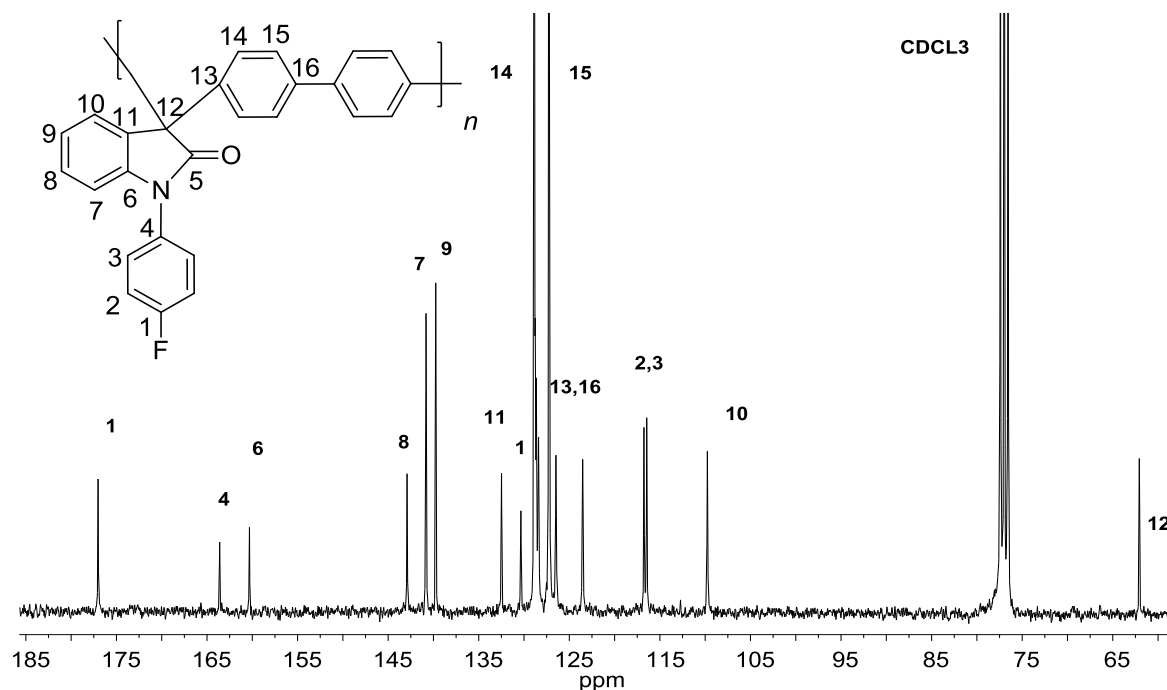


Figura 117. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **5a** en CDCl_3 .

El polímero fue soluble en THF, disolventes clorados, DMSO y NMP; es decir, su solubilidad fue buena en disolventes con distinta polaridad, por lo que la incorporación de un grupo colgante que posee flúor mejora las propiedades de solubilidad. Se obtuvieron 0.49 g, rendimiento de 99.9%, $\eta = 0.38$ dL/g.

En el aspecto cinético, la isatina **1** reacciona más rápido que **5** (6 h vs 9 h) a las mismas condiciones de reacción. Dado que el monómero **5** se tenía que sintetizar y que las reacciones resultaban más prolongadas que con isatina, no se realizaron más estudios con el monómero **5**.

3.12.14 Síntesis del polímero **6a**

Se agregaron 1-fenilisatina, bifenilo, TFA y TFSA en un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La viscosidad aumentó lentamente y la reacción duró 4.5 horas. Se terminó la reacción con metanol. Se purificó el polímero en extracción de metanol caliente. Se obtuvo polímero blanco que fue filtrado, secado y caracterizado.

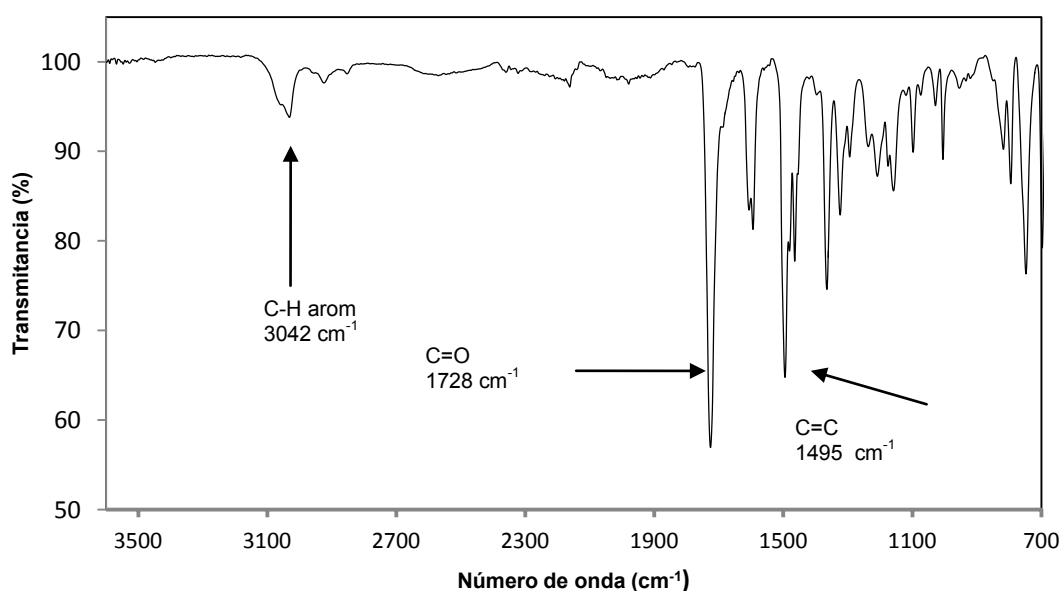


Figura 118. Espectro de IR FT del polímero **6a**.

El espectro de IR del polímero **6a** mostró las siguientes señales: en 3042 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 1728 cm^{-1} la elongación C=O del carbonilo, a 1595 , 1509 , 1495 y 1363 cm^{-1} las vibraciones C=C de aromáticos.

El espectro de RMN de ^1H del polímero **6a** estaba bien definido. Solo se encontraron señales de protones aromáticos, por lo que se puede afirmar que los monómeros de partida eran puros.

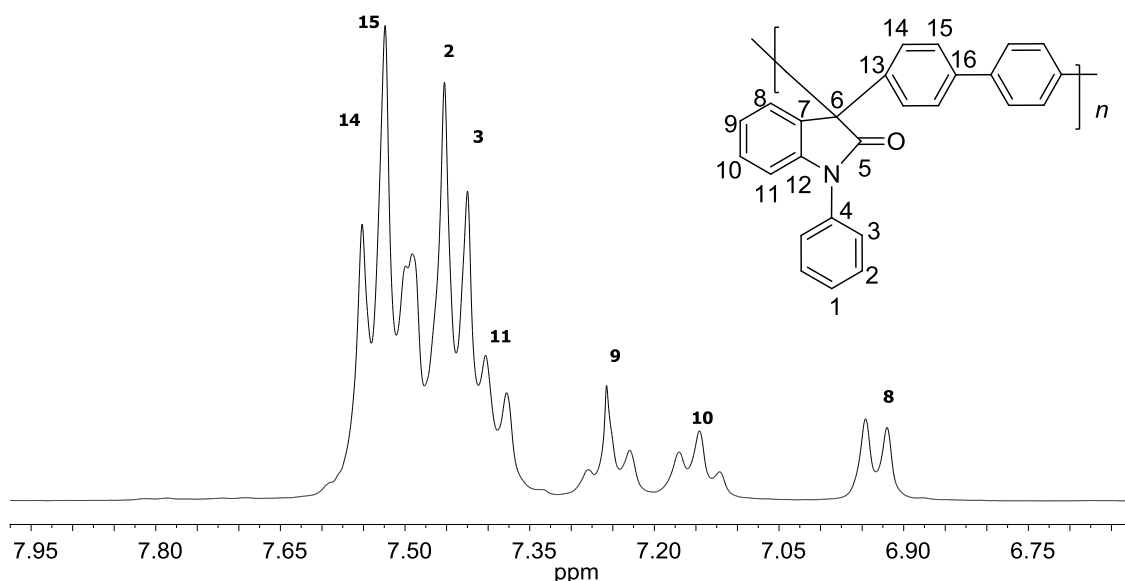


Figura 119. Espectro de RMN de ^1H del polímero **6a** en CDCl_3 .

Los protones del anillo de oxindole estaban separados de los protones del anillo de bifenilo, siendo estos últimos los de mayor intensidad. Se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, con sustitución en posición *para* y sin defectos.

El espectro de RMN de ^{13}C mostró las señales esperadas para un polímero lineal con sustitución en la posición *para* del residuo de bifenilo. Se asignaron las señales del carbonilo 5, de los múltiples carbonos aromáticos (resaltan por su intensidad los carbonos 14 y 15).

Las señales del anillo de oxindole se desdoblaron y fueron asignadas. También se identificó el carbono cuaternario 6.

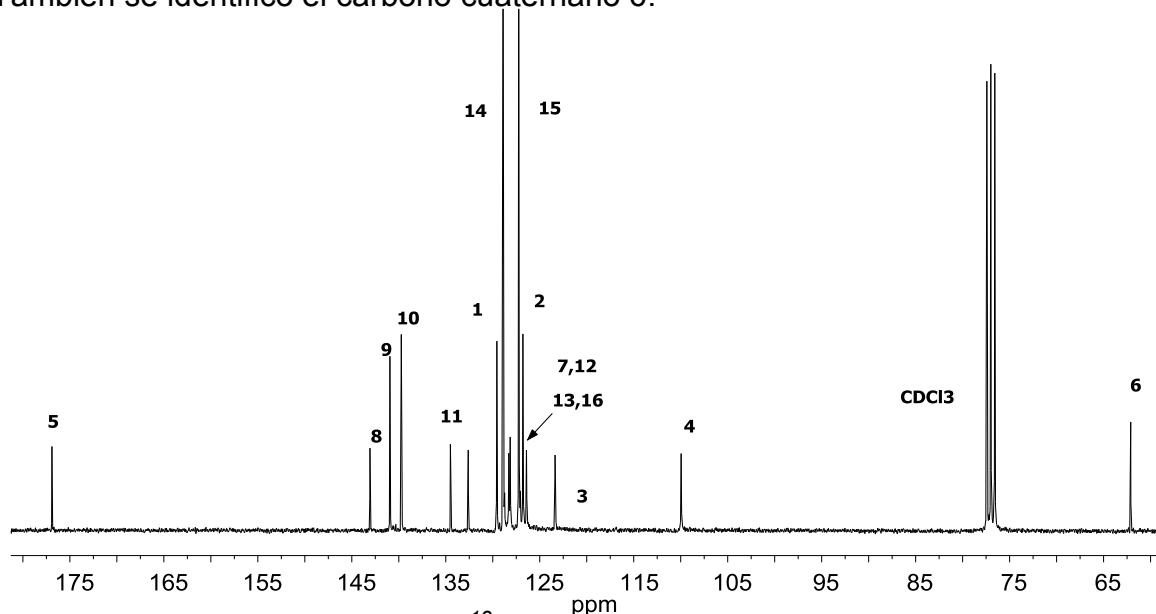


Figura 120. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **6a** en CDCl_3 .

Con el análisis espectroscópico, se llegó a la conclusión de que se obtuvo polímero regioselectivo, sin defectos y lineal. Se obtuvieron 0.5 g, rendimiento del 93.7%, $\eta = 0.28$ dL/g.

3.13 Polímeros sintetizados a partir de macromonómeros

Las siguientes 4 reacciones fueron realizadas con macromonómeros. Dichos monómeros fueron diseñados con ideas específicas sobre sus propiedades para ser utilizados en dispositivos de óptica no lineal. El objetivo era demostrar que dichos macromonómeros podían reaccionar en polihidroalquilación catalizada por superácidos.

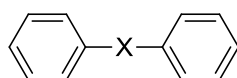


Figura 121. Esquema general de macromonómeros, x puede ser electro atractor (**k**, **j**) ó electro donador (**l**, **m**).

3.13.1 Síntesis del polímero **1j**

La síntesis del polímero **1j** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL a temperatura ambiente. Se agregaron isatina, FG246 (ó **j**), diclorometano y TFSA.

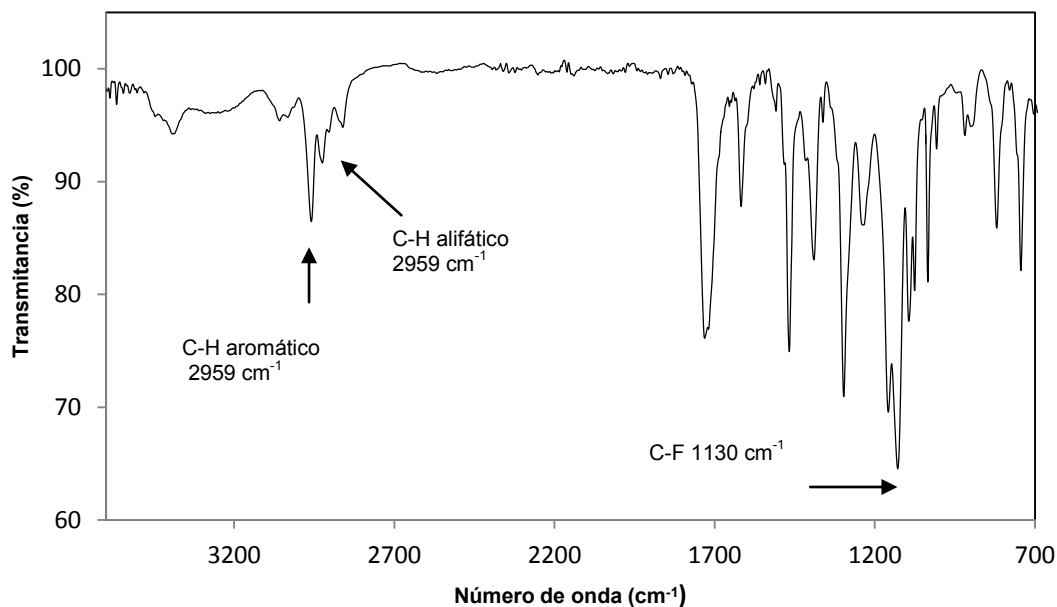


Figura 122. Espectro de IR- FT del polímero **1j**.

La mezcla de reacción adquirió un color anaranjado al agregar él catalizador. Se agitó la reacción durante 5 minutos. Se terminó la reacción precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo polímero blanco. Se lavó el polímero en extracción de metanol caliente. Se filtró, secó y caracterizó el polímero.

El espectro de IR del polímero **1j** mostró las siguientes señales: en 3399 cm^{-1} la elongación N-H, en 3066 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 2959 y 1467 cm^{-1} la elongación C-H de alifáticos, en 1725 cm^{-1} la elongación C=O de carbonilo, en 1617 cm^{-1} la torsión C=C de aromáticos y finalmente en 1130 cm^{-1} la torsión C-F. El polímero no fue soluble en ningún disolvente deuterado disponible en el laboratorio. Se obtuvieron 0.54 g, rendimiento de 92.4%, $\eta = 2.19\text{ dL/g}$.

3.13.2 Síntesis del polímero **1k**

La síntesis del polímero **1k** se llevó a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL a temperatura ambiente. Se agregaron isatina, NF056 (ó **k**), diclorometano y TFSA. La mezcla de reacción adquirió un color negro al agregar él catalizador. Se agitó la reacción durante 15 minutos. Se terminó la reacción precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo polímero blanco. Se lavó el polímero en extracción de metanol caliente. Se filtró, secó y caracterizó el polímero.

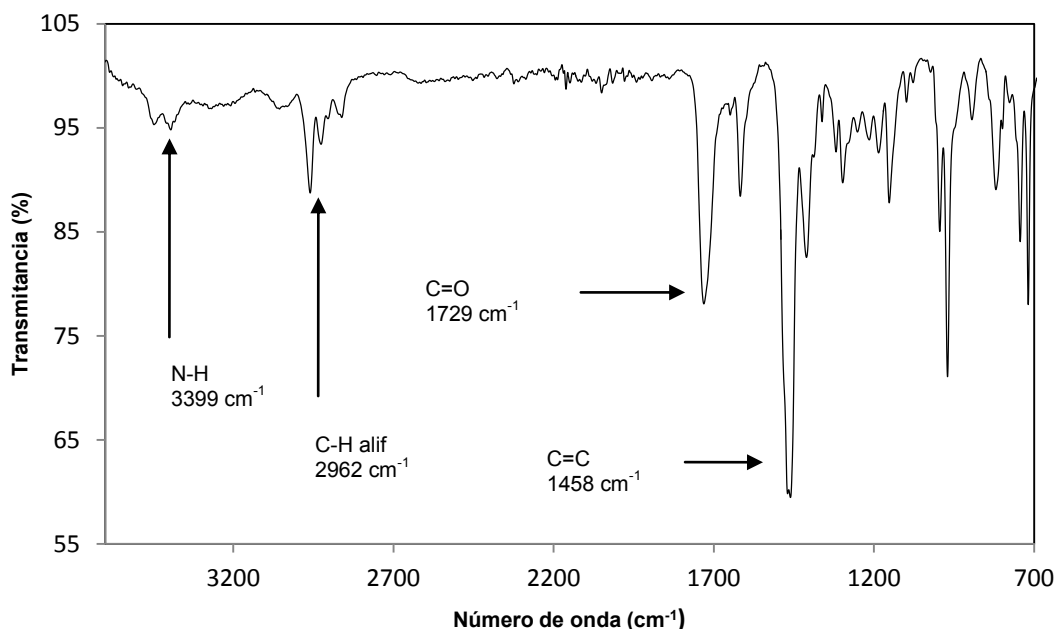


Figura 123. Espectro de IR FT del polímero **1k**.

El espectro de IR del polímero **1k** mostró las siguientes señales: en 3399 cm^{-1} la elongación N-H, en 3041 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 2962 cm^{-1} elongación C-H de alifáticos, en 1729 cm^{-1} la elongación C=O de carbonilo, a 1614 y 1458 cm^{-1} la elongación C=C de aromáticos, a 1407 cm^{-1} la torsión C-H de alifáticos. La solubilidad del polímero era mala, solo fue soluble en NMP, e insoluble en los disolventes deuterados del laboratorio (CDCl_3 , DMSO, CD_2Cl_2), por lo que no se pudieron adquirir los espectros de RMN. Se obtuvieron 0.31 g, rendimiento de 95.2%, $\eta = 1.28\text{ dL/g}$.

3.13.3 Síntesis del polímero **6I**

La síntesis del polímero **6I** se llevo a cabo en un matraz Erlenmeyer de 10 mL a temperatura ambiente. Se agregaron 1-fenilisatina (ó **6**), FG249 (ó **I**), diclorometano y TFSA. Se agitó la reacción durante 1/2 hora. La mezcla de reacción fue de color amarillo y luego negra. Se terminó la reacción precipitándola en 50 mL de metanol. Se obtuvo polímero amarillo. Se lavó el polímero en extracción de metanol caliente.

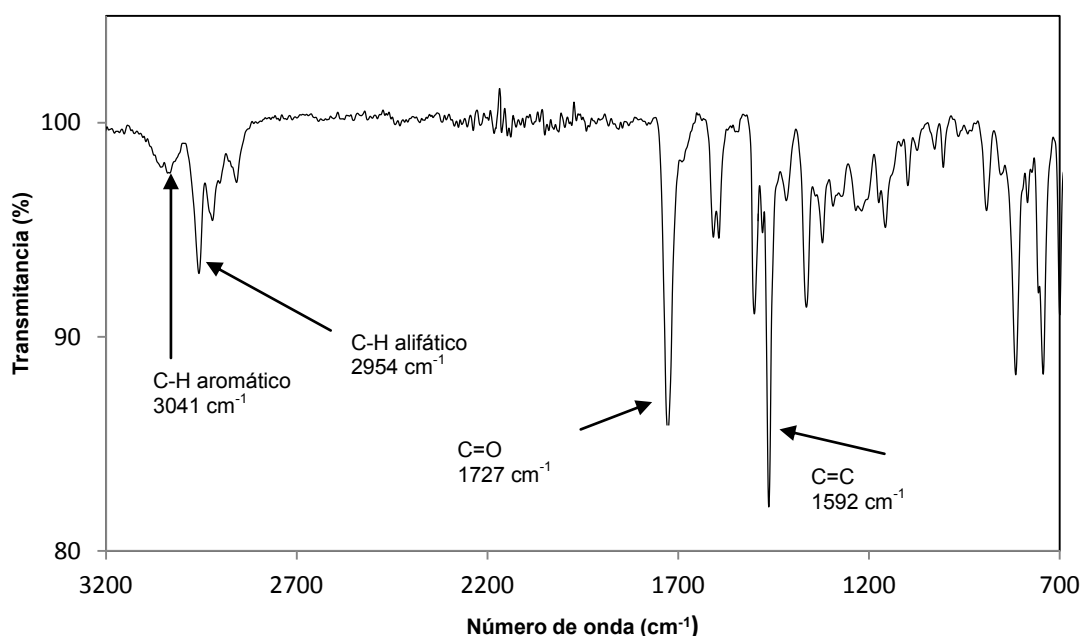


Figura 124. Espectro de IR FT del polímero **6I**.

El espectro de IR del polímero **6I** mostró las siguientes señales: en 3041 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 2954 cm^{-1} la elongación C-H de alifáticos, en 1727 cm^{-1} la elongación C=O del carbonilo, a 1605 y 1592 cm^{-1} la torsión C=C de aromáticos, a 1464 cm^{-1} la torsión C-H de alifáticos. Es muy

probable que la señal de 2918 cm^{-1} sea la correspondiente a la elongación del grupo funcional $=\text{N-S-N}=\text{}$ y en 1500 cm^{-1} la torsión del mismo grupo.

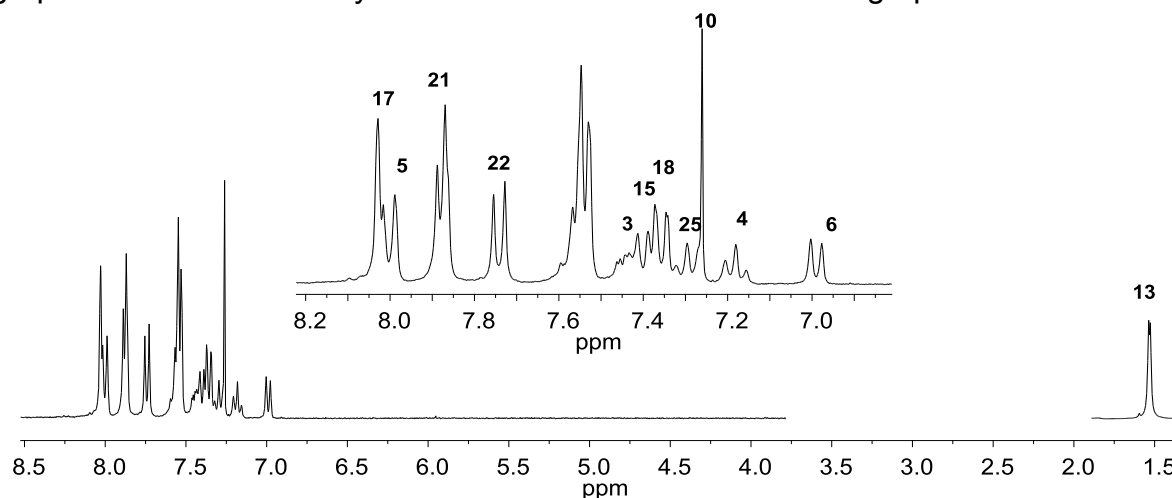


Figura 125. Espectro de RMN de ^1H del polímero **6I** en CDCl_3 .

La asignación de las señales del espectro de RMN de ^1H resultó complicada, sin embargo se lograron asignar las señales de los protones del anillo de oxindole y del resto del macromonómero. También se asignó la señal de los metilos del resto de fluoreno. Sin embargo la señal del protón de la amida no aparece; es posible que el entorno químico global del polímero la oculte.

El espectro de RMN de ^{13}C también fue complejo de asignar. Sin embargo, se encontraron las señales del carbonilo 1, de los carbonos cuaternarios 8 y 12; también los carbonos de metilos 13.

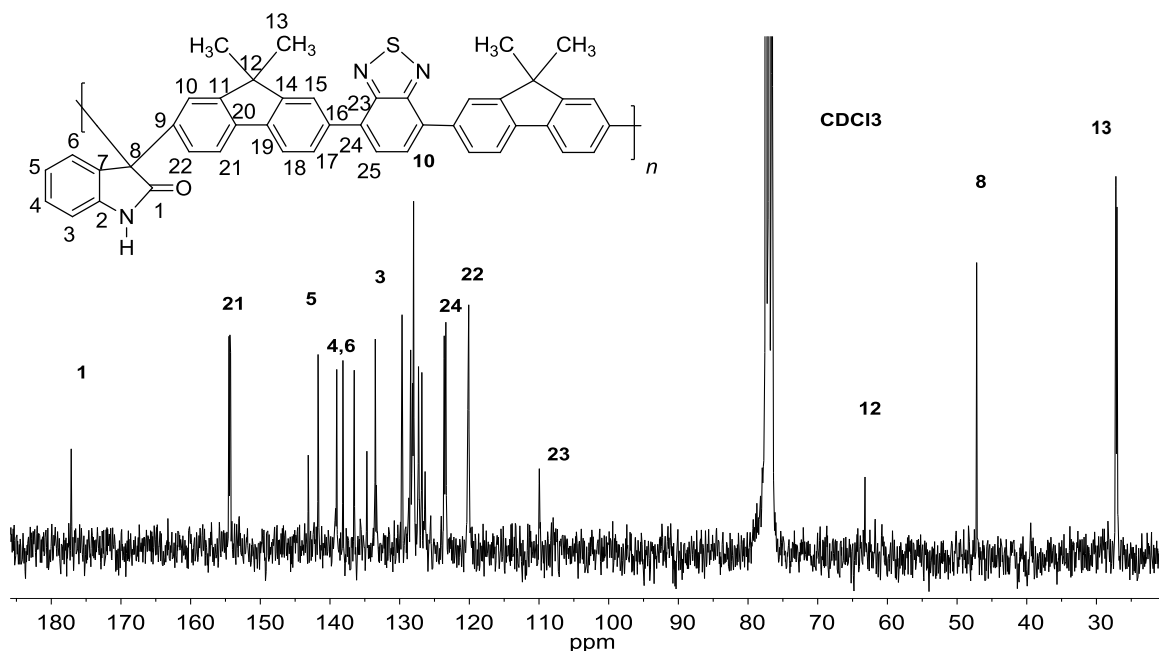


Figura 126. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **6I** en CDCl_3 .

Con la interpretación de los espectros de RMN se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, sin defectos, con sustitución en posición *para* del resto del macromonómero. Se obtuvieron 0.28 g, rendimiento de 99.7%, $\eta = 0.77$ dL/g.

3.13.4 Síntesis del polímero **1m**

Las polímidas entran dentro del campo de los materiales de alto desempeño (high performance). Tienen muchas aplicaciones, entre ellas, recubrimiento de cables, en la industria automotriz, tarjetas madre (computadoras), piezas para la industria aeroespacial, etc. Estos materiales resultan valiosos, sin embargo, su síntesis puede ser problemática. Por ejemplo, se requieren temperaturas superiores a 150°C (en la segunda etapa de reacción) y presiones bajas. De esta manera, sintetizar polímidas o sus análogos en condiciones suaves de reacción, resulta de gran interés sintético (figura 127) [59].

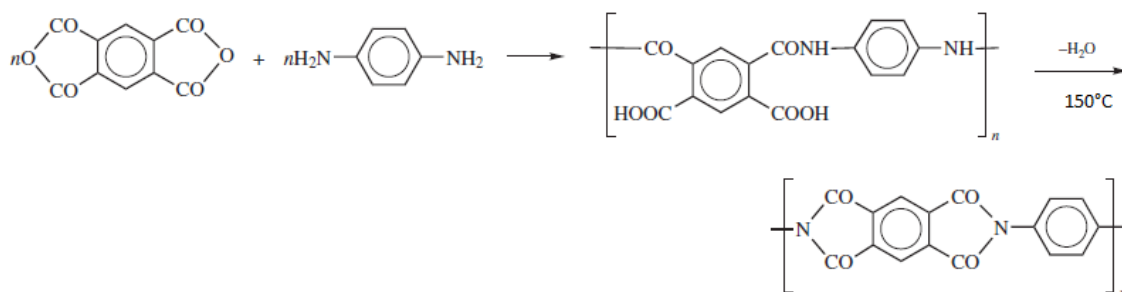


Figura 127. Esquema general de síntesis de polímidas.

También se recibió otro macromonómero imídico que fue usado como llegó. Se hizo reaccionar el macromonómero con isatina en medio superácido. Esta técnica se denomina síntesis por acoplamiento de agente, es decir se unen (acoplan) la isatina y la imida en un paso. Dicho producto es un análogo de una polimida (figura 128).

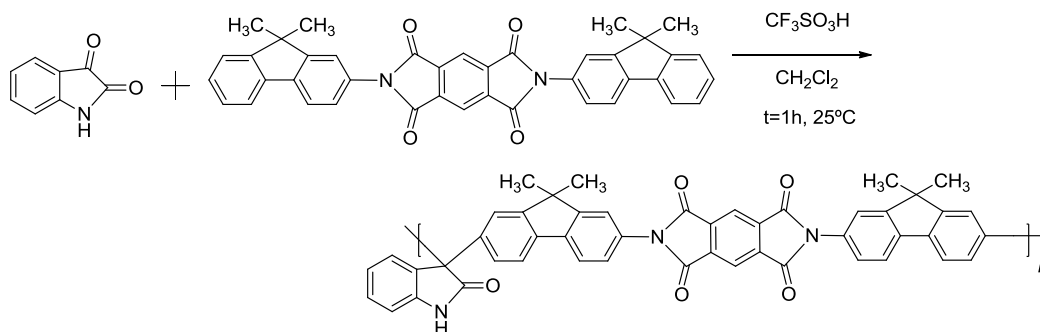


Figura 128. Síntesis del polímero **1m**.



Figura 129. Vista del polímero **1m**.

El espectro de IR del polímero **1m** mostró las siguientes señales: en 3395 cm^{-1} la elongación N-H, en 3051 cm^{-1} la elongación C-H de aromáticos, en 2960 cm^{-1} la elongación C-H de alifáticos, en 1774 cm^{-1} los carbonilos de imidas, en los 1715 cm^{-1} carbonilos de amidas, a 1618 y 1468 cm^{-1} la torsión C=C de aromáticos, a 1469 cm^{-1} la torsión C-H de alifáticos, a 1093 cm^{-1} la elongación C-F. A pesar de que las condiciones de reacción no se habían optimizado, se obtuvo una fibra color rojo cobrizo. Dicho polímero tenía propiedades mecánicas aceptables y se prepararon películas. Una posible aplicación del polímero **6m** sería en dispositivos opto electrónicos.

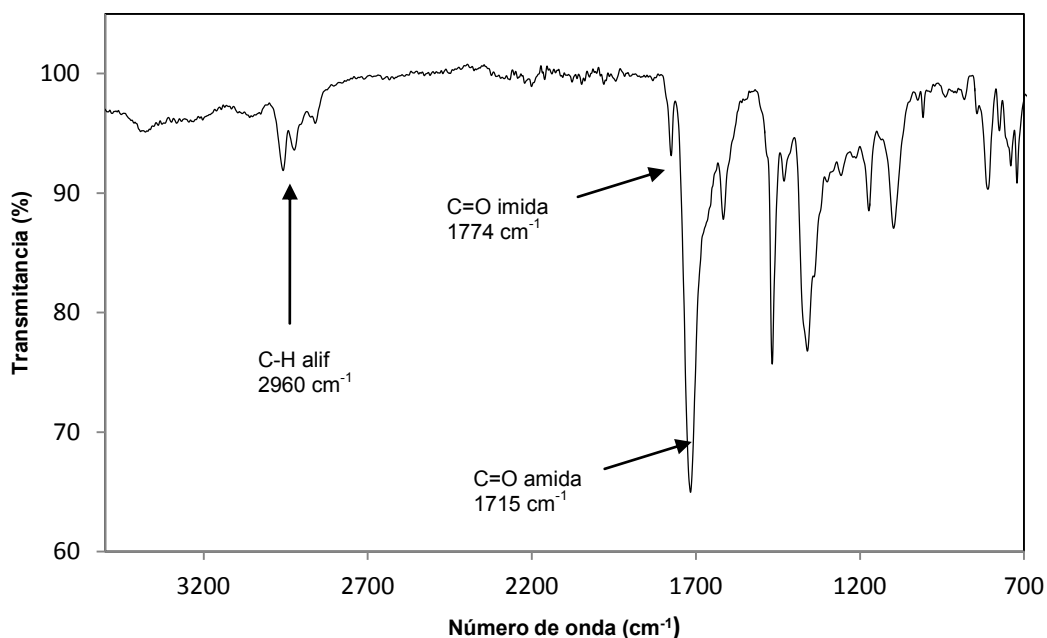


Figura 130. Espectro de IR FT del polímero **1m**.

Dado que la estructura del polímero **1m** es simétrica, las señales fueron fáciles de asignar. Se muestra el protón de los metilos 12, en la región de bajo campo, mientras que los protones aromáticos están bien definidos en la región de los 7.5 a 9 ppm.

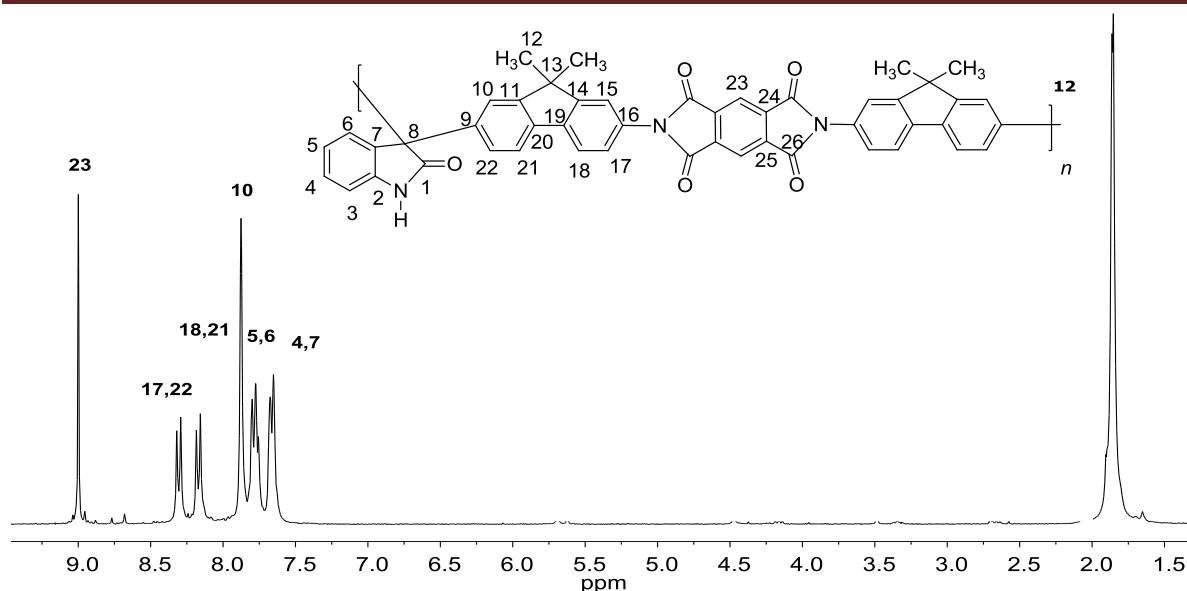


Figura 131. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1m** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

De manera idéntica al polímero **1k**, el polímero **1m** no muestra la señal correspondiente al protón de la amida N-H, lo que tal vez se deba al entorno químico de la molécula polimérica. Por su parte, el espectro de RMN de ^{13}C mostró las señales esperadas para una estructura polimérica simétrica. A campo alto se tienen encimados los carbonos de carbonilo de la imida **26** y de la amida **1**. Los carbonos aromáticos están atravesados por los acoplamiento C-F del ácido trifluoroacético que formó dos agregados de diferente densidad, por lo que hay dos acoplamiento diferenciados.

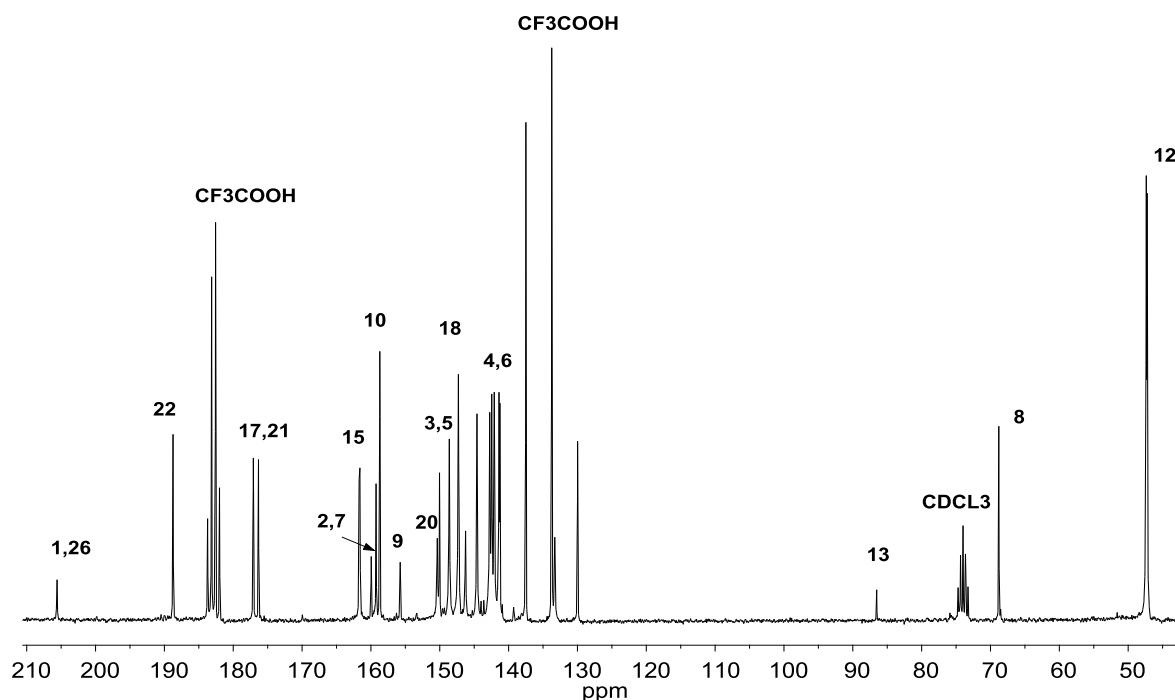


Figura 132. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1m** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

En el caso de **1m** hay dos carbonos cuaternarios, el que une el anillo de oxindole con el resto del macromonomero **8** y el que une los metilos con el macromonomero **13**. A campo más bajo se encuentra el carbono de los metilos **12**. Con la interpretación de los espectros de RMN e IR se puede afirmar que se obtuvo polímero regioselectivo, lineal y sin defectos.

En resumen, las reacciones que se hicieron con macromonomeros fueron muy rápidas (de 5 a 15 minutos de reacción). No importó si en la estructura del macromonomero habían grupos electro atractores o electro donadores, los macromonomero reaccionaban en medio superácido para rendir polímeros.

Se hicieron pocos ensayos para optimizar condiciones de reacción, sin embargo, en todos los casos en que se usaron macromonomeros hubo reacción y se obtuvieron polímeros.

Se encontró que la reactividad de los macromonomeros en reacciones de polihidroalquilación catalizada por superácidos está dirigida por los extremos de los macromonomeros.

3.14 Modificación química de polímeros

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

Dado que la isatina es un monómero multifuncional, se tiene la posibilidad de hacer reaccionar los restos de isatina polimerizada (oxindole) en reacciones de modificación química de polímeros.

El procedimiento consistió en colocar el polímero en un matraz Erlenmeyer de 10 mL y luego se agregó el disolvente. Se esperó a que el polímero se hinchara y se disolviera. Después se agregaron el reactivo y la base. En general, el tiempo de reacción (a temperatura ambiente) fue de 24 horas. Se terminó la reacción en metanol o etanol. Se purificó el polímero, se secó, pesó y caracterizó.

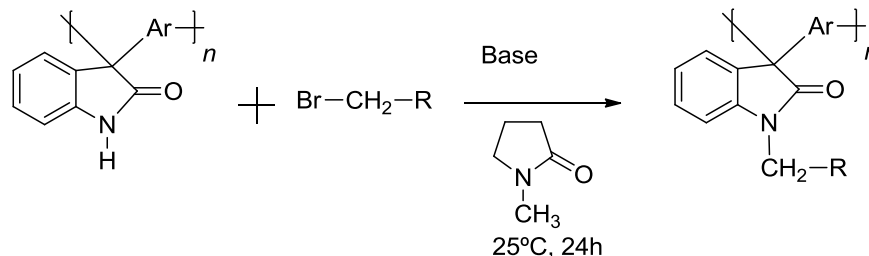


Figura 133. Reacción general de modificación química de polímeros.

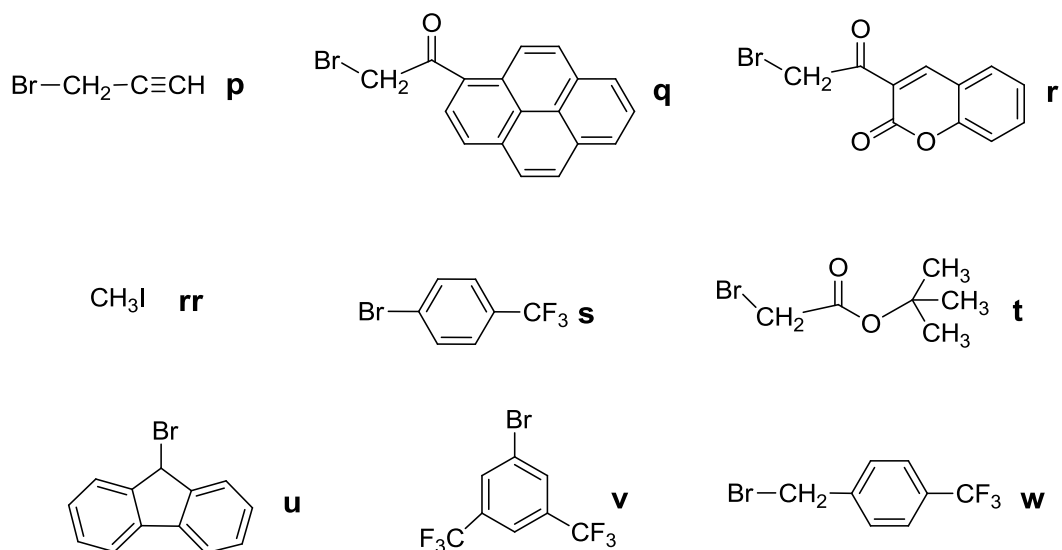


Figura 134. Bromuros de alquilo y arilo para reacciones de modificación química bromuro de propargilo (**p**), 3- (bromoacetil) coumarina (**q**), 1-(bromoacetil)pireno (**r**), yodo metano (**rr**), bromuro de 4-(trifluorometil)benceno (**s**), bromo acetato de terbutilo (**t**), 9-bromofluoreno (**u**), 3,5-bis-(trifluorometil)bromobenceno (**v**), bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo (**w**).

Todos los reactivos para modificación química de polímeros fueron comercialmente disponibles. En la mayoría de los casos, se usaron sin purificación.

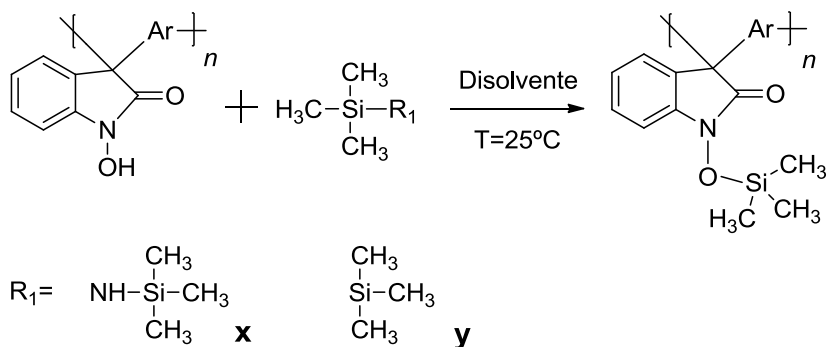


Figura 135. Reacciones de modificación química con silanos, hexametildisilazano (**x**), hexametildisilano (**y**).

Con los polímeros modificados químicamente se prepararían películas, que posteriormente serían tratadas térmicamente, para evaluar sus propiedades de permeación de gases en colaboración con la Universidad Iberoamericana. En este contexto, se sugirió la introducción del grupo di-terbutil dicarbonato (**boc**), ya que este puede ser un grupo térmicamente lábil.

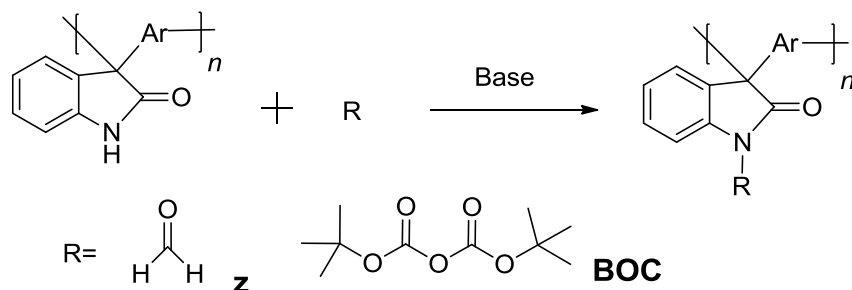


Figura 136. Reacciones de modificación química con grupos térmicamente lábiles, formaldehído (**z**), di-*tert*butil dicarbonato (**boc**).

Si a un polímero se le incorpora un grupo colgante, éste alterará las propiedades físicas y químicas del polímero original. Las reacciones fueron desarrolladas en un solo paso y a temperatura ambiente. Se escogió con cuidado cada reactivo para que rindiera un polímero modificado con cualidades específicas. Se dividirá esta sección por sus reacciones específicas.

1.- Incorporación de flúor a la cadena polimérica

Si se encuentra un método suave de incorporación de flúor sería de interés industrial (por ejemplo, el teflón CF_2CF_2 pertenece a dicha categoría). Incorporar flúor a las cadenas altera su solubilidad, resistencia química, temperatura de transición vítrea, etc. [50].

Otro punto de interés fue la incorporación de flúor dentro de la cadena polimérica, a este respecto, hay varios ejemplos de incorporación de flúor (**j**, **k**, **n**, **1as**, **1av**, **1aw** y **4**).

3.14.1 Síntesis del polímero **1as**

Se agregaron **1a** (0.20 g, 0.8 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió bromuro de 4-(trifluorometil)benceno (ó **s**) (0.14 g, 1 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.21 mL, 1.26 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.2 g, rendimiento de 60.8%. $\eta = 1.85 \text{ dL/g}$.

El espectro de IR del polímero **1as** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3036 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 2932 cm^{-1} elongación C-F,

1731 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1608 y 1493 cm^{-1} torsión C=C aromáticos, 1129 cm^{-1} torsión C-F.

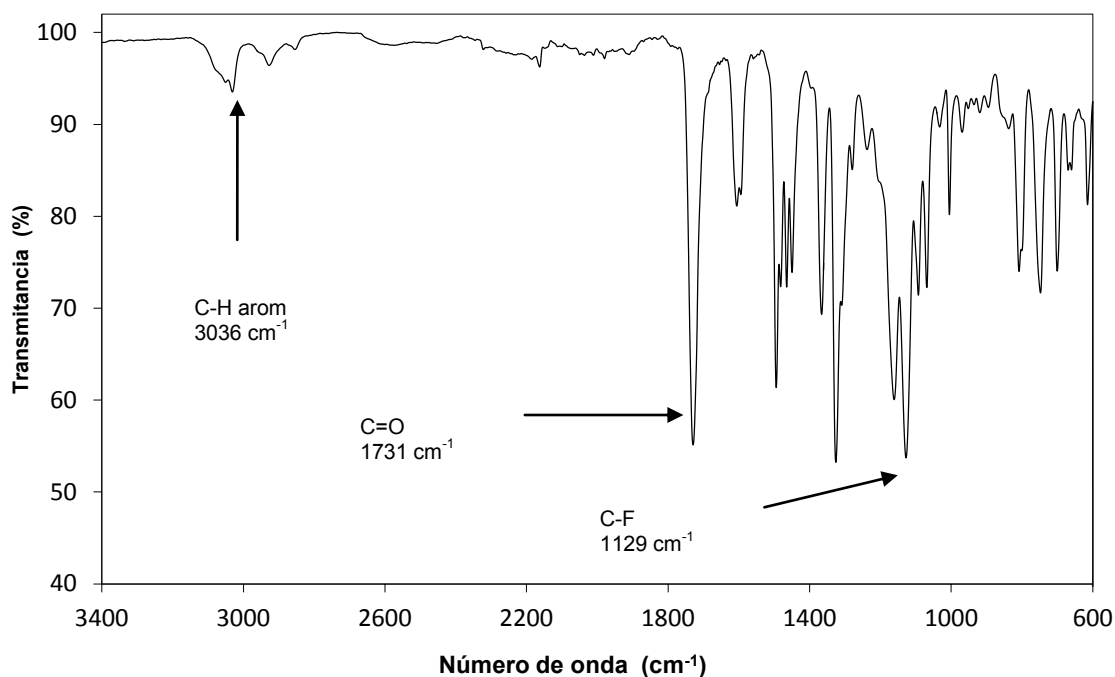


Figura 137. Espectro de IR FT del polímero **1as**.

En el espectro de RMN de ^1H del polímero **1as**, se pueden observar las señales de los protones aromáticos, tanto del anillo de oxindole como del residuo de trifluorometil benceno. Se observa el protón de la amida, lo cual refleja una fracción sin modificar (15%).

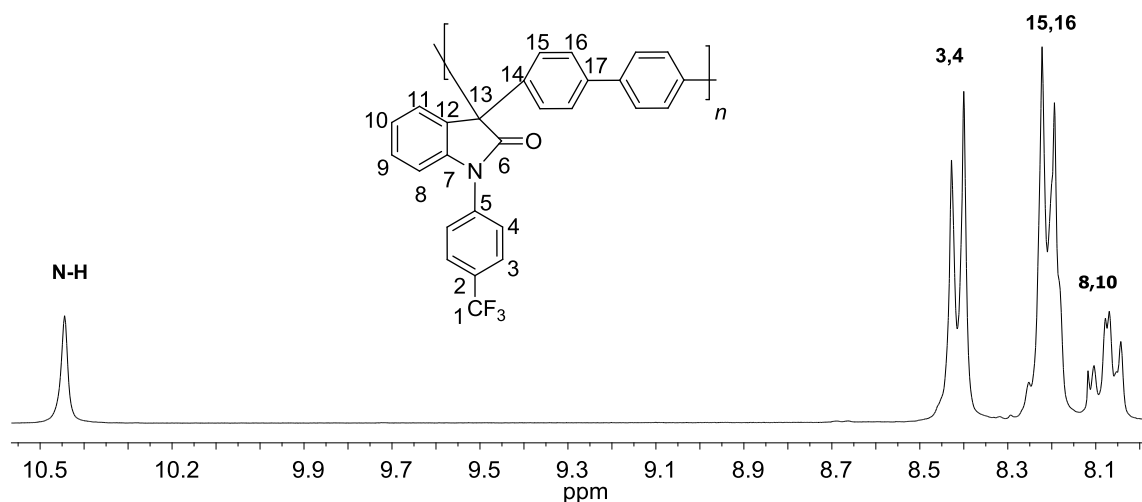


Figura 138. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1as** en $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CF}_3\text{COOD}$.

Como no se encontraron señales adicionales en la cadena aromática, se puede afirmar que se obtuvo polímero con orientación *para* en la cadena principal y un grupo pendiente anclado en el nitrógeno de la amida.

En las condiciones de reacción probadas, se obtuvo una conversión del 85%, dado que se encontró la señal residual del protón N-H. Aunque se intentaron otras condiciones de reacción, no se pudo obtener una sustitución completa del grupo N-H. Se obtuvieron 0.2 g, rendimiento de 60.8%, $\eta = 1.85$ dL/g.

3.14.2 Síntesis del polímero **1av**

Se agregaron **1a** (0.2 g, 0.8 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió 3,5-bis-(trifluorometil)bromobenceno (ó **v**) (0.21 mL, 1.26 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.2 mL, 1.26 mmol).

La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.2 g, rendimiento de 47.4%. $\eta = 1.81$ dL/g.

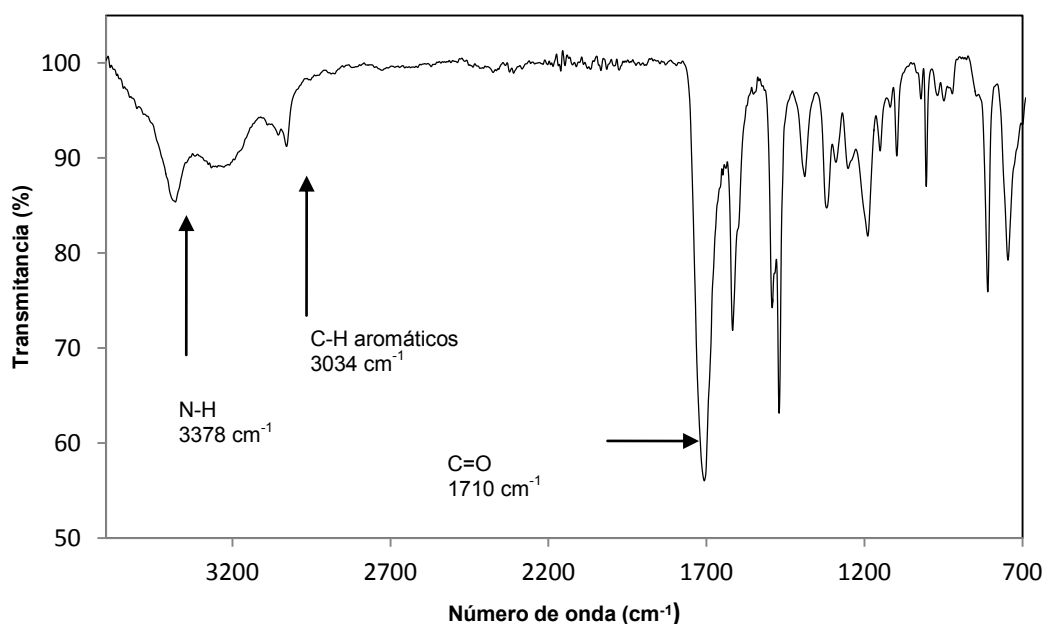


Figura 139. Espectro de IR FT del polímero **1av**.

El espectro de IR del polímero **1av** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3378 cm^{-1} elongación N-H, 3034 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 1710 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1617 y 1469 cm^{-1} torsión C=C aromáticos. Se encontró la señal de elongación N-H es muy probable que no hubiera reacción química, por lo tanto, el polímero conserva las propiedades del material de partida.

Como el polímero **1a** tiene una solubilidad muy limitada (solo es soluble en NMP), entonces lo poco que haya reaccionado del polímero **1av** no iba a ser soluble en los disolventes deuterados disponibles en el laboratorio. Se obtuvieron 0.2 g, rendimiento de 47.4%, $\eta = 1.81$ dL/g.

3.14.3 Síntesis del polímero **1aw**

Se agregaron **1a** (0.2 g, 0.8 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió bromuro de 3-(trifluorometil)bencilo (ó **w**) (0.19 mL, 1.26 mmol) y carbonato de potasio (0.17 g, 1.26 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol.

Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.24 g, rendimiento de 63.7%. $\eta = 0.84$ dL/g.

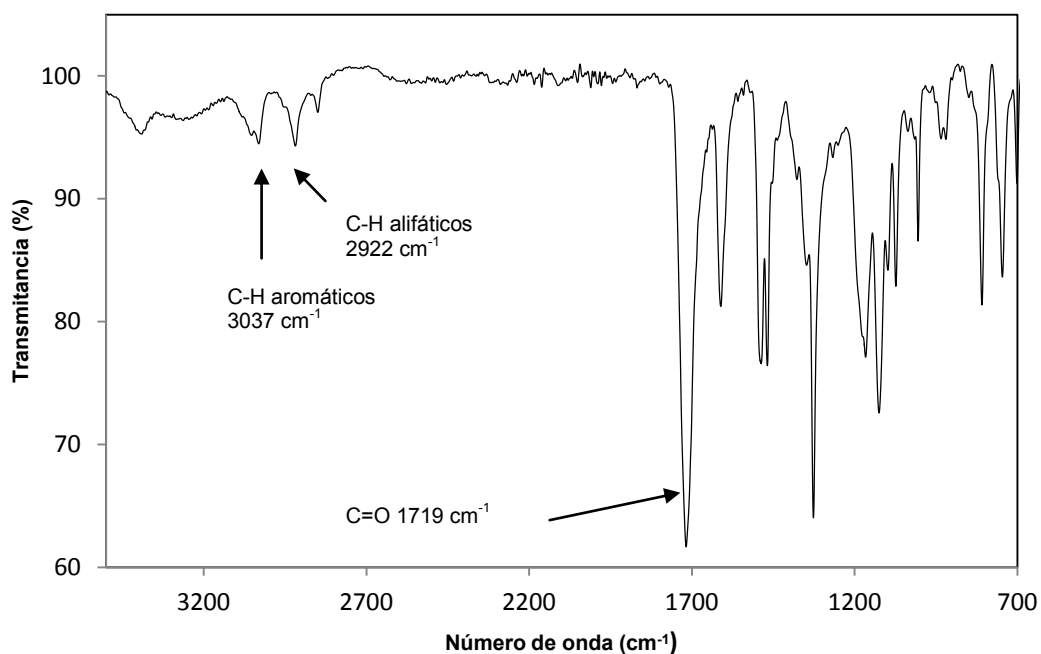


Figura 140. Espectro de IR FT del polímero **1aw**.

El espectro de IR del polímero **1aw** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3037 cm^{-1} elongación de C-H aromáticos, elongación de C-H alifáticos 2922 cm^{-1} , 1719 cm^{-1} elongación de C=O del carbonilo, 1613 y 1492 cm^{-1} elongación de C=C aromáticos.

El espectro de RMN de ^1H del polímero **1aw** está bien definido. Las señales esperadas de la sustitución del N-H por el anillo de 3-(trifluorometil)bencilo están separadas de tal forma que su asignación fue fácil de hacer.

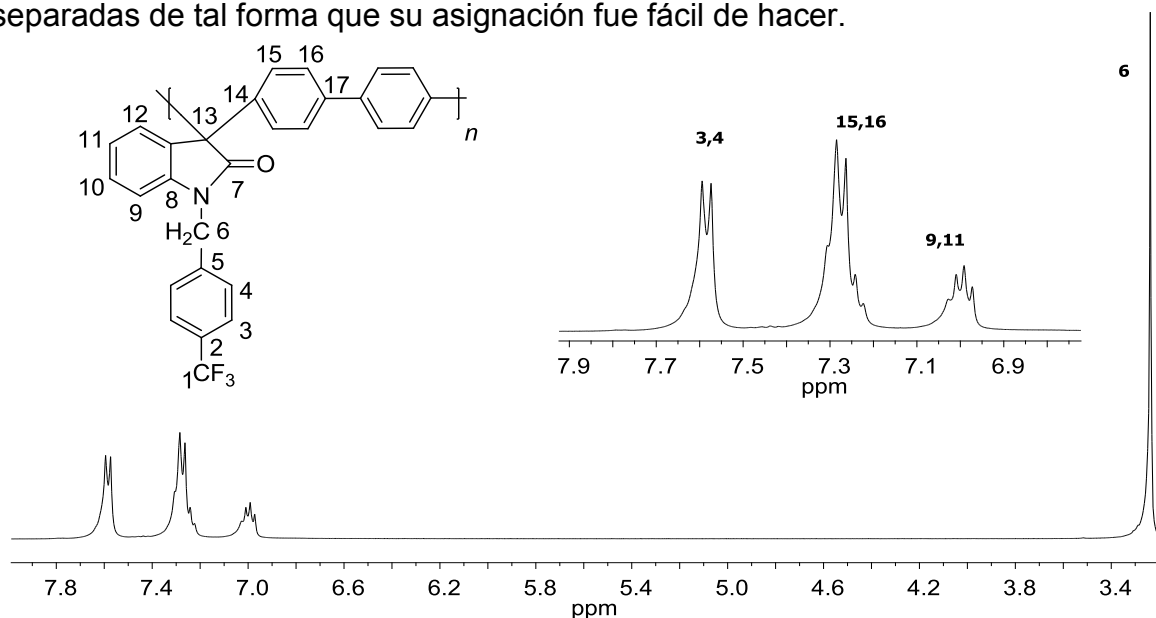


Figura 141. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1aw** en DMSO- d_6 .

Como puede observarse en el espectro completo, no hay rastros del protón de la amida, por lo que se puede afirmar que la sustitución fue completa o muy cercana al 100% en condiciones suaves de reacción. Por su parte, el espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1aw** también está bien definido.

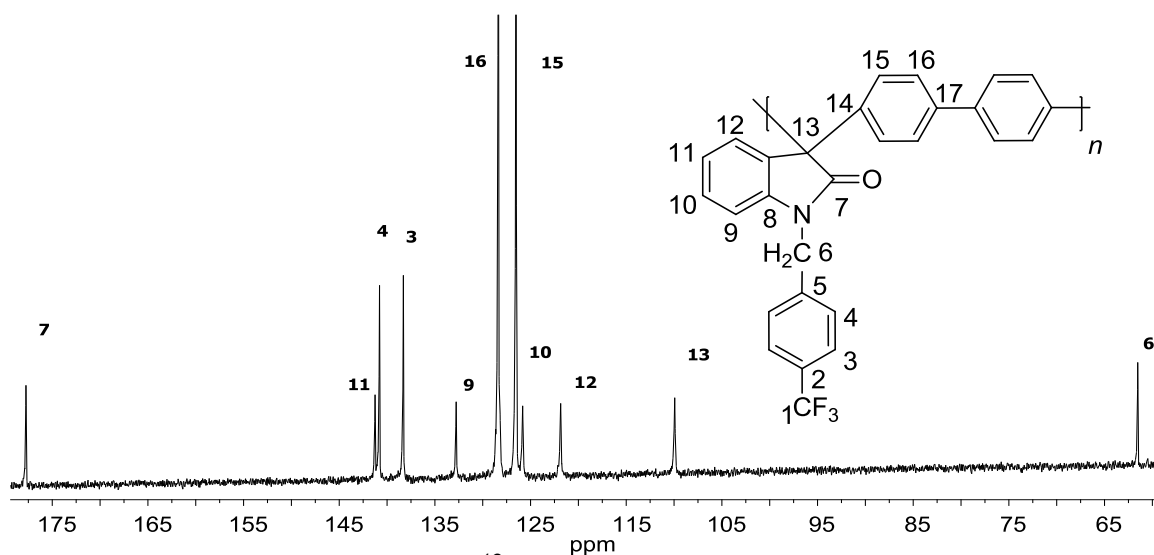


Figura 142. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1aw** en DMSO- d_6 .

La estructura de un polímero lineal con orientación *para* fue confirmada en la interpretación de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C . Se obtuvieron 0.24 g, rendimiento de 63.7%. $\eta = 0.84$ dL/g.

2.- Incorporación de grupos reticulantes que impiden la densificación

Este tipo de diseño de materiales consiste en añadir un alquino como grupo pendiente, el cual se entrecruzaría dentro de la matriz polimérica al aplicarle calor. Las membranas hechas con dicho polímero conservarían durante más tiempo sus propiedades de permeación de gases.

3.14.4 Síntesis del polímero **1ap**

Los colegas de la Universidad Iberoamericana nos pidieron un polímero que retrasara la densificación de las películas. Para alcanzar dicho objetivo, se debería elaborar una película polimérica y medir su permeabilidad en función del tiempo. Entre más tiempo pasa (6 meses a 1 año) menor es la permeabilidad de la película. La disminución de la permeabilidad se debe a un compactamiento (densificación) entre las cadenas poliméricas en el estado sólido.

Para disminuir dicho fenómeno, se propuso la posibilidad de incorporar grupos que se entrecruzarán dentro de las películas, de esta manera, se retrasaría considerablemente la densificación (figura 143).

Se agregaron **1a** (0.36 g, 1.5 mmol) y 5 mL de 1-metil-2-pirrolidona (NMP) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Se añadió bromuro de propargilo (ó **p**) (0.15 mL, 1.75 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.3 mL, 1.75 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.49 g, rendimiento de 69.1%. $\eta = 0.31$ dL/g.

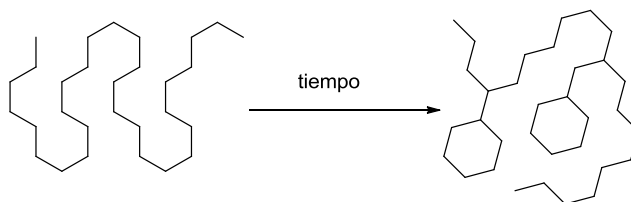


Figura 143. Modelo de densificación de cadenas poliméricas.

El espectro de IR del polímero **1ap** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en 3385 cm^{-1} elongación N-H de la amida, en 3034 cm^{-1} elongación C-H de aromáticos, 2166 cm^{-1} elongación C-H de alquino, 1716 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1616 y 1493 cm^{-1} C=C aromáticos y en 1469 cm^{-1} torsión de C-H alifáticos.

El espectro de RMN de ^1H del polímero reveló que la sustitución de N-H por bromuro de propargilo no fue completa, sin embargo, si se detectaron los protones de metileno y el protón del alquino.

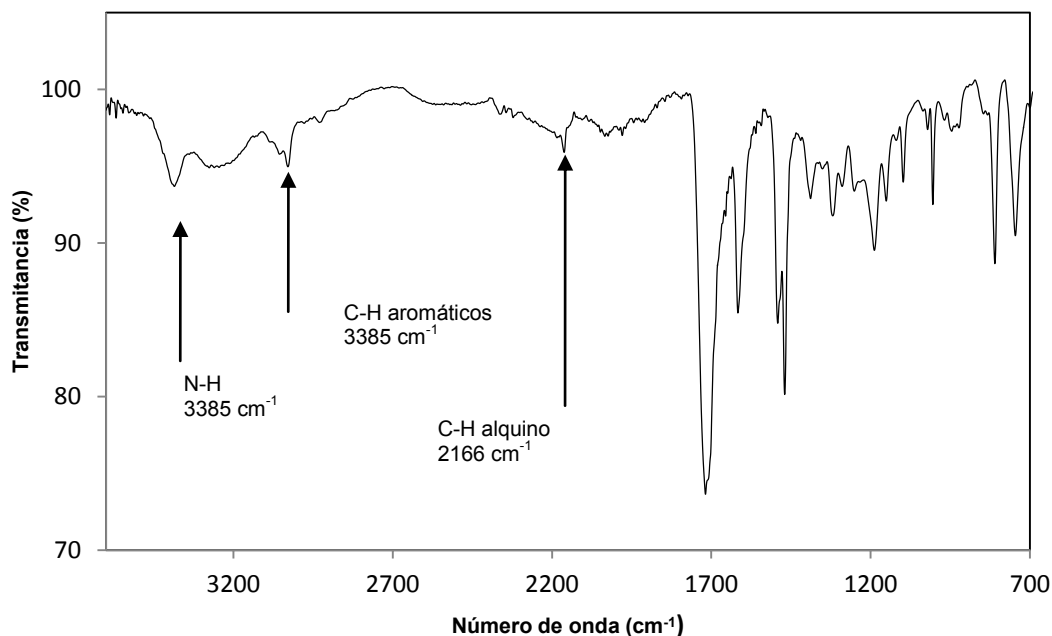


Figura 144. Espectro de IR-FT del polímero **1ap**.

En la región de los protones aromáticos, se tienen bien identificados los protones residuales del anillo de bifenilo, sin embargo, hay una mezcla de las señales de los anillo de isatina (oxindole) con y sin sustitución del bromuro.

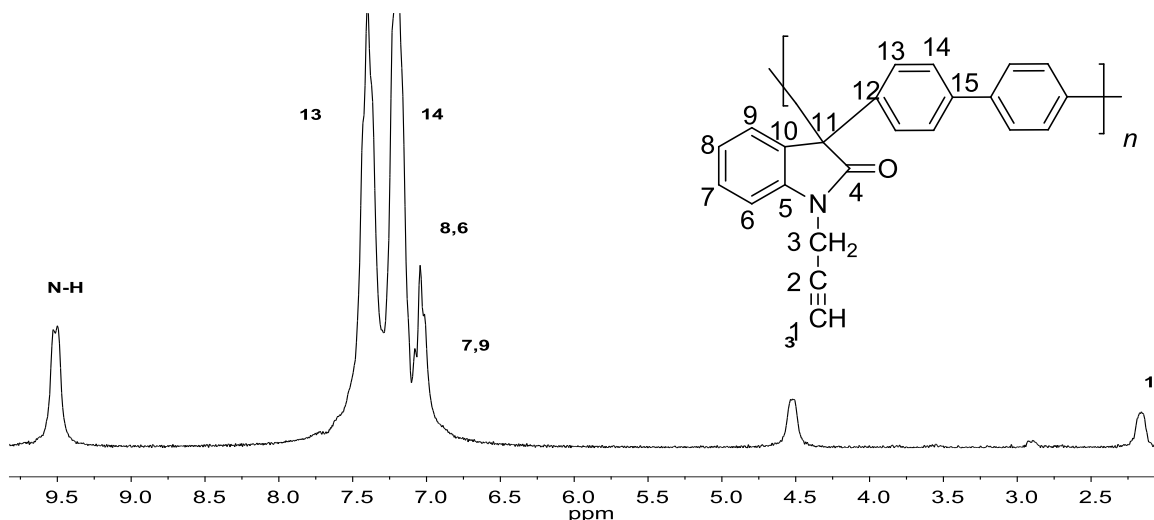


Figura 145. Espectro de RMN de ¹H del polímero **1ap** en CDCl₃ + CF₃COOH.

El espectro de RMN de ¹³C del polímero **1ap** mostró la señal del carbonilo solitario como se esperaba, la región de los carbonos aromáticos estaba bien definida.

También se observan los acoplamientos C-F del ácido trifluoro acético que se utilizó para disolver la muestra (hay dos señales por las diferentes densidades de la muestra). En regiones más protegidas, se encuentran los carbonos correspondientes al alquino, el carbono cuaternario del oxindole y el carbono de los metilenos.

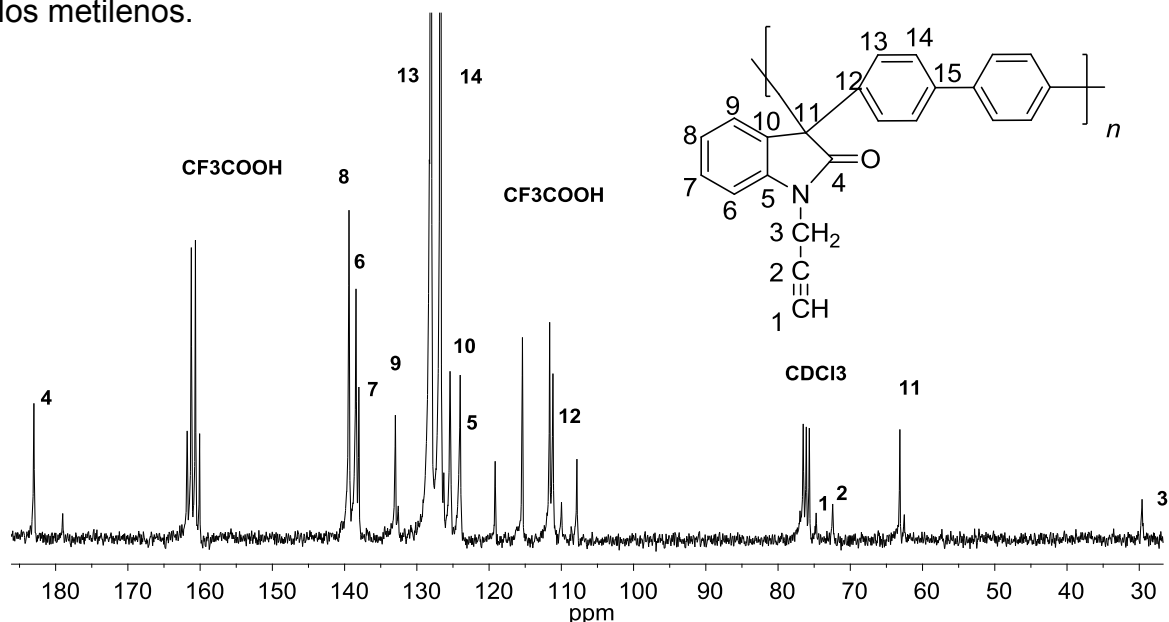


Figura 146. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1ap** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

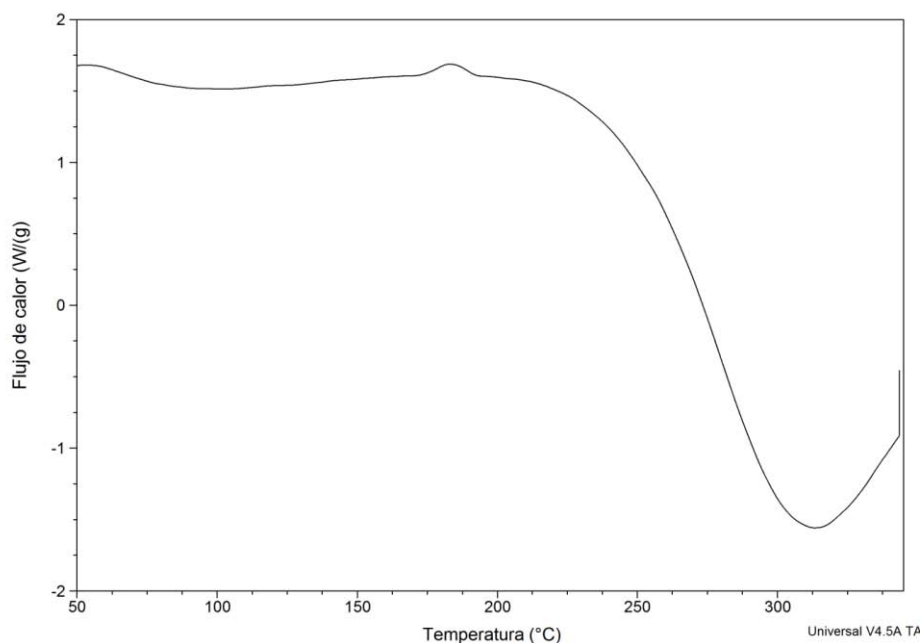


Figura 147. DSC del polímero **1ap**.

Con la interpretación de los espectros de IR y RMN se puede afirmar que se obtuvo un polímero lineal sin defectos estructurales. Después de caracterizar el polímero mediante espectroscopias, llegó el turno del análisis térmico.

El resultado del DSC fue que si había entrecruzamiento del polímero, como está reportado en tablas, el entrecruzamiento de grupos pendientes se da en el intervalo de 250-300°C. Debe mencionarse que el polímero no se descompone a dichas temperaturas, por lo que puede seguirse utilizado (figura 147).

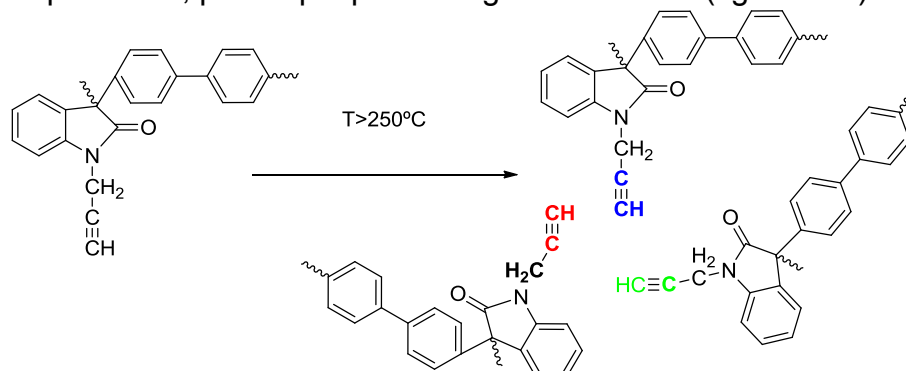


Figura 148. Representación de cadenas de **1ap** antes de llegar a la temperatura de entrecruzamiento.

Después de optimizar las condiciones del tratamiento térmico, se envió un lote de película a la Universidad Iberoamericana para hacerle estudios de permeación de gases. Los experimentos de permeación están en curso en dicha universidad.

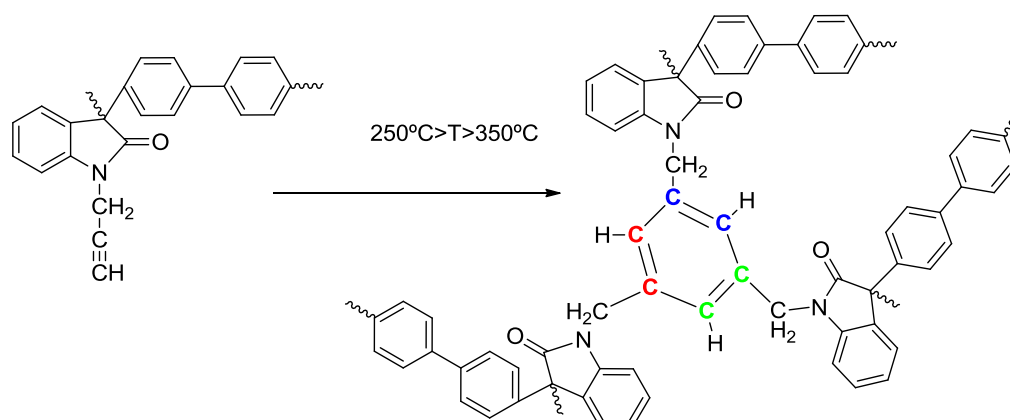


Figura 149. Entrecruzamiento dirigido de cadenas de **1ap**.

Se espera que el polímero **1ap** tratado térmicamente reduzca considerablemente la densificación de las cadenas poliméricas en el estado sólido. Se obtuvieron 0.49 g, rendimiento del 69.1%, $\eta = 0.31$ dL/g.

3.- Incorporación de grupos voluminosos

Se unieron grupos pendientes voluminosos a la matriz polimérica inicial para ver como afectaba las propiedades de los polímeros. En particular, se

esperaba que la *td* (temperatura de descomposición) de los productos disminuyera con respecto al polímero original.

3.14.5 Síntesis del polímero **1aq**

Se agregaron **1a** (0.25 g, 1.05 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió 3-(bromoacetil)coumarina (ó **q**) (0.28 g, 1.05 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.18 mL, 1 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas.

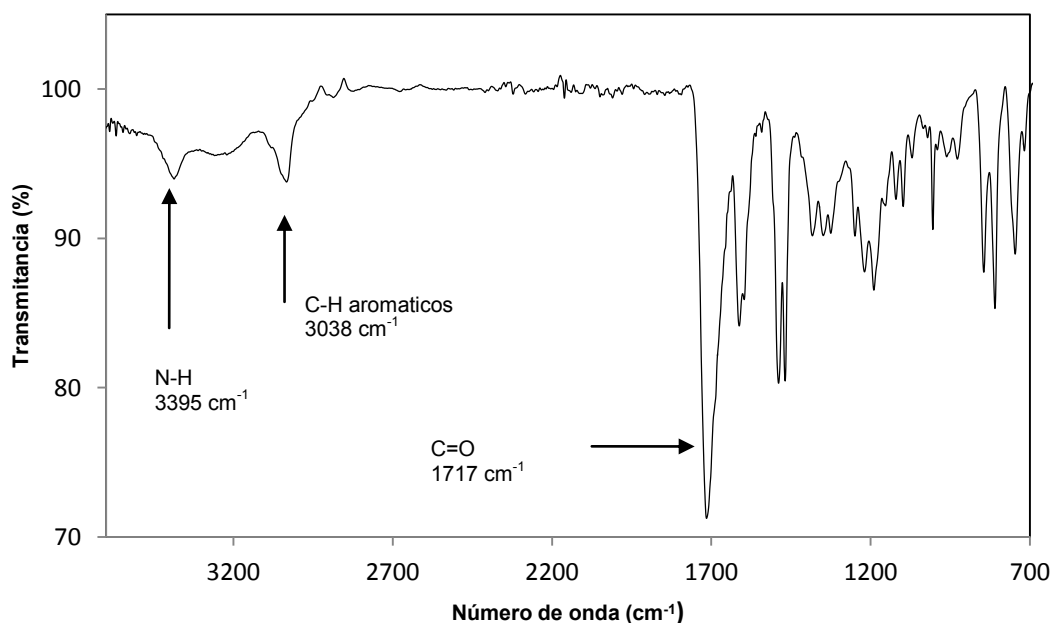


Figura 150. Espectro IR FT del polímero **1aq**.

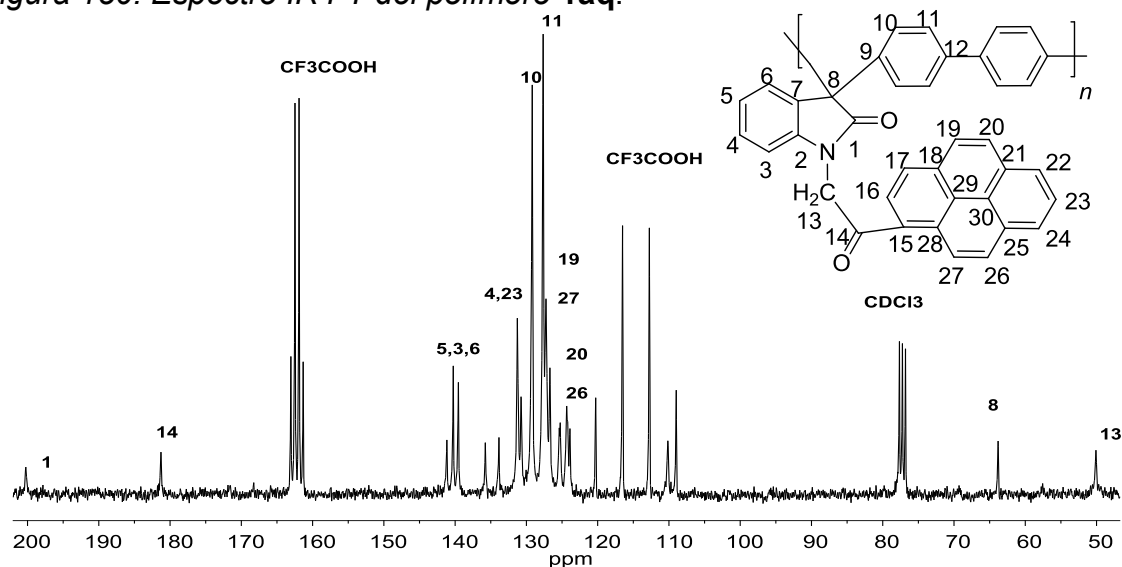


Figura 151. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1aq** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.33 g, rendimiento de 64.4%, $\eta = 0.30$ dL/g.

El espectro de IR del polímero **1aq** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en 3395 elongación N-H de la amida, en 3035 cm^{-1} elongación C-H de aromáticos, 1717 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1614 y 1489 cm^{-1} C=C aromáticos y en 1467 cm^{-1} torsión de C-H alifáticos. Por la señal de elongación N-H es posible que el polímero no esté completamente sustituido.

En el espectro de RMN de ^{13}C también se asignaron las señales correspondientes al residuo de coumarina. El carbono del carbonilo en alto campo 1, los diferentes carbonos aromáticos, el carbono cuaternario 8 y el carbono de metileno 13.

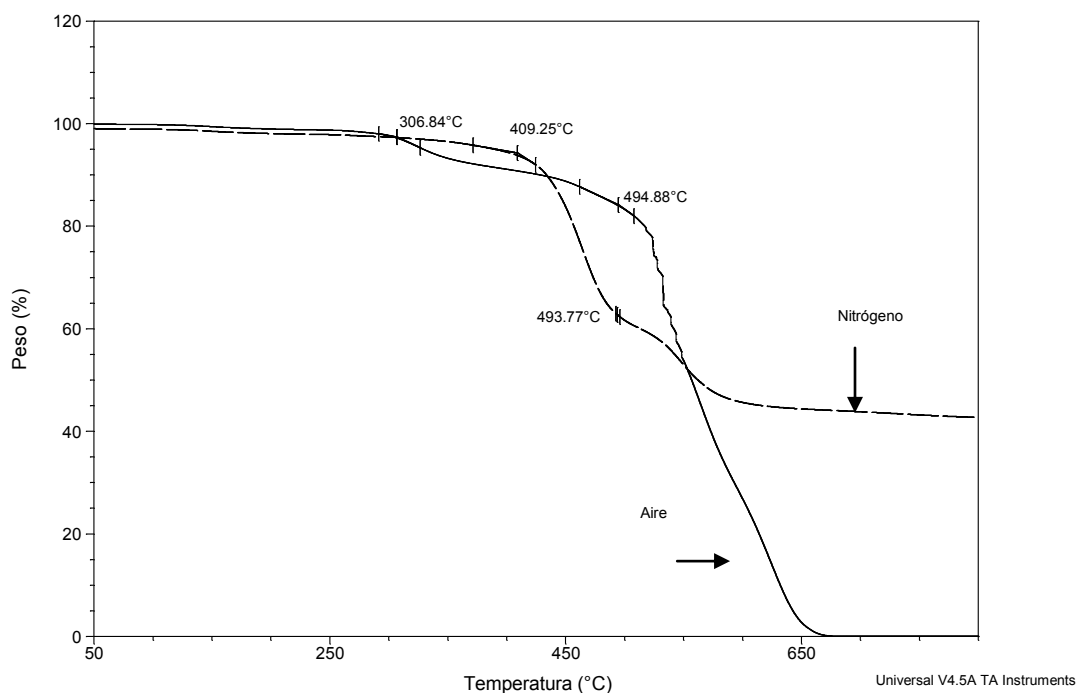


Figura 152. TGA del polímero **1aq**.

Como otros polímero disueltos en mezcla de cloroformo y ácido trifluoroacético, se detectaron dos acomplamientos de C-F debidos a las diferentes densidades que adquiere el polímero y los disolventes. Una vez confirmada la incorporación del grupo colgante, se hizo el análisis térmico. El polímero matriz **1a**, empieza a degradarse en el aire, a una temperatura de 479°C, mientras que en nitrógeno comienza la degradación en 532°C. Por su parte el polímero modificado **1aq** comienza su descomposición en aire a los 307°C y en nitrógeno a 409°C. Esto significa que la hipótesis es correcta, la incorporación de un grupo colgante voluminoso disminuye la temperatura de degradación de un polímero.

En conclusión se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, sin defectos, con alta regioselectividad. Se obtuvieron 0.33 g, rendimiento de 64.4%, $\eta = 0.30$ dL/g.

3.14.6 Síntesis del polímero **1ar**

Se agregaron **1a** (0.25 g, 1.05 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió 1-(bromoacetil)pireno (ó **r**) (0.34 g, 1.05 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.18 mL, 1 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.45 g, rendimiento de 82%, $\eta = 0.45$ dL/g.

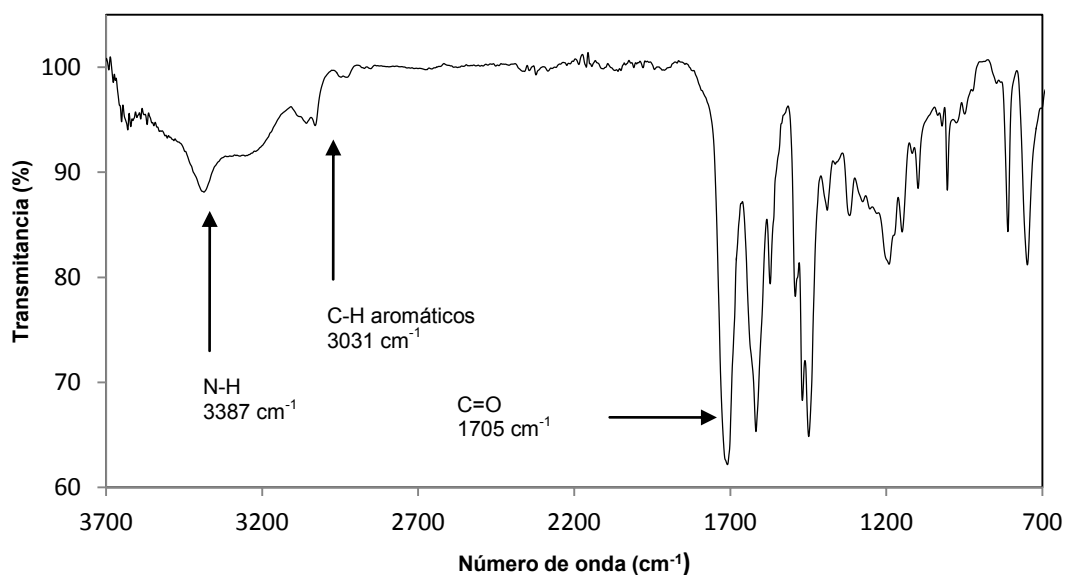


Figura 153. Espectro de IR FT del polímero **1ar**.

El espectro de IR del polímero **1ar** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3387 cm^{-1} elongación N-H, 3031 cm^{-1} C-H aromáticos, 1705 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1616 y 1446 cm^{-1} torsión C=C de aromáticos. Como el espectro de IR mostró la señal de elongación de N-H de la amida, es muy probable que el polímero no esté completamente sustituido por el derivado de pireno.

La solubilidad del polímero **1ar** era pobre, solo se disolvió en NMP. Como no se disolvió en los disolventes deuterados disponibles, no se pudieron coleccionar los espectros de RMN. Para afirmar o rechazar la hipótesis de que los grupos

voluminosos disminuyen la temperatura de descomposición de un polímero, se hicieron los estudios de TGA en aire y nitrógeno.

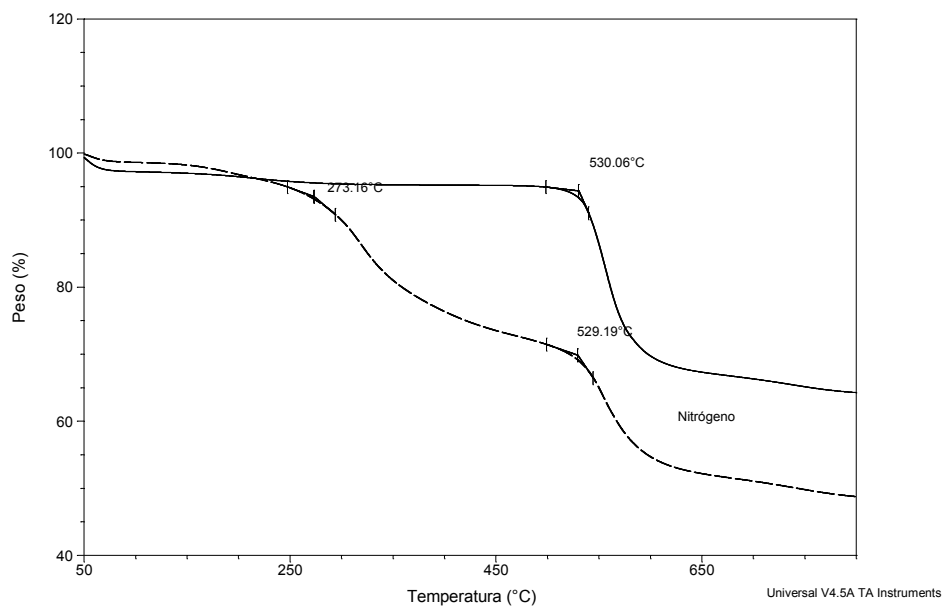


Figura 154. Comparativo de descomposición de **1a** (línea continua) vs **1ar** (línea punteada) en nitrógeno.

En la figura 154, la línea continua representa el polímero N-H, es decir, el material de partida, el polímero empieza a descomponerse alrededor de 530°C. Mientras que en la línea punteada, es decir, el polímero N-pireno la composición empieza desde 273°C. Los resultados mostraron que la hipótesis era correcta, la incorporación de grupos voluminosos disminuye la temperatura de descomposición de los polímeros modificados. Se obtuvieron 0.45 g, rendimiento de 82%, $\eta = 0.45$ dL/g.

3.14.7 Síntesis del polímero **1au**

Se agregaron **1a** (0.2 g, 0.8 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió 9-bromofluoreno (ó **u**) (0.31 g, 1.25 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.2 mL, 1.26 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.2 g, rendimiento de 53.9%, $\eta = 0.91$ dL/g.

El espectro de IR del polímero **1au** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en, 3393 cm^{-1} elongación N-H, 3033 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 1701 cm^{-1} carbonilo, 1619 y 1494 cm^{-1} torsión C=C aromáticos. El espectro de IR

mostró una señal intensa del enlace N-H, al superponer los IR's del polímero **1au** vs **1a** reveló que la sustitución química fue muy pobre con respecto al material de partida (figura 155).

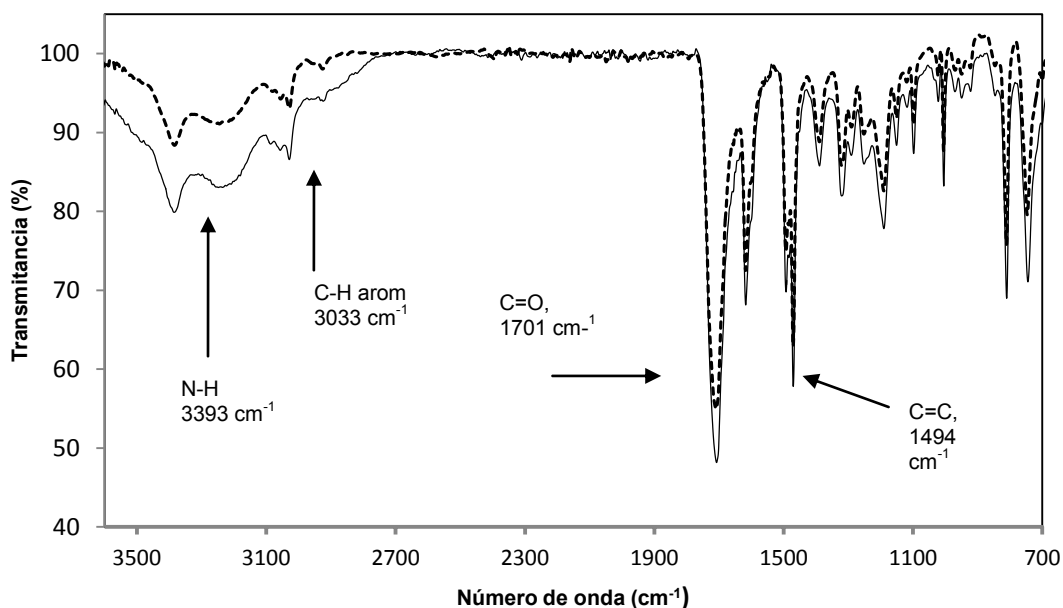


Figura 155. Espectros de IR FT, polímero **1au** línea discontinua, **1a** línea continua.

Aunque se intentaron varias condiciones de reacción, en ninguna se obtuvo polímero sustituido con 9-bromofluoreno. Como el polímero no se pudo solubilizar, no se pudieron adquirir los espectros de RMN. Se obtuvieron 0.2 g, rendimiento de 53.9%, $\eta = 0.91$ dL/g.

4.- Incorporación de grupos térmicamente lábiles

Se añadieron grupos funcionales al polímero **1a** para incrementar las propiedades de permeación o selectividad de gases de membranas poliméricas. Después de aplicar tratamiento térmico a las membranas, se esperaba un aumento en su capacidad para permear gases, dado que los grupos lábiles dejarían huecos en la membrana, facilitando el flujo de gases.

3.14.8 Síntesis del polímero **1at**

Se agregaron **1a** (0.20 g, 0.8 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después de que el polímero **1a** se solubilizó completamente, se añadió bromo acetato de terbutilo (ó **t**) (0.18 mL, 1.26 mmol) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0.2 mL, 1.26 mmol). La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un

polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.45 g, rendimiento de 59%, $\eta = 2.0$ dL/g.

El espectro de IR del polímero **2a** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3034 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 2972 cm^{-1} elongación C-H alifáticos, 1720 cm^{-1} elongación C=O carbonilo, 1609 y 1491 cm^{-1} torsión de C=C aromáticos, 1359 cm^{-1} torsión de alqueno y tertbutilo.

Los resultados de modificación química fueron buenos, la incorporación del bromo acetato de tertbutilo permitió cambiar la solubilidad de **1a**, de insoluble en THF a soluble, con dicha característica, se pudo evaluar el peso molecular de los polímeros **1at** y **1bt** mediante GPC usando THF como disolvente.

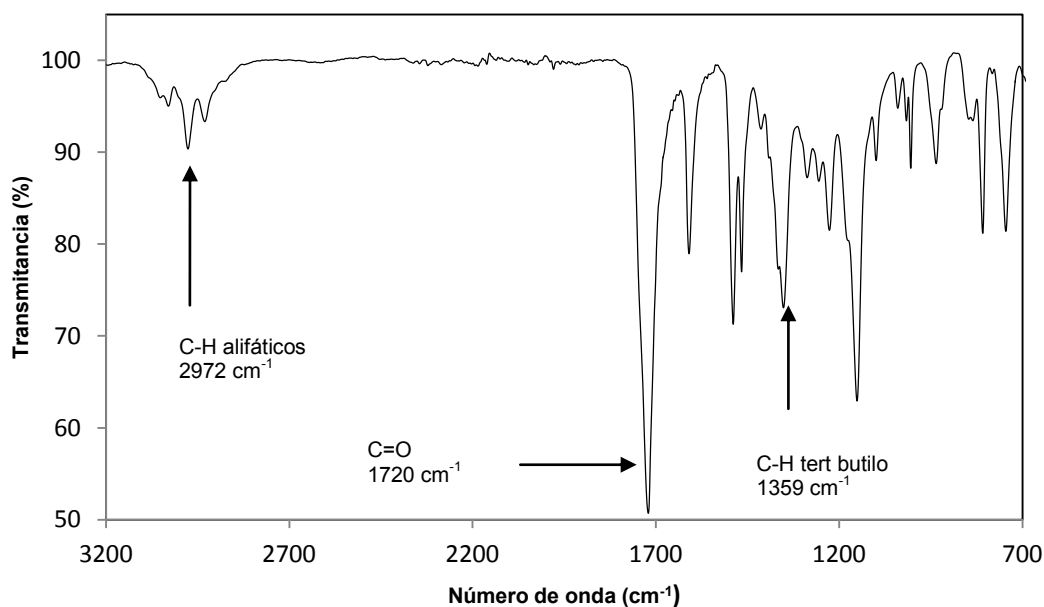


Figura 156. Espectro de IR FT del polímero **1at**.

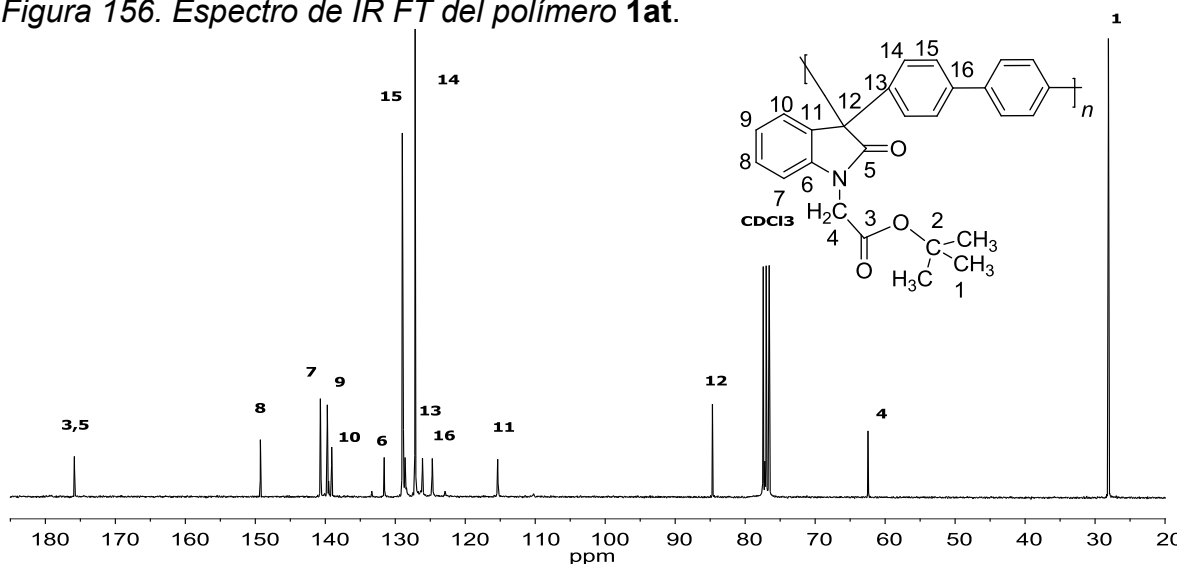


Figura 157. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1at** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^1H de **1at** se discutió en la sección de **1a**. El espectro de RMN de ^{13}C confirmó la asignación que se hizo con protones, es decir, se identificaron los carbonos de los carbonilos, (5) de la amida y (3) del acetato. Los carbonos de mayor intensidad corresponden a los residuos del bifenilo, en este caso la orientación es *para*, el resto de los carbonos aromáticos se pudo establecer con relativa facilidad. También se asignaron las señales de dos carbonos cuaternarios, el carbono 2 une los metilos del tertbutilo y el carbono 12 une el anillo de oxindole con el resto de bifenilo. Una vez establecida la estructura química del polímero **1at**, se procedió a realizar los estudios térmicos.

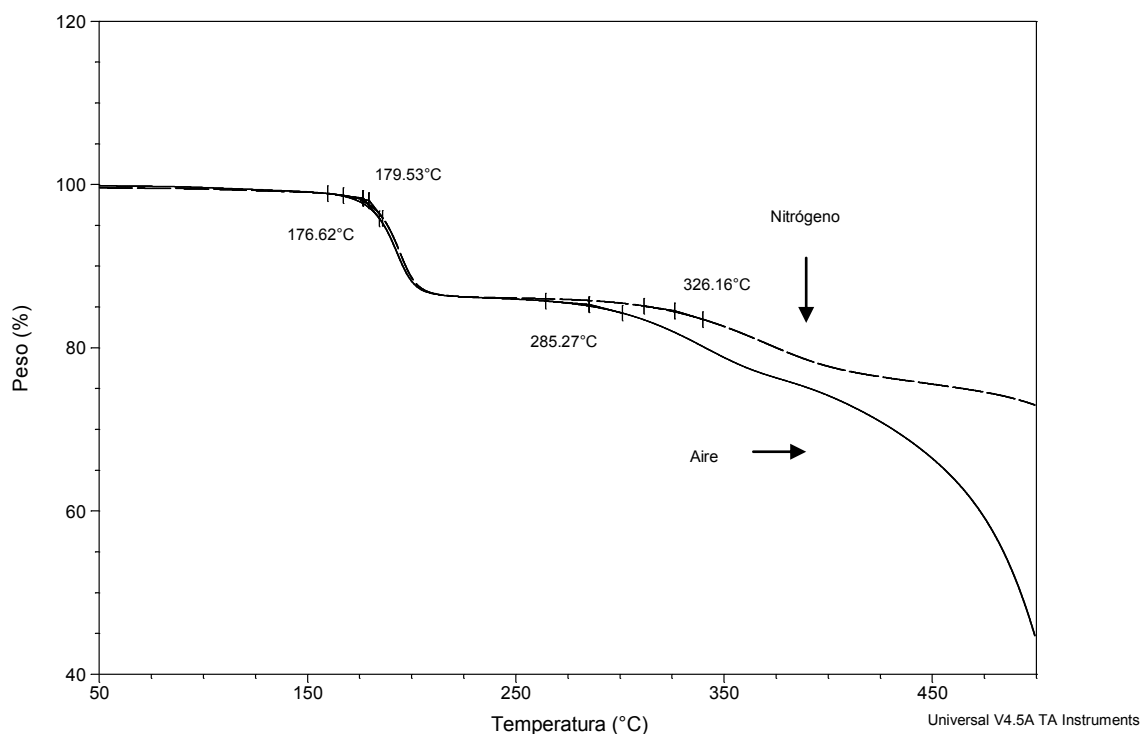


Figura 158. TGA del polímero **1at**.

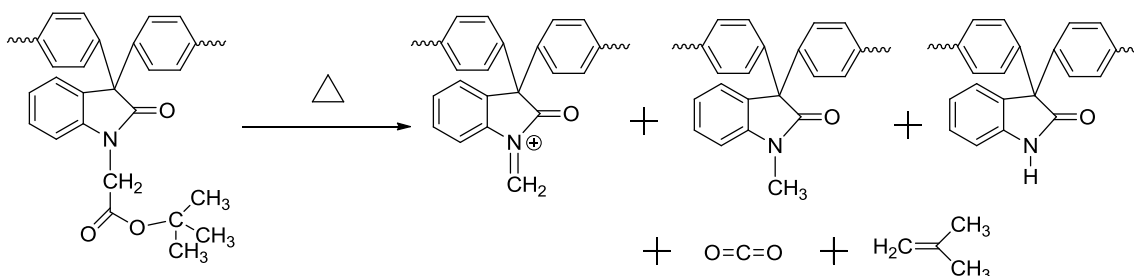


Figura 159. Descomposición térmica teórica del polímero **1at**.

La descomposición del polímero **1at** comienza a 177°C en aire, en 285°C tiene otra pérdida de peso. La 1ª pérdida de peso se piensa que corresponde a la salida de isobutileno, la 2ª a la salida de dióxido de carbono (figura 159). El polímero no tiene t_g y su descomposición total es superior a los 500°C. El

termograma (figura 158) reveló la salida del acetato de terbutilo en condiciones relativamente bajas de temperatura. Sin embargo, si la temperatura se aplicaba a las películas en periodos cortos (10-30 minutos), no se eliminaba por completo el grupo pendiente. Por lo tanto, no se tenía buena reproducibilidad y se descartó su uso para más estudios de permeación de gases. Sin embargo, se siguió utilizando el polímero **1at** para estudios de peso molecular. Se obtuvieron 0.45 g, rendimiento de 59%, $\eta = 2.0$ dL/g.

3.14.9 Síntesis del polímero **1aboc**

Se agregaron **1a** (0.2 g, 0.8 mmol), di-terbutil dicarbonato (ó **boc**) (0.27 g, 1.26 mmol) y 3 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. Después se añadió gota a gota dimetilaminopiridina (0.21 mL, 1.26 mmol) disuelta en 2 mL de NMP. La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. El contenido del matraz se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco. Se purificó el polímero con una extracción de metanol caliente. Se producto pesó 0.24 g, rendimiento de 74.3%, $\eta = 1.77$ dL/g.

El espectro de IR del polímero **1aboc** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3052 cm^{-1} C-H aromáticos, 2980 y 2929 cm^{-1} elongaciones de C-H alifáticos, 1795 cm^{-1} elongación de carbonilo de amida (del terbutilo), 1763 cm^{-1} elongación de ambos carbonilos, 1734 cm^{-1} carbonilo de amida (del anillo de oxindole), 1603 y 1480 cm^{-1} torsión C=C aromáticos, 1147 cm^{-1} elongación C-H de tert butilo.

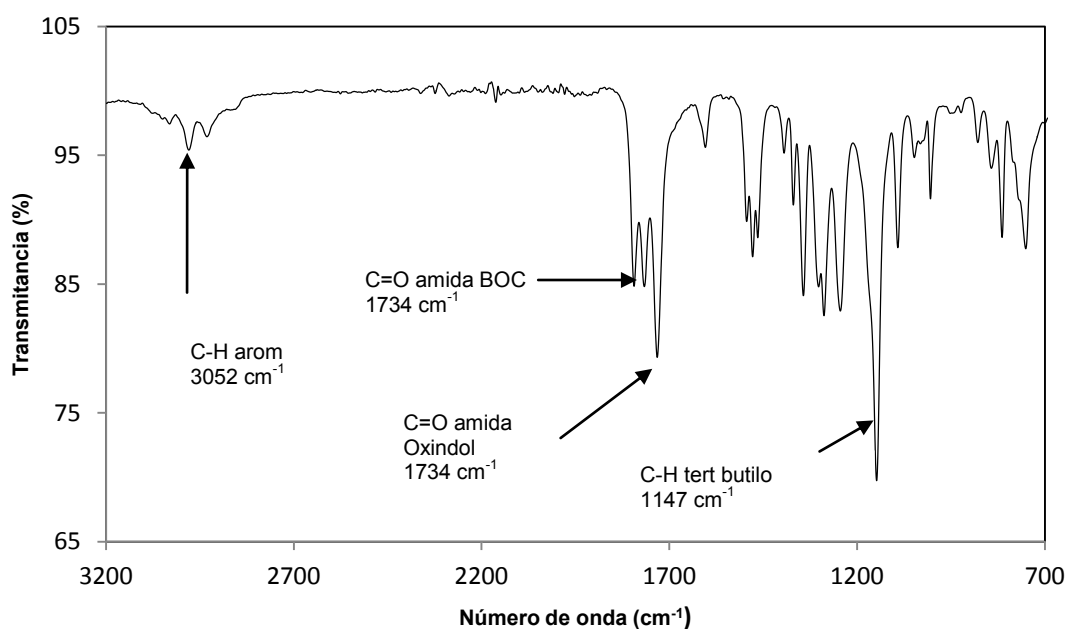


Figura 160. Espectro de IR FT del polímero **1aboc**.

El espectro de RMN de ^1H mostró la señal de los protones de metilenos 1 y las señales de los protones aromáticos. Las señales con mayor intensidad eran los protones del resto de bifenilo 3 y 14, mientras que las señales del anillo de oxindole se separaron y fueron fáciles de asignar. Se encontró una estructura lineal, regioselectiva, con sustitución en *para*. No se detectó señal de N-H de la amida.

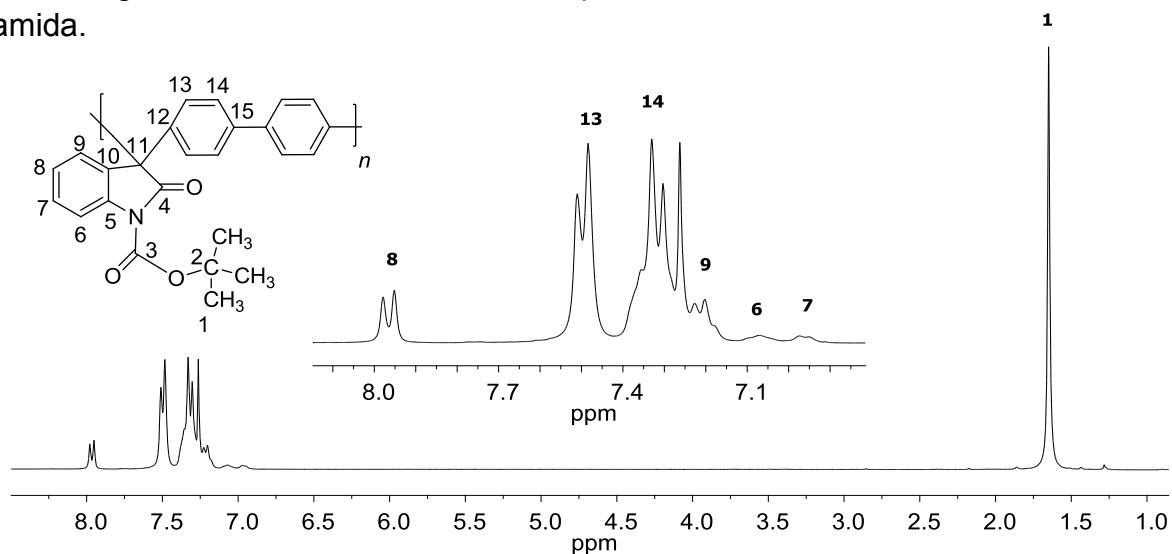


Figura 161. Espectro de RMN de ^1H de **1aboc** en CDCl_3 .

Por su parte, el espectro de ^{13}C mostró las señales de los carbonilos 3 y 4 en la misma posición. El resto de las señales están separadas, los carbonos aromáticos del resto del bifenilo repiten como las señales más intensas.

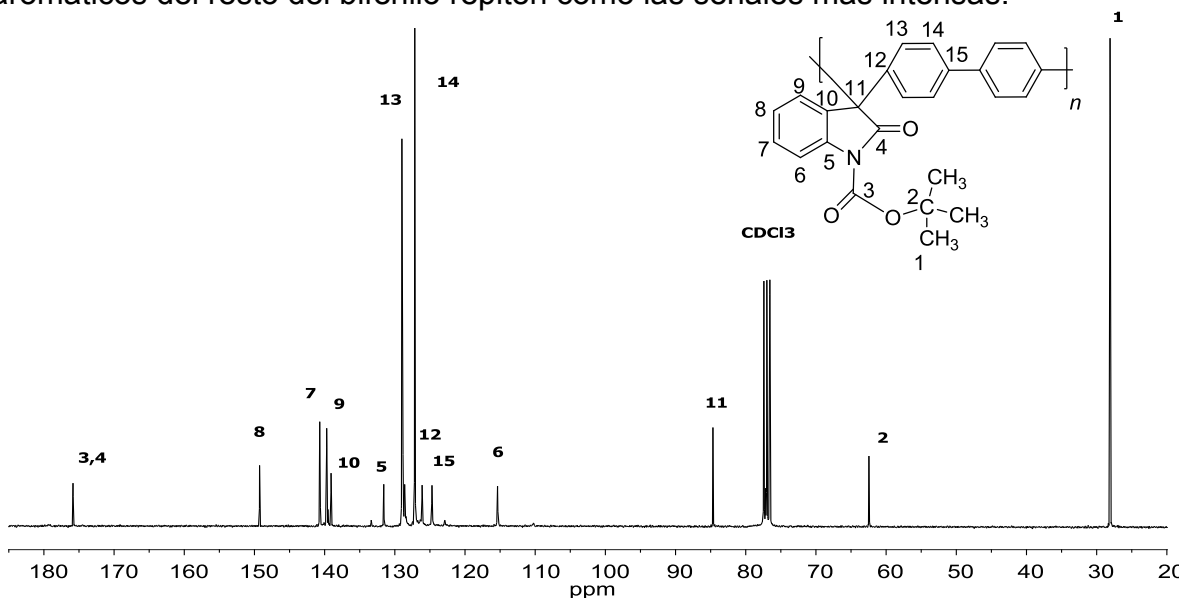


Figura 162. Espectro de RMN de ^{13}C de **1aboc** en CDCl_3 .

El resto de los carbonos aromáticos generan una estructura lineal con sustitución en *para*. El carbono cuaternario 11 une al oxindole con el bifenilo y el

carbono 2 une a los metilenos del tertbutilo. El carbono 1 es aquel de los metilenos del tert-butilo. Como no se encontró la señal de N-H ni el espectro de IR ni en el de protón, se puede afirmar que el polímero está completamente sustituido por el grupo **boc**.

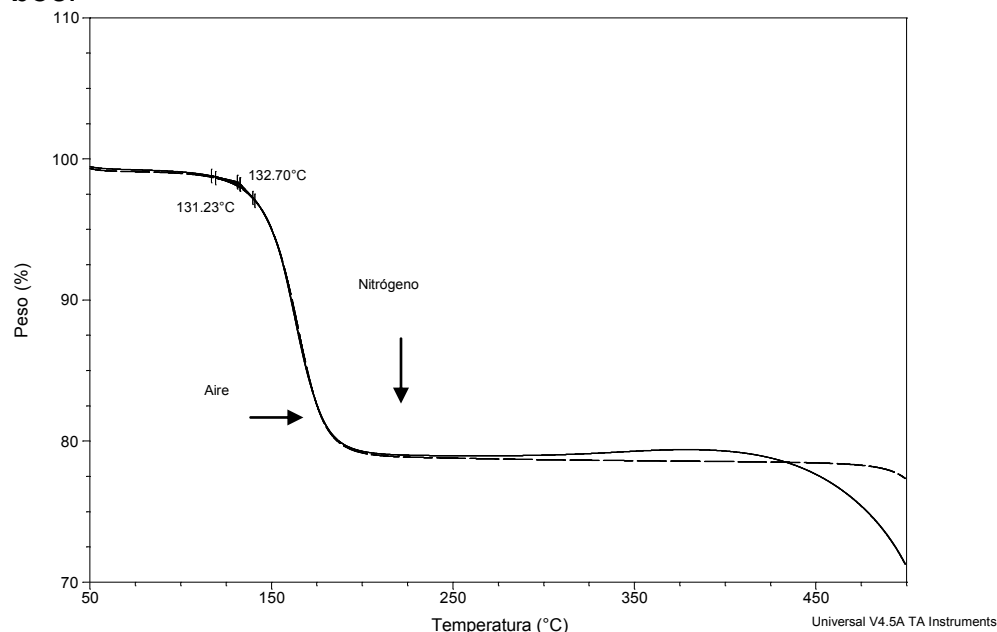


Figura 163. TGA del polímero **1aboc**.

Una vez caracterizado el polímero, se procedió a preparar una película. El polímero **1aboc** se disolvió en cloroformo. Después de preparar la película por medio del método de casting, se sometió a tratamiento térmico.

El TGA mostró una sola pérdida de peso en 133°C en nitrógeno, lo cual significa que la fragmentación del grupo pendiente se dio en un solo paso (figura 164).

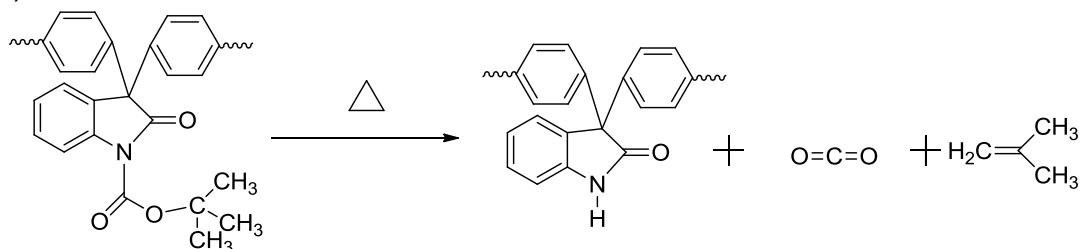


Figura 164. Especies generadas después de tratamiento térmico de **1aboc**.

En la literatura [60] fue reportado que al aplicar temperatura a un polímero que tuviera **boc** en su estructura, los gases salientes serían dióxido de carbono e isobutileno. A diferencia de **1at** donde la expulsión del grupo saliente después de tratamiento térmico podía ser parcial o total (figura 159), los polímeros con **boc**, garantizaban la expulsión total de los grupos salientes. Los resultados eran prometedores, la caracterización de permeación de gases sigue su curso en la

Universidad Iberoamericana. Se obtuvieron 0.24 g, rendimiento de 74.3%, $\eta = 1.77$ dL/g.

5.- Materiales con propiedades mejoradas para permeación de gases

En esta sección se incluyeron grupos pendientes que se esperaba otorgaran mejoras en la selectividad o permeabilidad de membranas poliméricas. La propiedad determinante para la formación de películas era la solubilidad de los polímeros modificados en THF o cloroformo, disolventes empleados en la técnica de casting.

3.14.10 Síntesis del polímero **1az**

Se agregaron **1a** (4 g, 16.8 mmol) y 20 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 25 mL. La disolución se calentó a 90 °C, posteriormente se agregó formaldehído (ó **z**) (2.8 mL, 100.7 mmol). La reacción de color amarilla se agitó durante 4 horas. Se vertió el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 3.8 g, rendimiento de 99%. $\eta = 0.62$ dL/g. El polímero modificado **1az** fue soluble en cloroformo, se prepararon películas por el método de "casting".

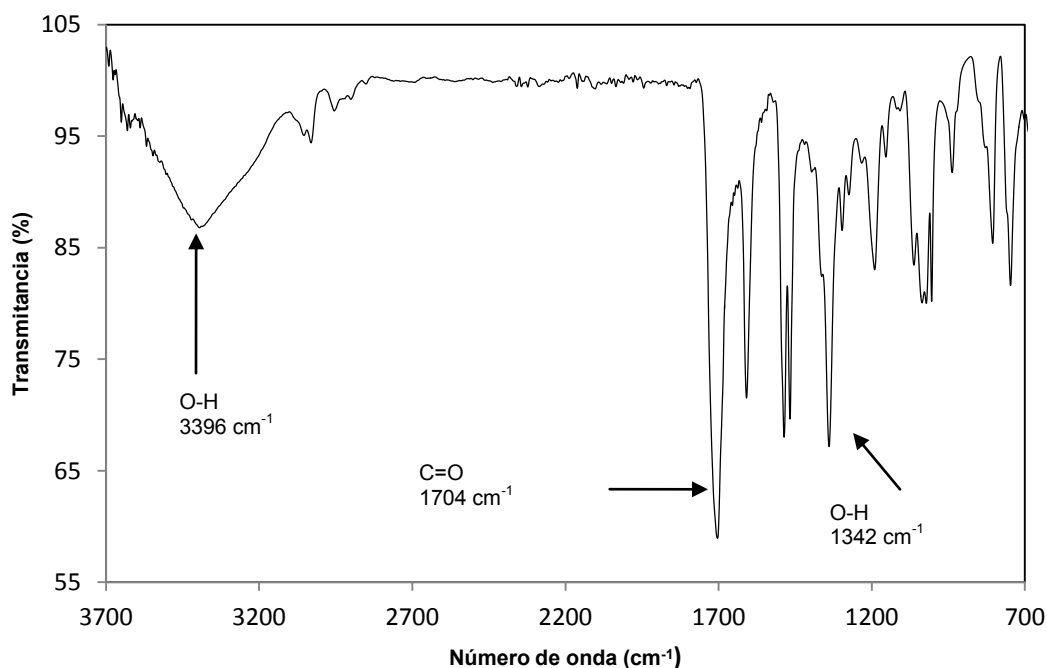


Figura 165. Espectro de IR FT del polímero **1az**.

Se sometieron muestras de película a tratamiento térmico y se caracterizaron mediante IR. Los resultados fueron prometedores (ver capítulo aplicaciones). El espectro de IR FT del polímero **1az** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3896 cm^{-1} elongación O-H. En 3037 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 2942 cm^{-1} elongación de C-H alifáticos, 1704 cm^{-1} elongación C=O de carbonilo, 1607 y 1485 cm^{-1} elongación C=C de aromáticos, 1342 y 1060 cm^{-1} corresponden a las torsiones de O-H.

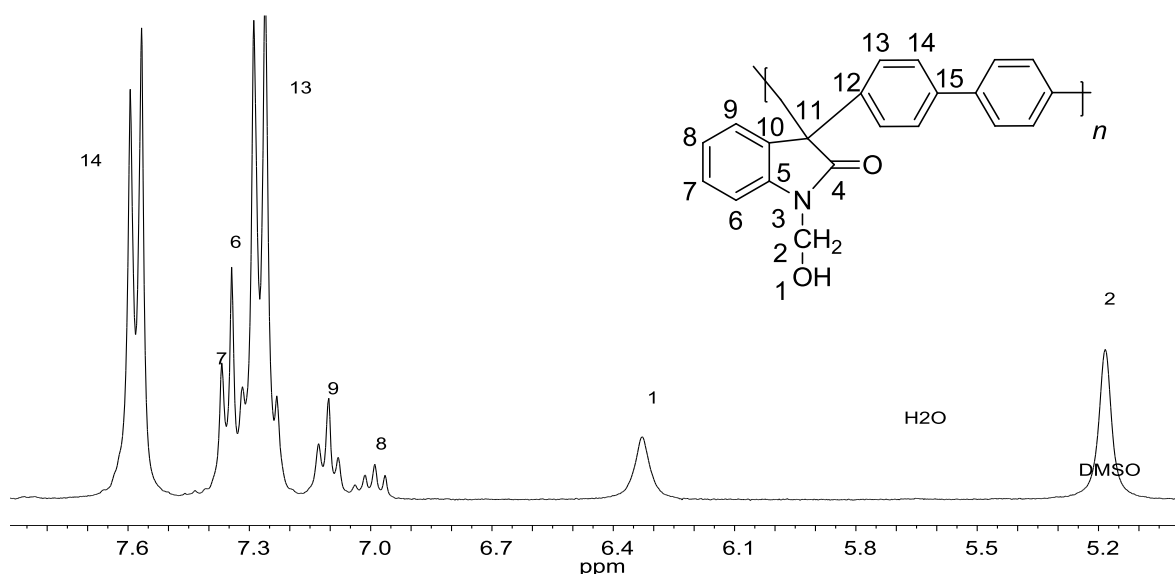


Figura 166. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1az** en DMSO-d_6 .

El espectro de RMN de ^1H mostró las señales para un polímero 100% modificado. La señal del protón de alcohol 1, la de los metilenos 2 y la ausencia de la señal del N-H confirman lo anterior. Las señales de los protones del anillo de oxindole se traslapan con la señal 13 del resto de bifenilo. Las señales 13 y 14 fueron las de mayor intensidad. Como no se encontraron señales adicionales, se puede afirmar que se obtuvo polímero lineal, regioselectivo, sustituido en la posición *para*. Se obtuvieron 3.8 g, rendimiento de 99%, $\eta = 0.62\text{ dL/g}$. Los resultados sobre la permeación de gases de este polímero se pueden ver en el capítulo aplicaciones.

3.14.11 Síntesis del polímero **1azx**

En colaboración con la Universidad Iberoamericana, se planeó la síntesis de un polímero que contuviera grupos colgantes silano. La hipótesis era que los grupos silano serían voluminosos y aumentarían la permeabilidad. Se intentó con una reacción de prueba que el formaldehído podía incorporarse al polímero **1a**. Y posteriormente al polímero **1az** se le incorporarían grupos silano para dar el

producto **1azx**. Se agregaron **1az** (0.2 g, 0.8 mmol), 3 mL de THF y hexametildisilazano (ó **x**) (0.21 mL, 1.26 mmol) a un matraz Erlenmeyer de 5 mL. La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 24 horas. Se precipitó el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero insoluble. Además, se hicieron ensayos de reacción con temperaturas moderadas, sin embargo el reactivo se escapaba y no había reacción. El polímero resultó difícil de manejar (parecía chicle), por lo que su purificación no fue posible, de tal manera que se descartó su estudio.

3.14.12 Síntesis del polímero **1azy**

De manera idéntica a **1azx**, se quería incorporar grupos silano al polímero **1az**. Se agregaron **1az** (0.2 g, 0.8 mmol) 3 mL de tetracloroetano y hexametildisilano (ó **y**) (0.21 mL, 1.26 mmol) a un matraz de 5 mL. La reacción de color blanca lechosa se agitó durante 1 hora. Se vertió el contenido del matraz en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero insoluble.

El cambio de disolvente, de reactivo y de coloración de la reacción hacían suponer que hubo anclaje del grupo pendiente. En los diversos ensayos de purificación no se logró expulsar el hexametildisilano de la matriz polimérica. Después de secar el polímero, se hicieron pruebas de solubilidad en disolventes de diferentes polaridades. Se obtuvo polímero insoluble. Este polímero se pudo manejar y se caracterizó por IR y análisis térmico.

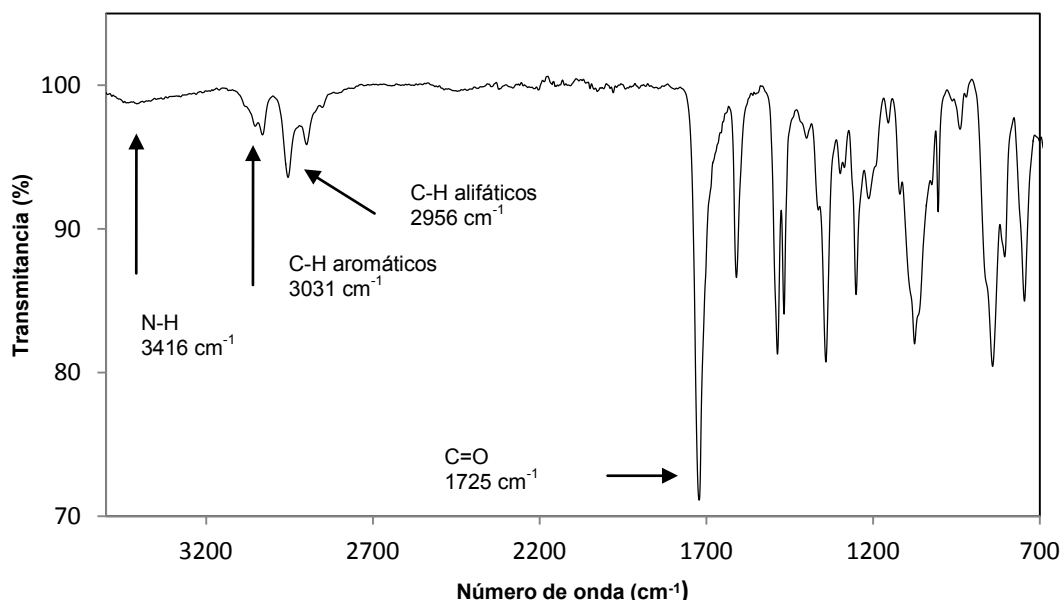


Figura 167. Espectro de IR FT del polímero **1azy**.

El espectro de IR del polímero **1azy** mostró las señales debidas a los grupos funcionales en: 3416 cm^{-1} elongación N-H, 3031 cm^{-1} elongación C-H aromáticos, 2956 y 2895 cm^{-1} elongaciones de C-H alifáticos, 1726 cm^{-1} carbonilo, 1610 y 1485 cm^{-1} torsiones C=C de aromáticos, 1466 cm^{-1} torsión C-H de alifáticos.

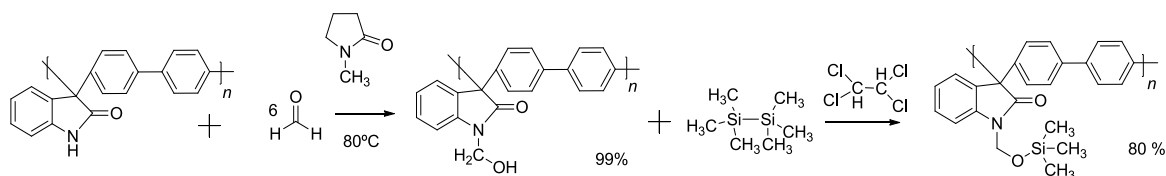


Figura 168. Síntesis del polímero **1azy**.

Como se identificó una ligera señal de N-H, es posible que un porcentaje muy pequeño del polímero **1a** permaneciera sin reaccionar. No se identificaron señales del alcohol de **1az** por lo que se sospecha que el 80% del polímero se haya modificado hasta **1azy**. Dada la presencia de varios grupos funcionales de polaridades opuestas (la amida ligeramente positiva y los silanos ligeramente negativos) es posible que el polímero **1azy** sufriera entrecruzamiento físico y por esa razón fuera insoluble.

3.14.13 Síntesis del polímero **1fx**

Como se mencionó en la discusión de resultados de **1f**, se quería preparar una película a base de un polímero con grupos voluminosos (binaftol) y alta selectividad (silanos).

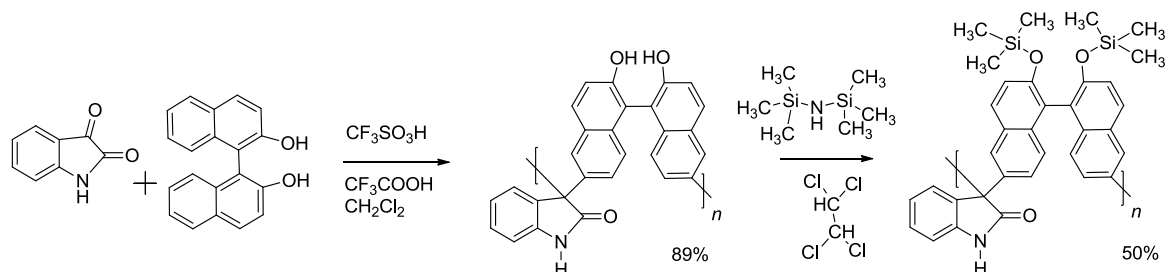


Figura 169. Síntesis del polímero **1fx**.

Se agregaron **1f** (0.45 g, 1.1 mmol), 8 mL de sym-tetraclorotano y hexametildisilazano (ó **x**) (2.5 mL, 12 mmol) a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color amarilla lechosa se agitó durante 2 horas a 130°C . El contenido del matraz se precipitó en 100 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual fue purificado con una extracción de metanol caliente. El producto pesó 0.39

g, rendimiento de 64%, $\eta = 0.56$ dL/g. A diferencia de otras reacciones de modificación química, en esta reacción fue necesario el calentamiento.

El espectro de IR del polímero **1fx** mostró las señales debidas a los grupos funcionales, 3526 cm^{-1} elongación O-H, 3375 cm^{-1} elongación N-H, 1704 cm^{-1} carbonilo, 1618 y 1471 cm^{-1} C=C aromáticos. Comparando los espectros de IR de **1f** y **1fx**, es claro que hubo sustitución del OH por $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, en el espectro de **1fx** se observa la señal típica ancha de la elongación O-H.

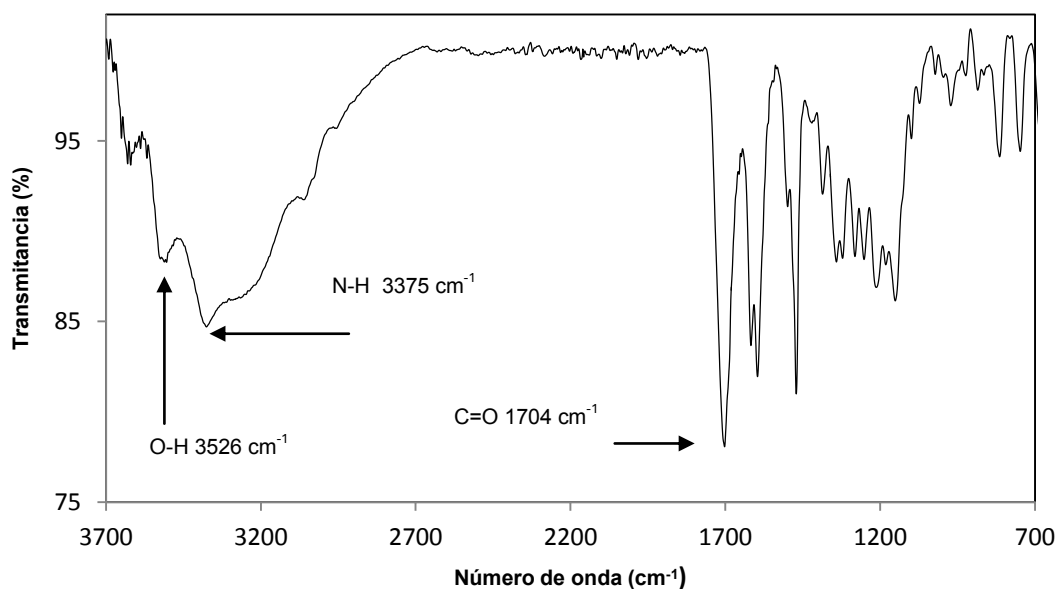


Figura 170. Espectro de IR- FT del polímero **1fx**.

El espectro de RMN de ^1H de **1fx** corroboró la asignación del IR, las señales esperadas de los protones aromáticos, el protón N-H fueron asignados. También se encontró señal residual del alcohol de partida, sin embargo, hubo sustitución del 74%.

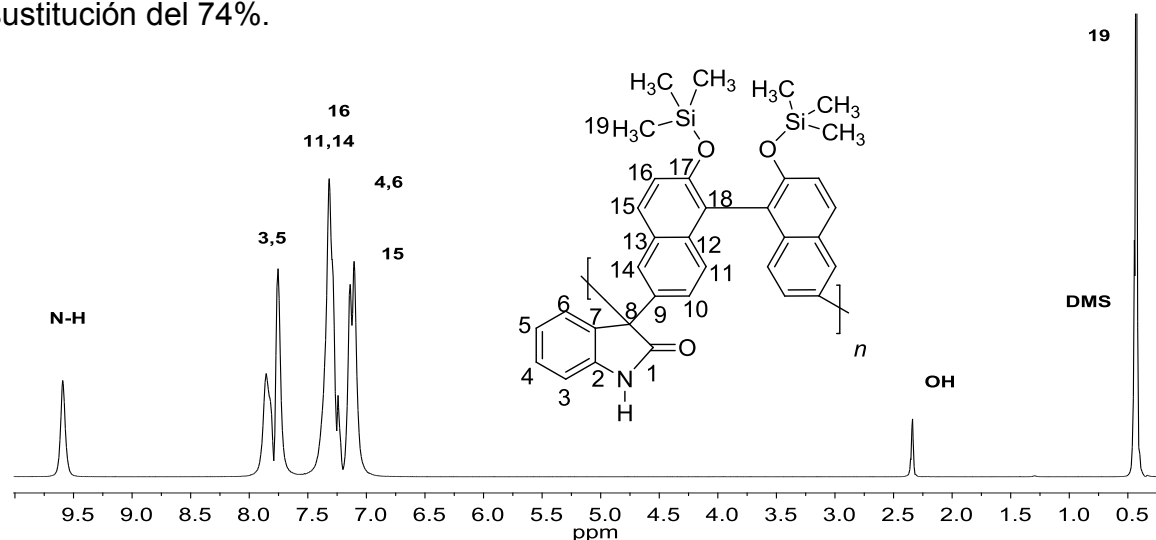


Figura 171. Espectro de RMN de ^1H del polímero **1fx** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^{13}C de **1fx** comprende varias regiones, por ejemplo, está la señal única del carbonilo, los acoplamientos C-F del ácido trifluoroacético (hay dos acoplamientos por que el polímero formó dos fases de diferentes densidades). La siguiente sección son los carbonos aromáticos, luego la señal aislada del carbono cuaternario 8 y la señal a más bajo campo la señal de los carbonos de metilos.

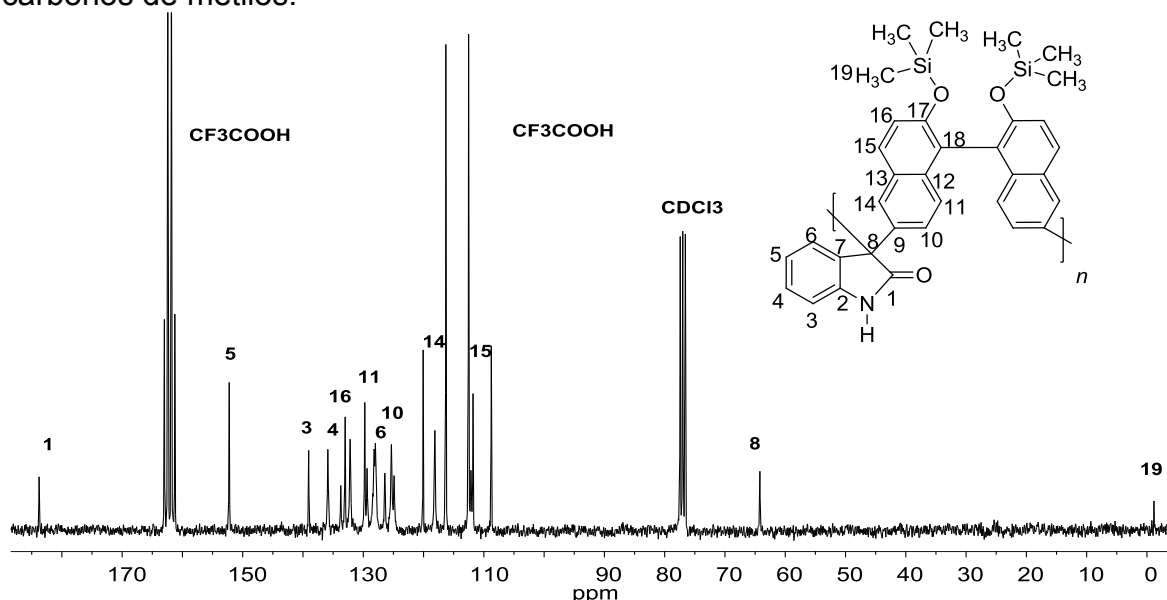


Figura 172. Espectro de RMN de ^{13}C del polímero **1fx** en $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$.

Se hicieron pruebas de solubilidad del polímero **1fx** con THF y CHCl_3 , disolventes apropiados para la formación de películas, sin embargo, el polímero no se solubilizó completamente por lo que no se elaboraron películas como se tenía planeado. Se obtuvieron 0.39 g, rendimiento del 64%, $\eta = 0.56 \text{ dL/g}$.

3.14.14 Síntesis del polímero **1irr**

Como se mencionó en la síntesis de los polímeros **1g**, **1h**, el único polímero que pudo obtenerse con un derivado del carbazol fue el polímero **1i**. La idea de sintetizar el polímero **1irr**, era prepara una película, dicho polímero podría aumentar su permeabilidad al incorporarle un grupo voluminoso como es un yoduro.

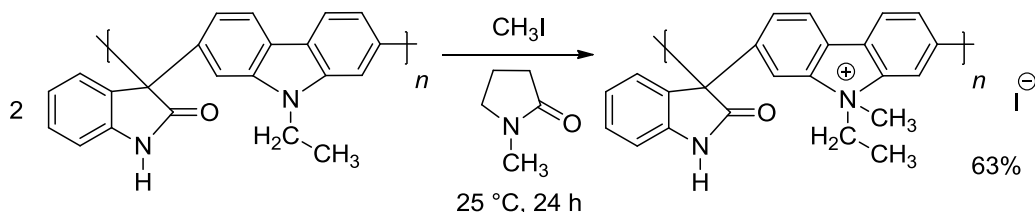


Figura 173. Síntesis del polímero **1irr**.

Se agregaron **1i** (0.2 g, 0.62 mmol), yoduro de metilo (ó **rr**) (0.04 mL, 0.62 mmol) y 5 mL de NMP a un matraz Erlenmeyer de 10 mL. La reacción de color blanca lechosa, se agitó durante 24 horas. El contenido de matraz se precipitó en 50 mL de metanol. Se obtuvo un polímero blanco, el cual se purificó con una extracción de metanol caliente. Se obtuvo polímero parcialmente insoluble.

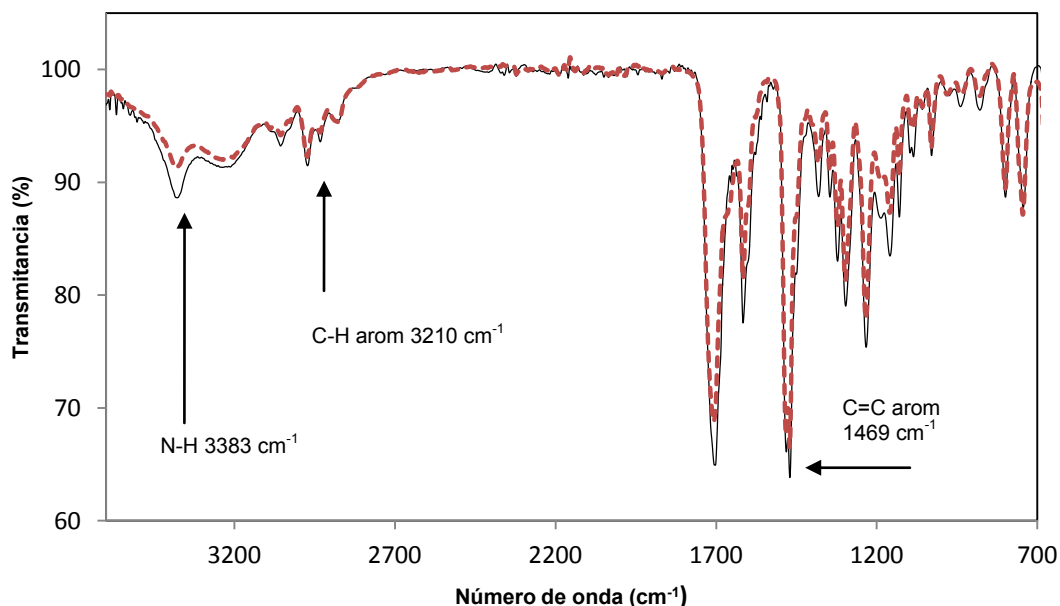


Figura 174. Superposición de los IR de **1i** (línea sólida) y **1irr** (línea punteada).

Los resultados fueron un polímero que no tenía buena solubilidad, no formaba películas de CHCl_3 o THF por lo que su estudio en permeación de gases fue descartado. Como muestra la superposición de los IR (figura 174), los espectros entre reactivo (**1i**) y producto (**1irr**) son prácticamente los mismos.

Si el polímero **1irr** no hubiera reaccionado con el yoduro de metilo, no habría cambios en la solubilidad, es decir sería soluble en NMP. Sin embargo, el polímero **1irr** es parcialmente soluble en NMP e insoluble en otros disolventes orgánicos. Es muy probable que los grupos iónicos (amina cuaternizada y yoduro) formen interacciones dipolo-dipolo, por lo tanto, el polímero **1irr** sufre de entrecruzamiento físico.

El espectro de IR del polímero **1irr** mostró las señales debidas a los grupos funcionales esperados para la estructura del polímero **1i**, esto es, 3383 cm^{-1} elongación N-H, 3210 cm^{-1} elongación aromáticos C-H, 2976 cm^{-1} elongación C-H alifático, 1701 cm^{-1} elongación C=O carbonilo; 1618 y 1469 cm^{-1} torsión C=C aromáticos. Dada la pobre solubilidad en disolventes aromáticos, no se pudo caracterizar el polímero mediante RMN.

3.15 Propiedades térmicas de los polímeros

En la tabla 16 se aprecia que todos los polímeros tienen altas temperaturas de descomposición. Esto se debe a la presencia de grupos aromáticos en las cadenas poliméricas.

Tabla 16. Propiedades térmicas de polímeros **1a-6l**.

Polímero	Comienzo de descomposición (onset) en Aire °C	Comienzo de descomposición (onset) en N ₂ °C
1a	479	532
1b	473	479
1c	400	<450
1d	442	nd
1e	439	498
1f	395	450
1h	84	84
1i	406	513
1j	446	492
1m	493	498
1ñ	83	84
1o	78	78
2a	438	536
2c	423	516
3c	402	513
4c	397	426
5a	502	511
6l	455	504

n: en nitrógeno

Tabla 17. Propiedades térmicas de polímeros modificados químicamente.

Polímero	Comienzo de descomposición (onset) en Aire °C	Comienzo de descomposición (onset) en N ₂ °C
1ap	<i>nd</i>	192
1aq	307	409
1ar	256	273
1as	473	533
1at	177	179
1au	452	527
1av	453	528
1aw	368	473
1az	136	147
1azy	136	147
1aboc	131	133
1fx	385	451

Se observa en la tabla 17 que hay variación importante en la temperatura de inicio de descomposición para los distintos polímeros, ello se debe a las diferentes estructuras químicas de los grupos colgantes.

Como se mencionó anteriormente, en las estructuras **1aq** y **1ar**, los grupos voluminosos disminuyen la temperatura a la cual se empieza a descomponer el polímero modificado tomando como referencia al polímero **1a**.

Los resultados más útiles se obtuvieron con polímeros que contenían grupos térmicamente lábiles (**boc**, **z** y **t**), ya que dichos grupos generaban huecos en las membranas, los cuales mejoraban la permeabilidad. Además, las membranas seguían sin descomponerse al aumentar la temperatura ($t < 550^{\circ}\text{C}$).

Capítulo 4

Aplicaciones

4.1 Síntesis de polímeros para membranas de separación de gases

Las películas o membranas poliméricas son sistemas en el estado sólido que sirven para separar gases. El interés académico es diseñar materiales con propiedades predecibles, por ejemplo, alto peso molecular, solubilidad en THF y CHCl_3 , alta selectividad y alta permeabilidad. Para conseguir alta selectividad es necesario incluir grupos funcionales que "sepan distinguir" un gas de otro. Por ejemplo, se sabe que el grupo N-H es selectivo al flujo del par de gases N_2/O_2 , CO_2/CH_4 , etc. Dicha selectividad se debe a las interacciones entre las capas de valencia entre los gases y el nitrógeno. Por lo anterior, los restos de los monómeros cetónicos son los que controlan la selectividad en general [61].

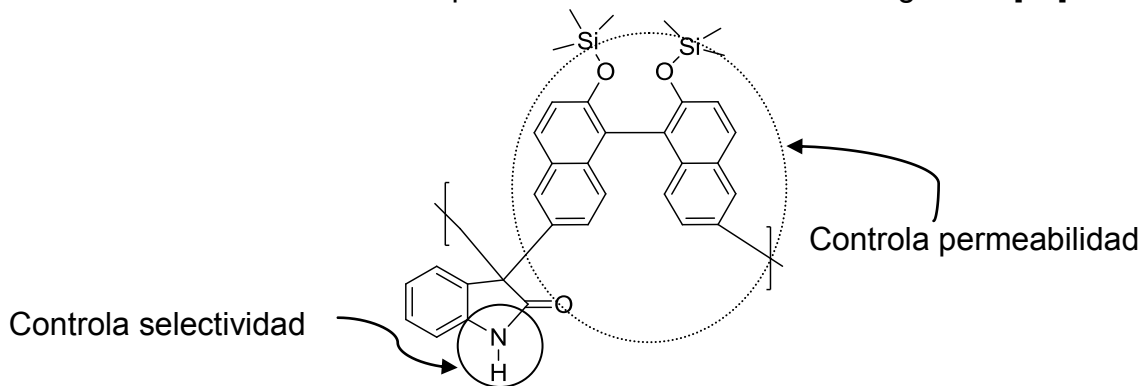


Figura 175. Función de los grupos funcionales poliméricos en permeación de gases.

Con la finalidad de obtener alta permeabilidad hay ciertos requisitos, por ejemplo, incluir grupos voluminosos, grupos rígidos y grupos con asimetrías en el empaquetado en el estado sólido. De manera general, dichas propiedades corresponden a los monómeros aromáticos.

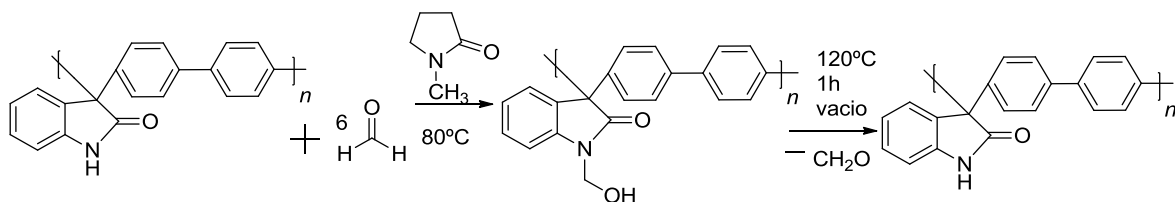


Figura 176. Síntesis de polímero con grupo térmicamente lábil.

En colaboración con la Universidad Iberoamericana, se prepararon polímeros para ser usados como membranas de separación de gases.

En primer lugar se sintetizaron polímeros de isatina con bifenilo, de peso molecular conocido. Posteriormente, se modificaron químicamente con formaldehído [62]. Después se formaron membranas, las cuales fueron caracterizadas en cuanto a parámetros de selectividad y permeabilidad de gases. Con los datos recopilados, se analizaron los resultados y se procedió a cambiar la estructura química del polímero. Se le insertó un grupo térmicamente lábil (grupo α ó formaldehído).

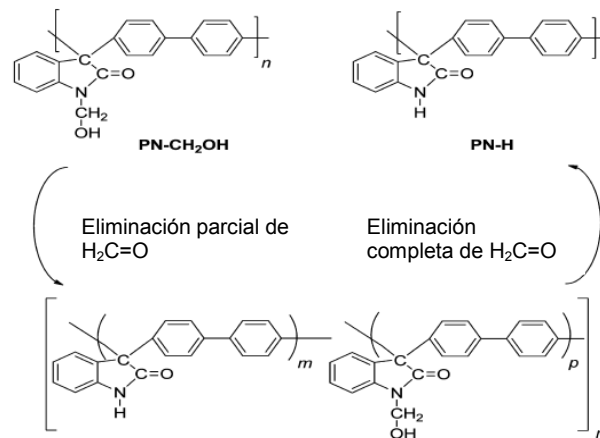


Figura 177. Estructuras químicas después del tratamiento térmico.

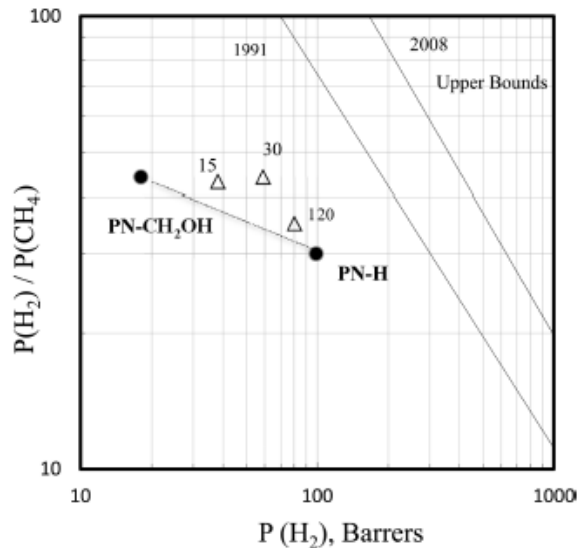


Figura 178. Gráfica de permeabilidad del polímero **1az**.

A las membranas tratadas térmicamente (figura 177), se les hicieron más experimentos de selectividad y permeabilidad de gases. Se pudo establecer una relación entre estructura y propiedades. Los resultados de permeabilidad se pueden interpretar como una completa eliminación del grupo $\text{N-CH}_2\text{OH}$. Al perder el grupo colgante, aumenta la permeabilidad y disminuye un poco la selectividad del H_2 .

Tabla 18. Valores de permeabilidad del polímero 1az.

Tiempo [min]	P_i^1					α_j^i			
	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
0	18	1.8	0.33	0.40	12	44	5.2	30	35
15	38	4.4	0.82	0.88	27	43	5.3	30	32
30	59	7.3	1.4	1.33	40	44	5.2	30	28
60	46	5.9	1.02	1.09	31	42	5.8	28	31
120	80	8.8	2.2	2.33	54	35	4.0	23	25
∞	99	14.0	2.92	3.26	101	30	4.8	31	35

1. Permeabilidad en barrer. 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

La tabla 18 muestra los coeficientes de permeabilidad y selectividad ideal para gases puros, medidos a 2 atm y 35 °C, en membranas de homopolímero PN-CH₂OH (t = 0), copolímeros de PN-CH₂OH/PN-H producidas al modificar térmicamente el PN-CH₂OH al vacío a 160 °C por distintos tiempos y homopolímero PN-H (t = ∞).

Tabla 19. Valores de permeabilidad del polímero 1az

Tiempo [min]	P_i^1				α_j^i	
	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
0	18	1.8	0.33	0.40	44	5.2
5	27	2.7	0.53	0.49	56	5.2
10	29	3.1	0.58	0.63	46	5.3
15	29	3.1	0.61	0.67	44	5.2
25	31	3.2	0.61	0.68	46	5.2
85	59	7	1.39	1.57	38	5.0
145	73	8.9	1.77	1.95	37	5.0
205	66	9.3	1.86	2.12	31	5.0
∞	99	14	2.92	3.26	30	4.8

1. Permeabilidad en barrer. 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$

Dichos datos abrieron brecha para la propuesta de 3 tesis más de doctorado en la Universidad Iberoamericana. Se sintetizaron una serie de polímeros para dichos colegas. Las mediciones de permeabilidad revelaron la factibilidad técnica de 3 tesis más. Sin embargo la creación de más materiales está fuera de los objetivos de esta tesis.

4.2 Síntesis de monómeros imídicos y síntesis de polímidas

Como se mencionó en la introducción, se pueden mejorar las polimerizaciones existentes. De esta manera, se planeó la síntesis de imidas aplicando el efecto no estequiométrico. Se hizo reaccionar dianhidrido pirromelítico con diferentes aminas, en ácido benzoico fundido a 140°C para obtener imidas [63]. Después de 4 horas se terminó la reacción vertiendo la mezcla en una plancha de acero. Se lavó el producto con etanol y se purificó mediante par de disolventes (metanol etanol).

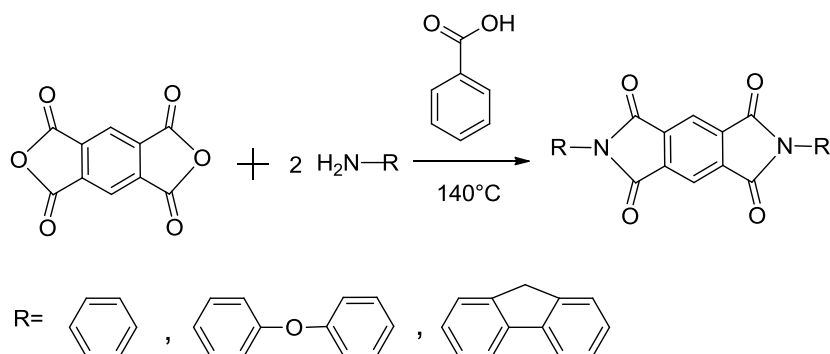


Figura 179. Síntesis de monómeros imídicos.

Se sintetizaron monómeros imídicos (figura 179), se purificaron por carbón activado y celite. Se caracterizaron los monómeros por IR, RMN y DSC. Los productos monoméricos eran mezclas que no se podían purificar después de varias recristalizaciones. Para purificar los monómeros, sería necesario el uso de columnas cromatográficas. Además, se sabía que las reacciones de policondensación catalizada por superácidos eran sensibles a la presencia de impurezas. Dado que en el laboratorio no se contaba los recursos materiales suficientes (columnas cromatográficas, filtros), se descartó el estudio de los monómeros imídicos.

Capítulo 5

Conclusiones

Se cumplieron los objetivos del proyecto :

a) Se hizo un estudio sistemático del efecto no estequiométrico para el sistema isatina bifenilo e isatina terfenilo.

Se encontraron las mejores condiciones de reacción para el sistema isatina terfenilo e isatina bifenilo. De dichos sistemas se hicieron estudios macrocinéticos, de los cuales se obtuvieron los perfiles de crecimiento de cadena y se pudo modelar dicho crecimiento.

Se hicieron estudios cinéticos para el sistema 1-metilisatina bifenilo, con los cuales se propuso un mecanismo de reacción, ecuaciones de crecimiento de cadena y la comparación entre experimentos y teoría propuesta.

b) Se obtuvieron polímeros de alto y ultra alto peso molecular, los materiales fueron caracterizados.

c) Se hicieron experimentos con diferentes monómeros derivados de isatina y diversos compuestos aromáticos, los cuales sirvieron para establecer relaciones estructura-reactividad.

d) Se prepararon membranas de separación de gases, las cuales fueron modificadas química y térmicamente. Se establecieron relaciones estructura química-separación de gases.

Bibliografía

- [1] Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley and Sons: USA, 2004, Chapter 1.
- [2] Patente US2007/072085.
- [3] Patentes US 5,248,744; 5,185,411.
- [4] Morrison, R. *Química Orgánica*, 3a ed., Wiley Interscience: NY, 1999, Capítulo 4.
- [5] Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953, Chapter 2.
- [6] Klumpp, D. A.; Yeung, K. Y.; Prakash, G. K. S.; Olah G. A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4481.
- [7] Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 1122.
- [8] Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. *Macromolecules* **2004**, 25, 5140-5141.
- [9] Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* **2004**, 1030-1031.
- [10] Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Cedillo, G. G. *Macromolecules* **2006**, 38, 6005-6014.
- [11] Diaz, A. M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G. G.; Velasco, V. M.; Guzman, M. T.; Fritsch, D.; Khalizov, A. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 183-187.
- [12] Fu, Y.; Oostwijk C.V.; Vandendriessche A.; Kowalczyk-Bleja A.; Zhang X.; Dworak A.; Dehaen W.; Smet, M. *Macromolecules* **2008**, 40, 2388-2393.
- [13] Sinanawanich W.; Higashihara T.; Ueda, M. *Macromolecules* **2009**, 42, 994-1001.
- [14] Cruz R. A.; Zolotukhin, M. G.; Morales S. L.; Cardenas J.; Cedillo G.; Fomine S.; Salmon M.; Carreón-Castro M. P. *Chemical Communications* **2009**, 4408-4410.

- [15] Guzmán-Gutiérrez, M. T.; Romero, N. D.; Fomine, S.; Morales, L. S.; Zolotukhin, G. M.; Hernández G. M. C.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194–202.
- [16] Hernandez, G. M. C.; Zolotukhin, M. G.; Maldonado, J. L.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; King, S.; Monkman, A. P.; Frohlich, N.; Kudla, C. J.; Scherf, U. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9225.
- [17] Erdman, L. *J. Prakt. Chem.* **1840**, *19*, 321.
- [18] Laurent, A. *Ann. Chim. Phys.* **1840**, *3*, 372.
- [19] Sumpter, W. C. *Chem.Rev.* **1954**, *34*, 407.
- [20] Claisen, L.; Shadwell, J. L. *Ber.* **1879**, *12*, 350.
- [21] Stollé, R. J. *Prakt. Chem.* **1922**, *106*, 137.
- [22] Land, H. *J. Prakt. Chem.* **1890**, *44*, 551.
- [23] Curtius, T.; Thun, K. *J. Prakt. Chem.* **1890**, *44*, 187.
- [24] Kohn, M. *Monatsh.* **1910**, *31*, 747.
- [25] Kohn, M. *Monatsh.* **1911**, *32*, 905.
- [26] Reissert, A.; Handeler, A. *Ber.* **1924**, *67B*, 989.
- [27] Gumpert, F. *J. Prakt. Chem.* **1886**, *32*, 283.
- [28] Goldschmid, H. T.; Meissler, A. *Ber.* **1890**, *23*, 278.
- [29] Reitzenstein, F.; Breuning, W. *Ann.* **1910**, *372*, 257.
- [30] Martinet, J.; Dornier, O. *Compt. Rend.* **1921**, *172*, 1415.
- [31] Schlieper, G.; Schelieper, A. *Ann.* **1861**, *120*, 1.
- [32] Devore, G., Munoz Mena, E. *Química Orgánica*, Publicaciones Cultural S.A.: México, 1969, Capítulo 36.
- [33] Wallach, H. *Ber.* **1907**, *40*, 70.
- [34] Ganguly, B. K.; Mukherji, S. M. *Nature* **1951**, *168*, 1003-1004.
- [35] Du C. J. F.; Hart, H.; Ng, K. K. D. *J.Org.Chem.* **1986**, *51*, 3162-3165.
- [36] *Diccionario Enciclopédico Grijalbo*, Ediciones Grijalbo S.A.: Barcelona, España, 1995.
- [37] Olah, G., Surya G. K., Prakash, A. M., Sommer, H. *Superacid chemistry*, 2nd ed.; Wiley & Sons: USA, 2009, Chapter 1.

- [38] Olah, G., Klumpp, D.A. *Superelectrophiles and their chemistry*, Wiley & Sons: USA, 2008, Chapter 1.
- [39] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, *36*, 3437-3440.
- [40] Hernandez, M. C. G.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Frohlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salmon, M.; Chavez, M. I.; Cardenas, J.; Ruiz, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6968.
- [41] Van Krevelen, D.W., te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers*, 4th ed.; National Press: Slovenia, 2009, Chapter 4.
- [42] Tesis de Maestría, Sanchez, S. Universidad Iberoamericana, 2011.
- [43] Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley and Sons, USA, 2004, Chapter 2.
- [44] Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353-426.
- [45] Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4776.
- [46] Logan, S. R. *Fundamentos de Cinética Química*, Adisson Wisley Iberoamericana: Madrid, 2000, Capítulo 1.
- [47] Romero, N. D.; Fomine, S.; Zolotukhin, G. M., Fomina, L.; Hernandez, G. M. C. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, *18*, 138-144.
- [48] Dotson, N.A., Galvan L., Laurence W., Tirrell S. *Polymerization process modelling*,: USA, N.Y., 1996.
- [49] Yokozawa T.; Ajiola N.; Yokohama A. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *217*, 1-77.
- [50] Ball, D. *Fisicoquímica*, International Thomson Editores: México, 2004, Capítulo 20.
- [51] Wulkow, M. *Manual Predici*, Computing in Technology GmbH, 2014.
- [52] Montaudo, G. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 277-357.
- [53] Erra-Balsells, R.; Nonami, H. *Arkivoc* **2003**;517-37.
- [54] Neubert, H; Knights K. A.; de Mighel Y.R.; Cowan, D. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8297-303.
- [55] Hoteling, A. J.; Kawaoka, K.; Goodberlet, M.C.; Yu, W.M.; Owens, K.G. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2003**; *17*,1671-1676.

- [56] Ke'ki, S.; Szila'gyi, L. S.; Dea'k, G.; Zsuga, M. *J. Mass. Spectrom.* **2002**, *37*, 1074–1080.
- [57] Merlet, S.; Marestin, C.; Romeyer, O.; Mercier, R. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 4205-4215.
- [58] Curso de espectrometría de masas, Universidad Autónoma de Madrid, 2007. Madrid, España.
- [59] Odian. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley and Sons, USA, 2004, Chapter 2.
- [60] Merlet S., Marestin C., Romeyer O., Mercier R., *Macromolecules* **2008**, *41*, 4205-4215.
- [61] Tesis de Doctorado , Gutiérrez Guzmán M. C., UNAM, 2010.
- [62] Martínez-Mercado, E.; Ruiz-Treviño, F. A.; Cruz R. A.; Zolotukhin, G. M.; González-Montiel, A.; Cárdenas, J.; Gaviño-Ramírez, R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 15755-15762.
- [63] Rogers, M. E., Long, T. E. *Synthetic Methods in Step Growth Polymers*, Wiley-Interscience: USA, New Jersey, 2003.

Apéndices

Apéndice 1. Análisis térmico

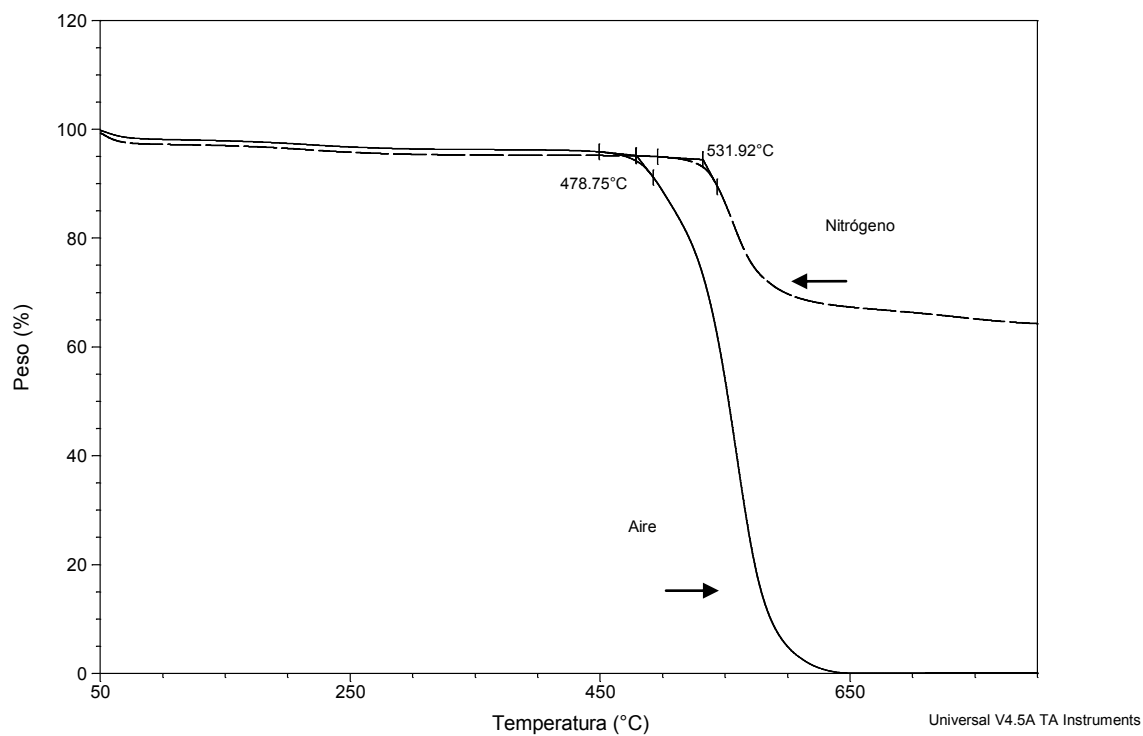


Figura 180. TGA del polímero 1a.

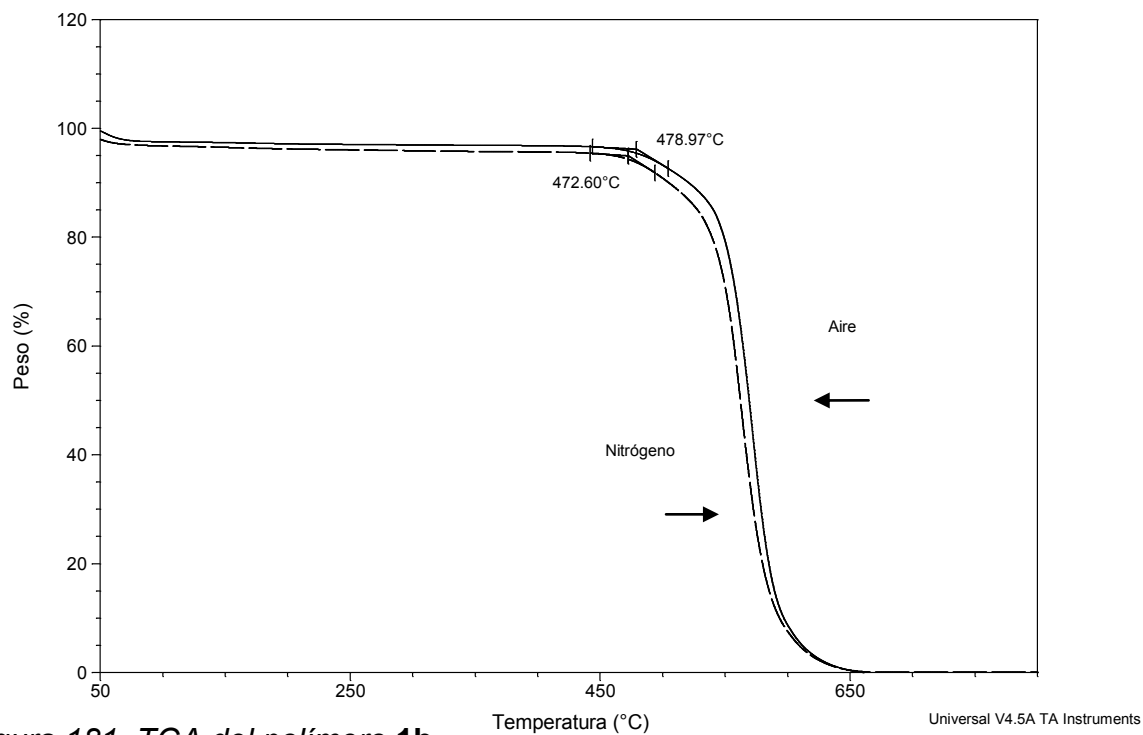


Figura 181. TGA del polímero 1b.

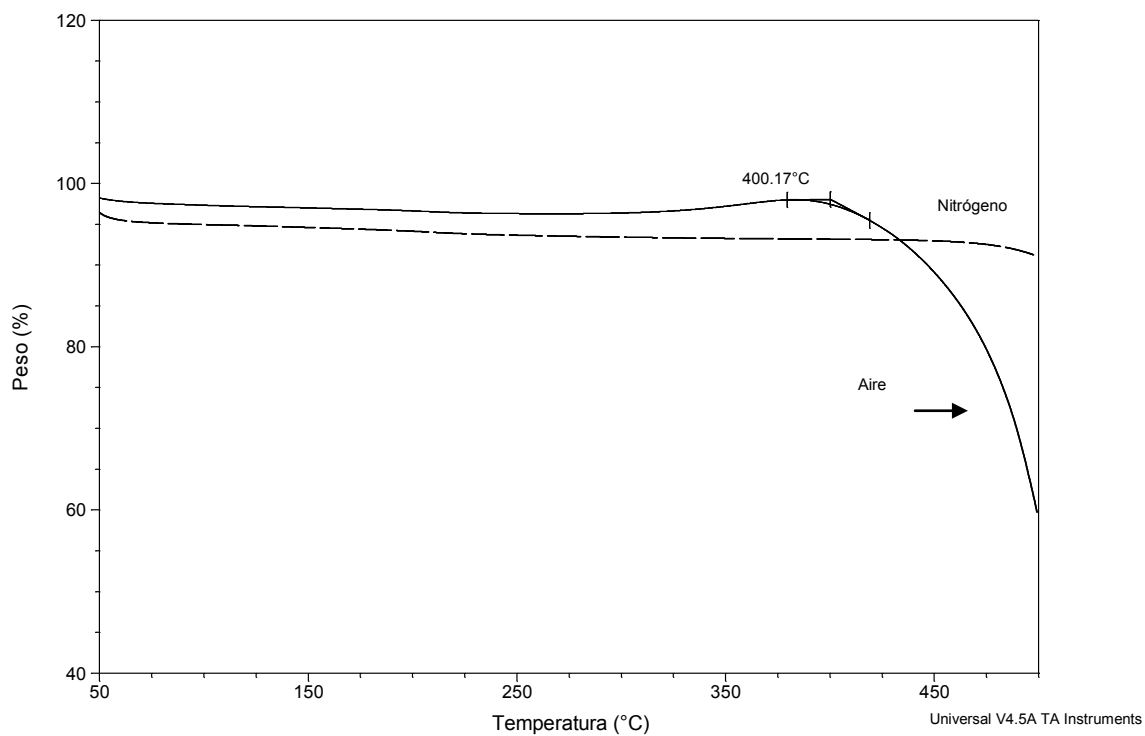


Figura 182. TGA del polímero 1c.

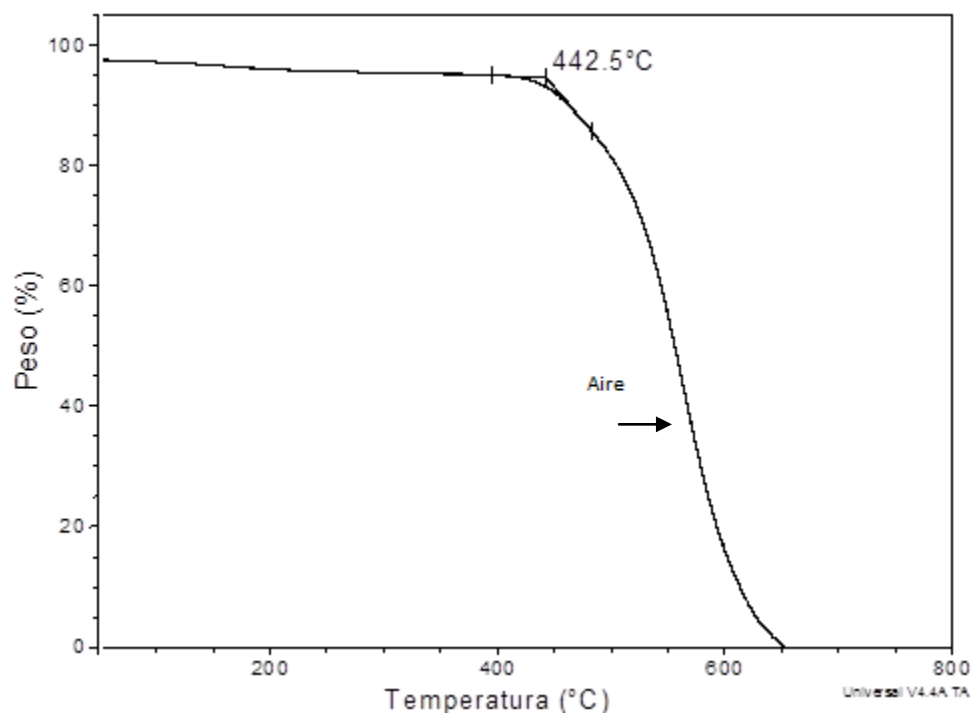


Figura 183. TGA del polímero 1d.

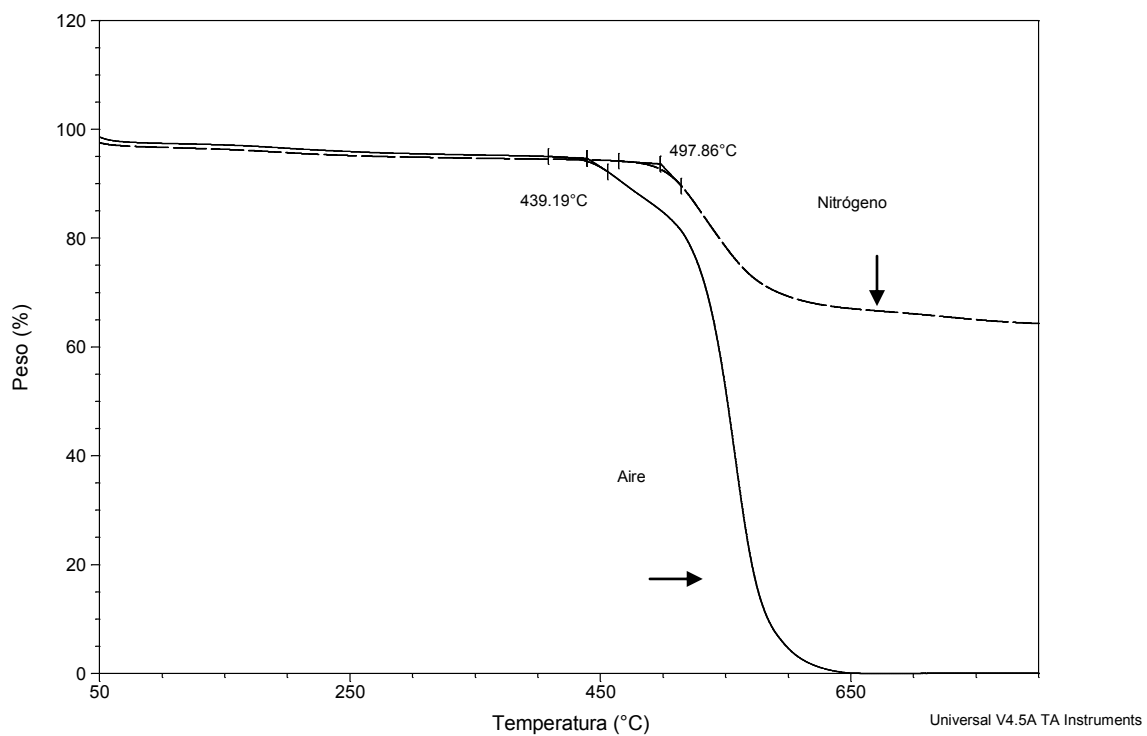


Figura 184. TGA del polímero 1e.

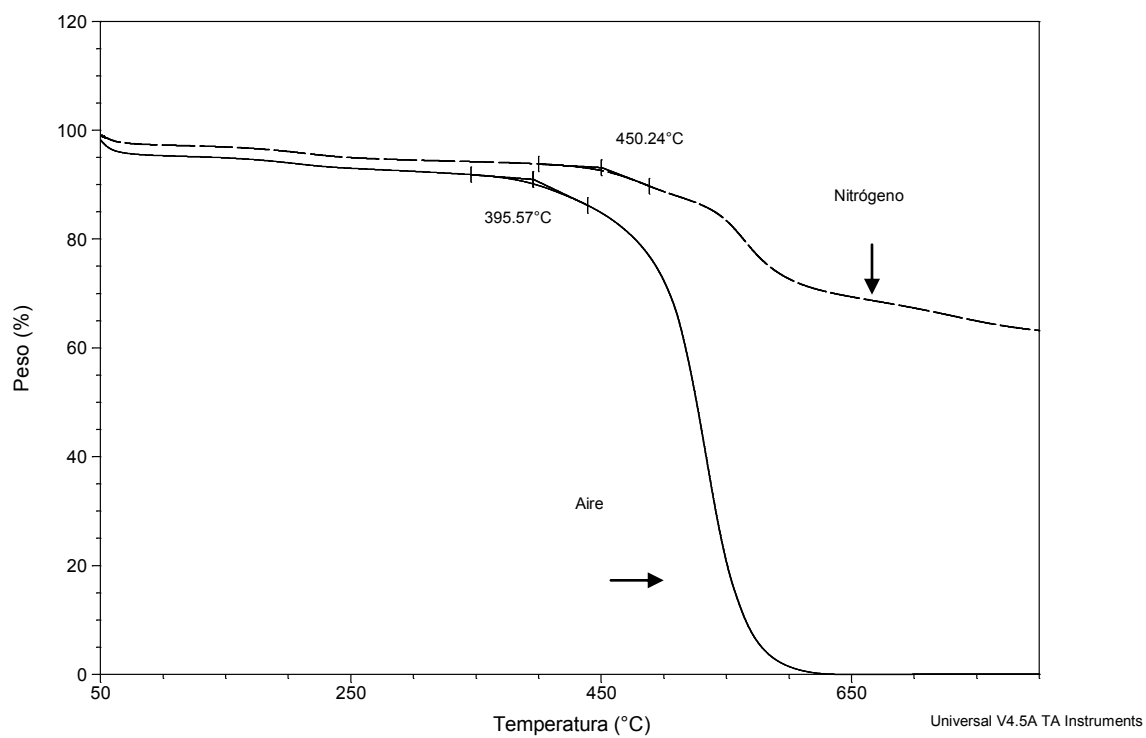


Figura 185. TGA del polímero 1f.

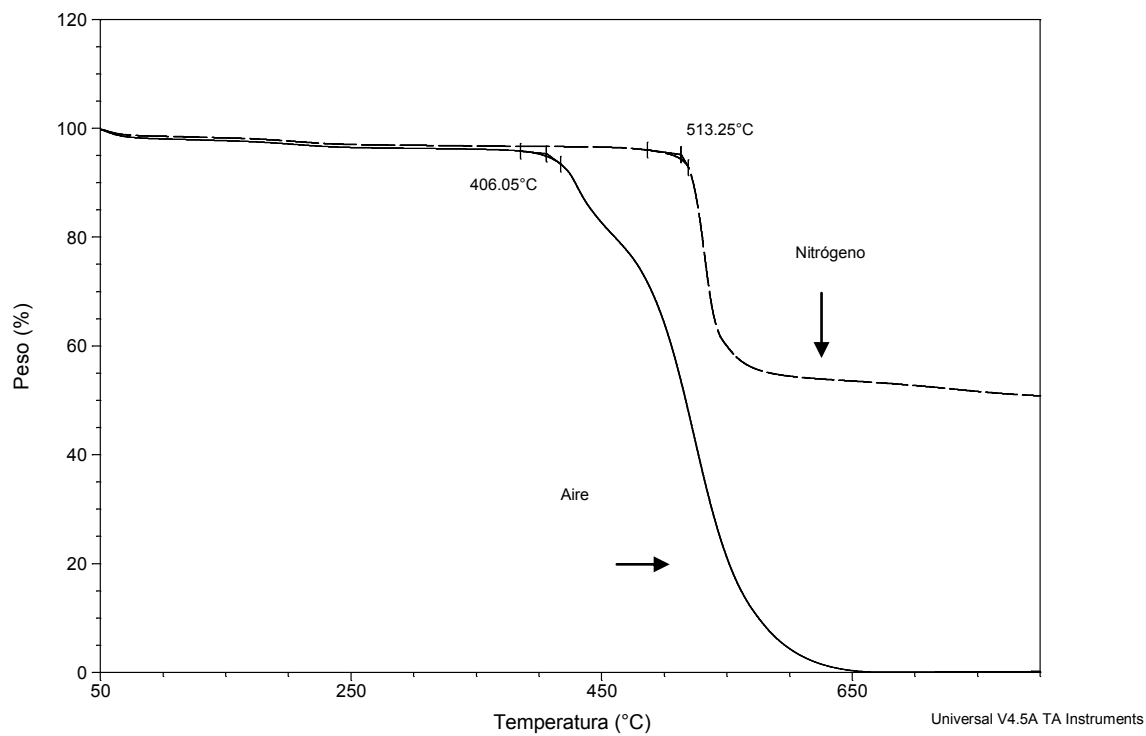


Figura 186. TGA del polímero 1i.

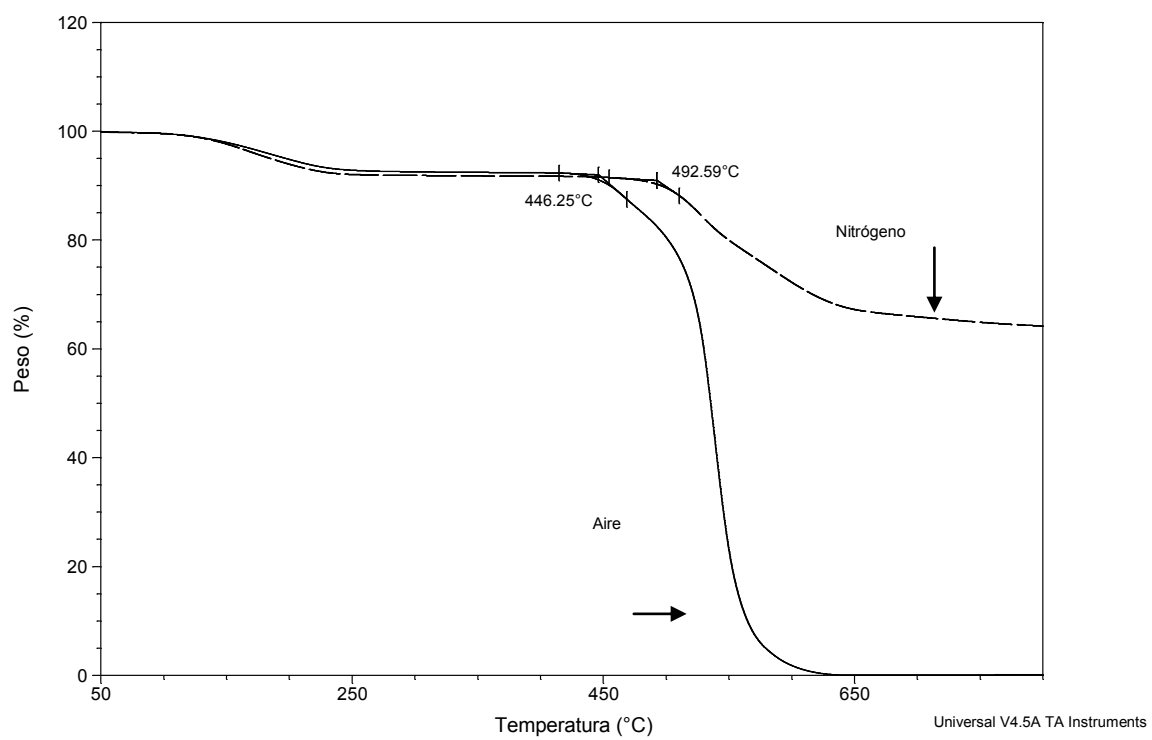


Figura 187. TGA del polímero 1j.

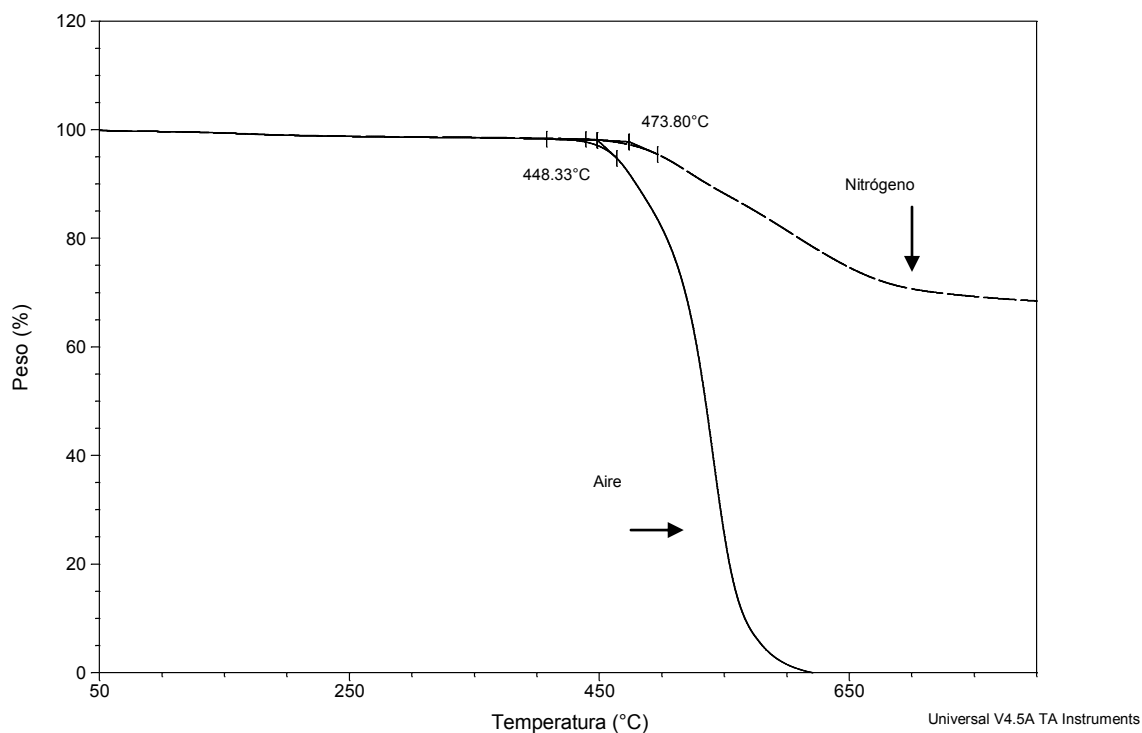


Figura 188. TGA del polímero 1k.

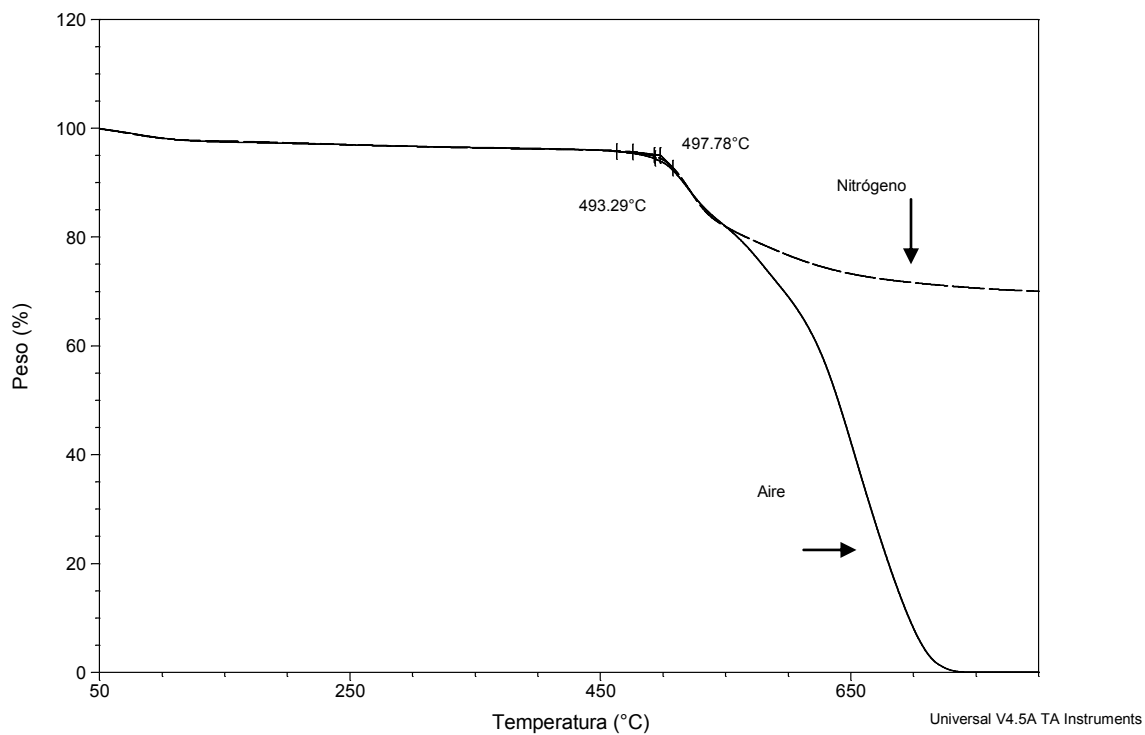


Figura 189. TGA del polímero 1m.

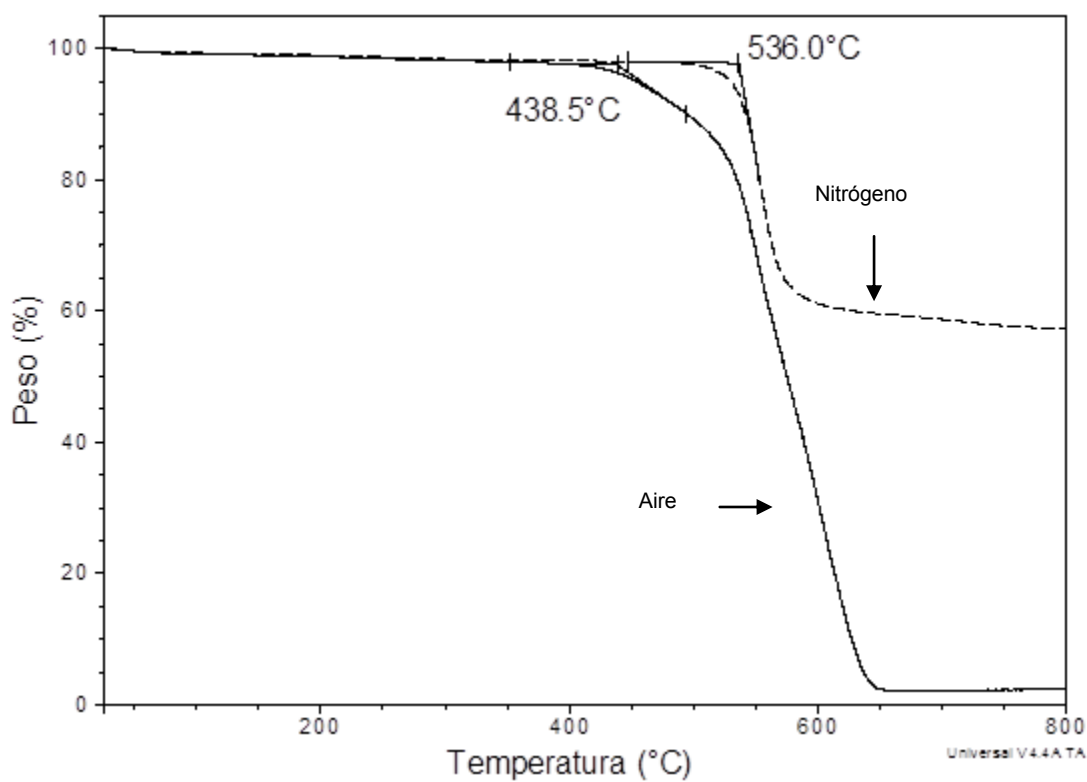


Figura 190. TGA del polímero 2a.

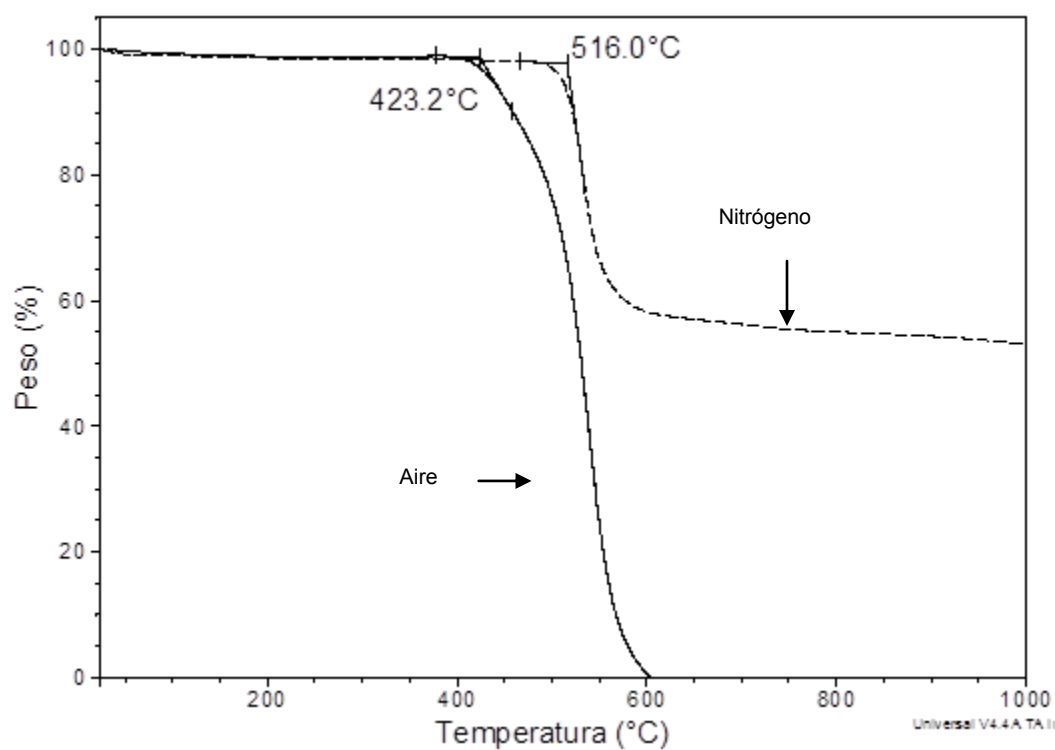


Figura 191. TGA del polímero 2c.

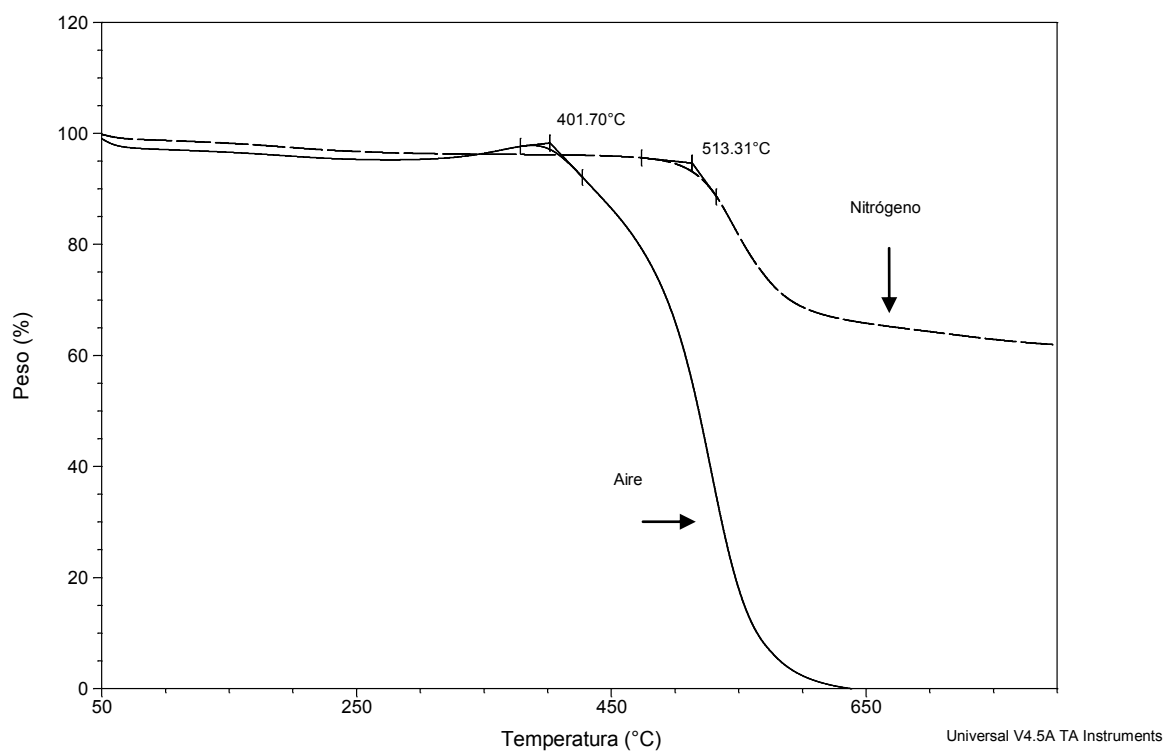


Figura 192. TGA del polímero 3c.

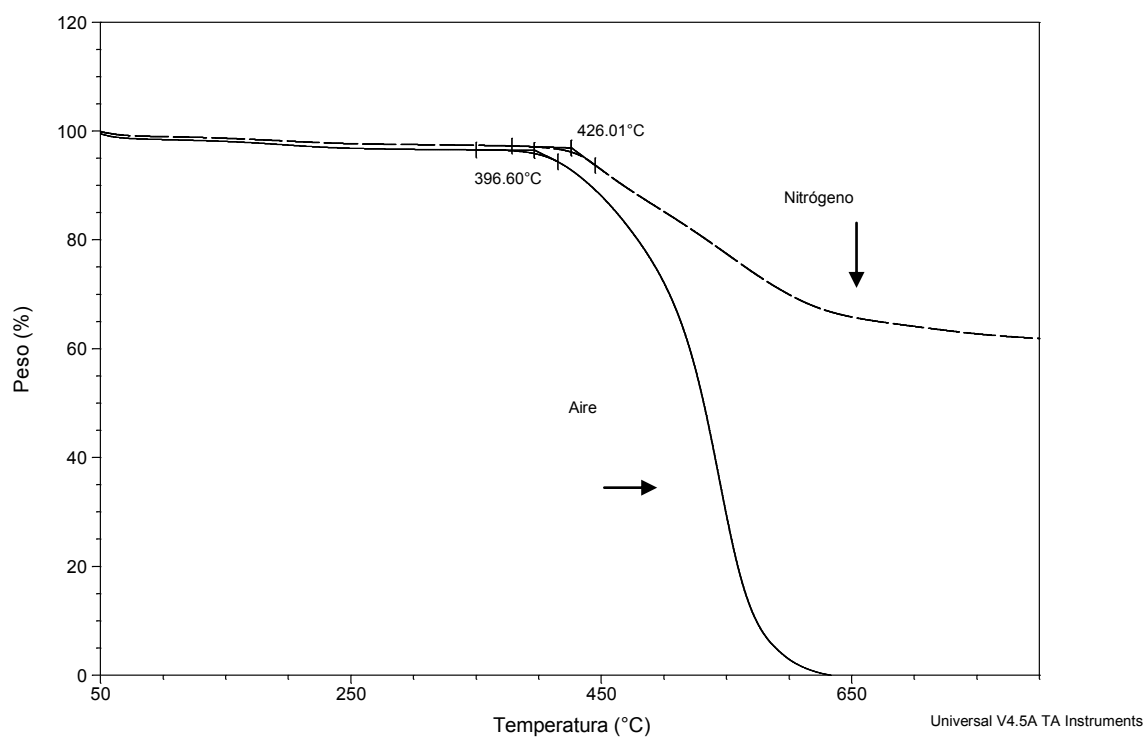


Figura 193. TGA del polímero 4c.

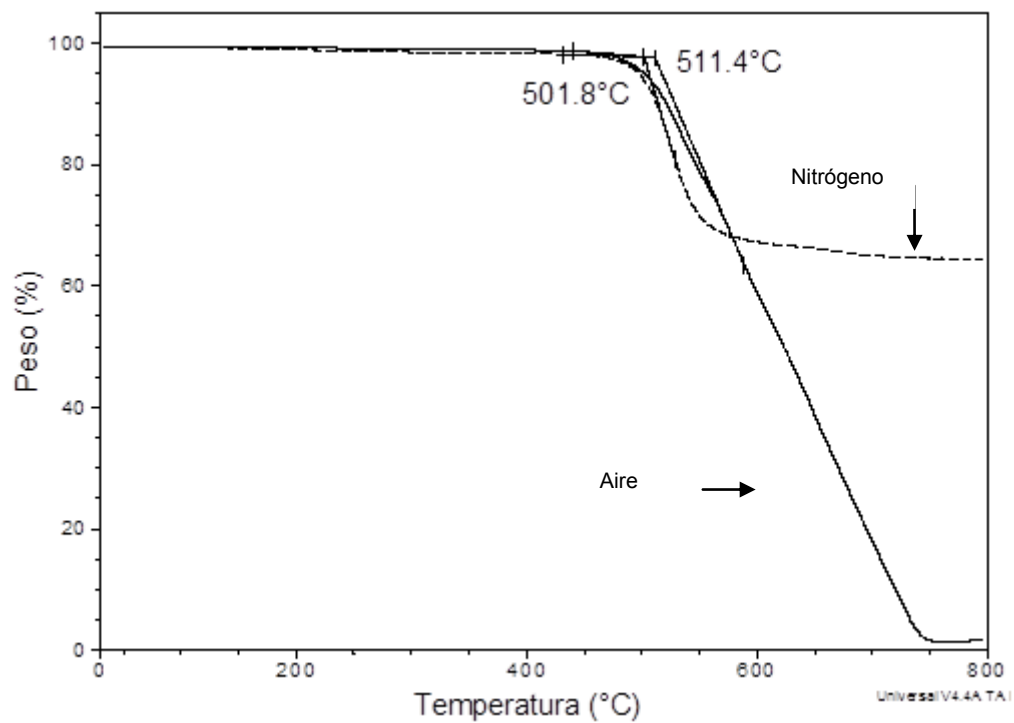


Figura 194. TGA del polímero 5a.

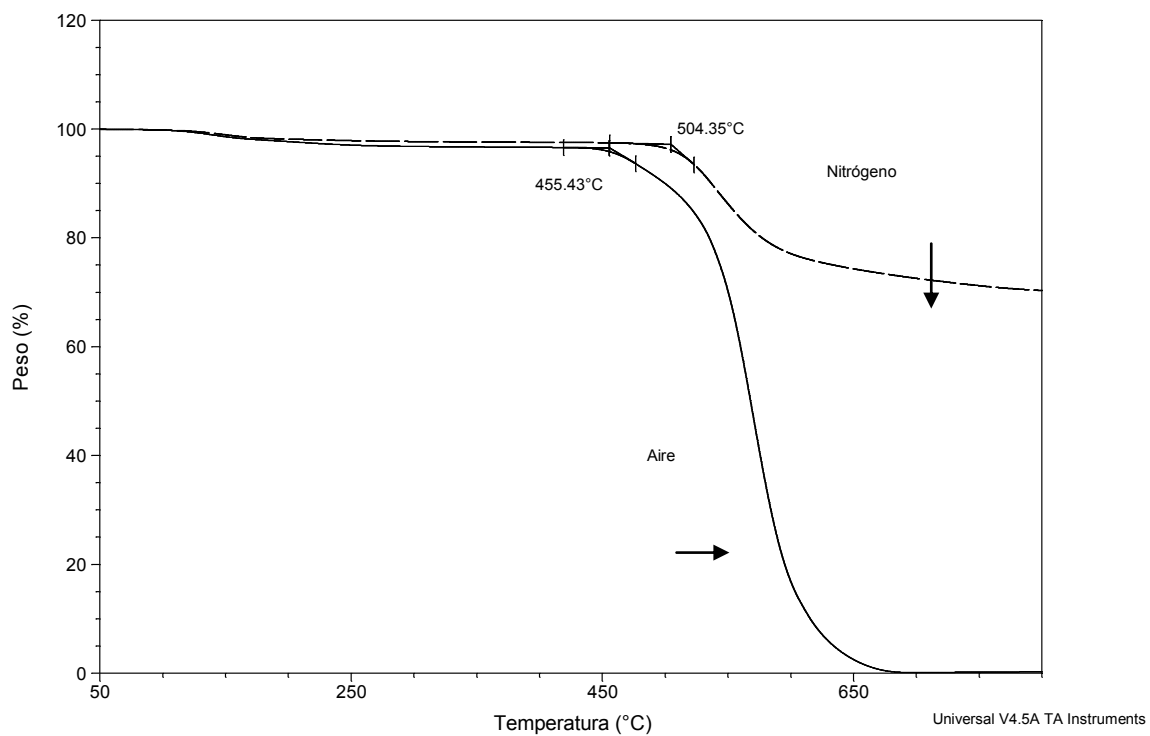


Figura 195. TGA del polímero 6I.

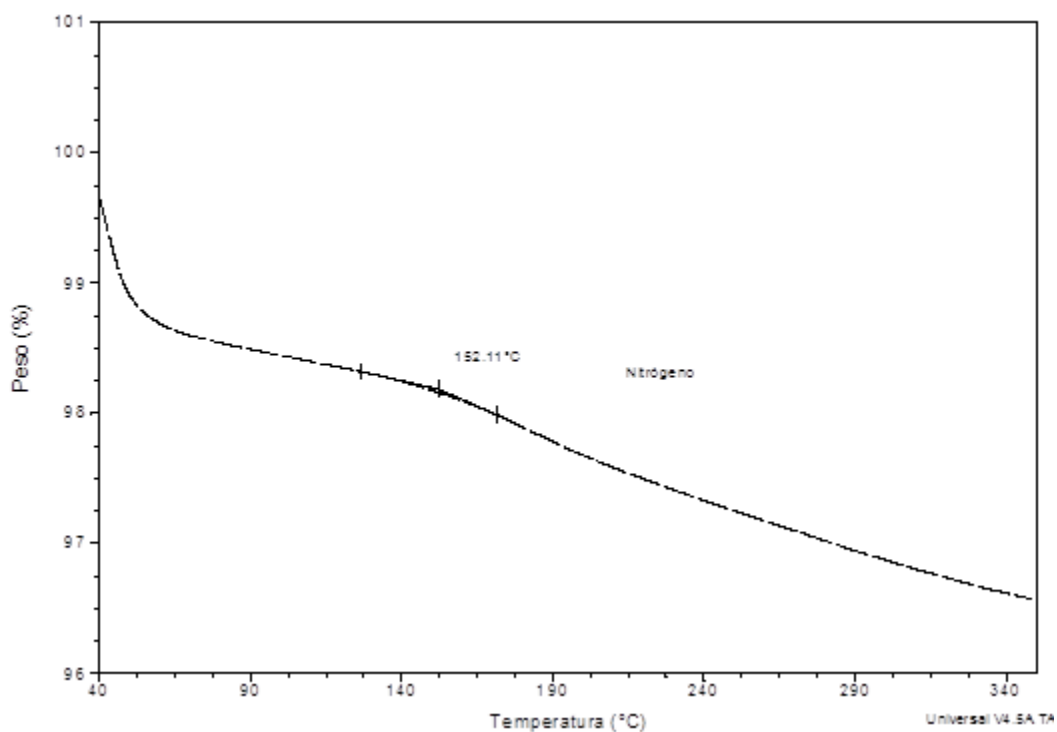


Figura 196. TGA del polímero 1ap.

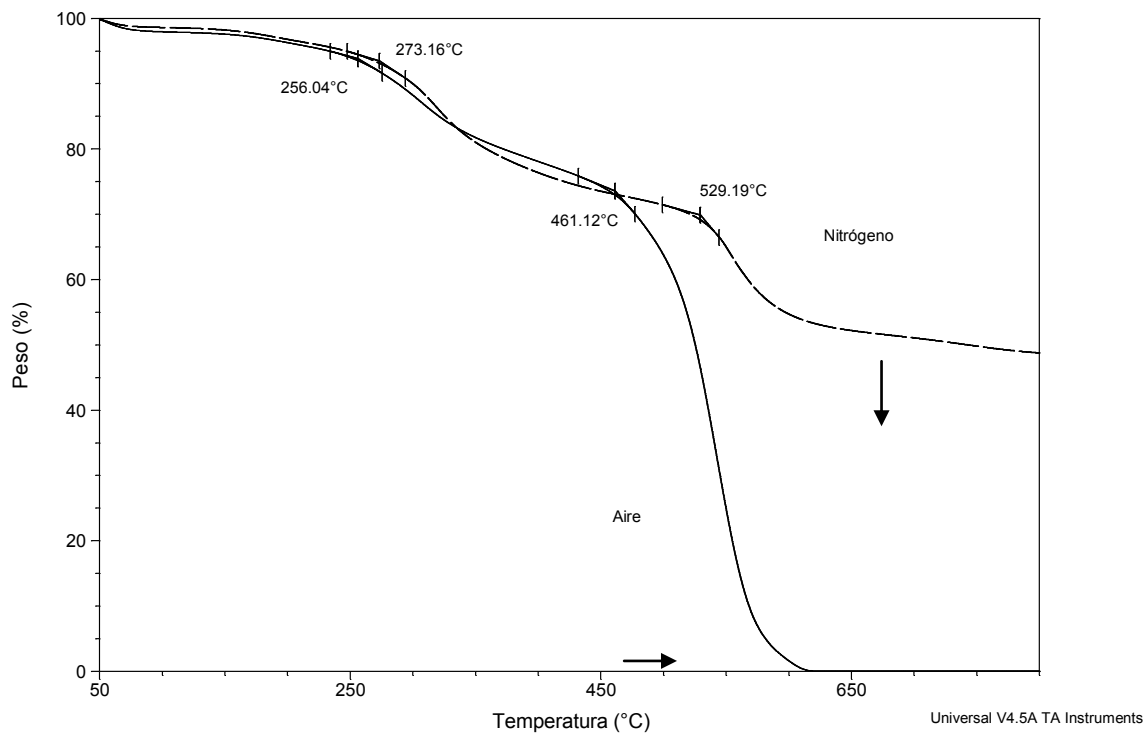


Figura 197. TGA del polímero 1ar.

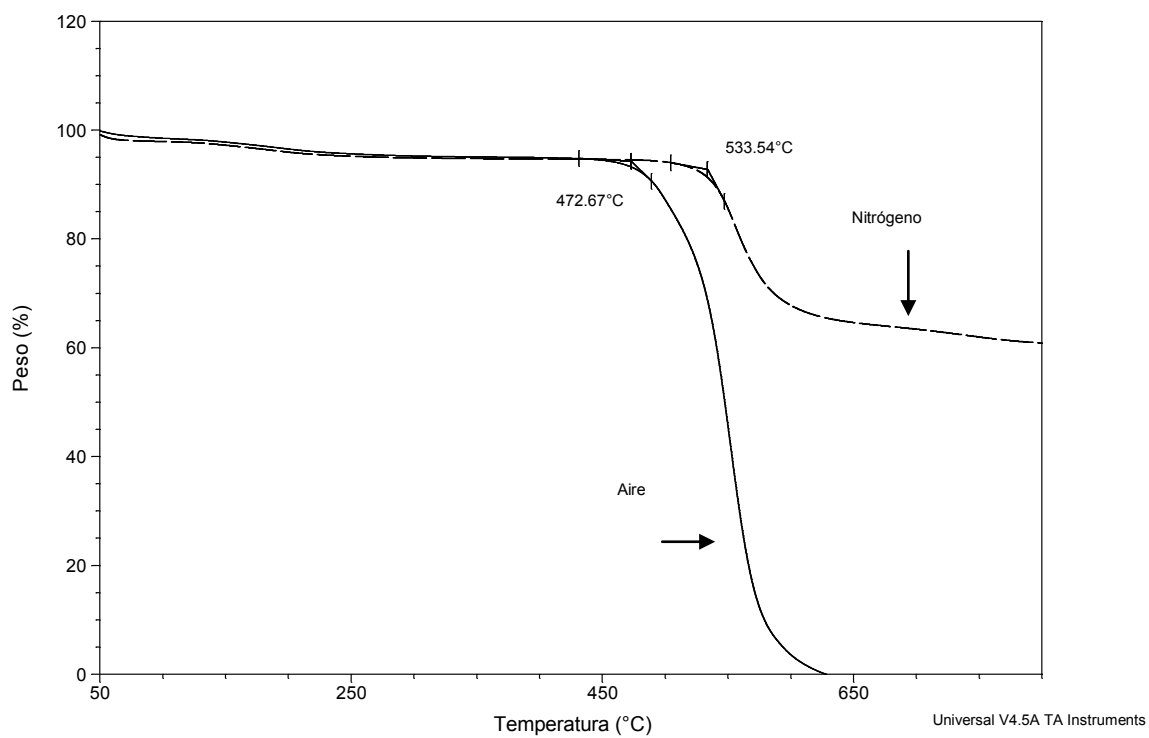


Figura 198. TGA del polímero 1as.

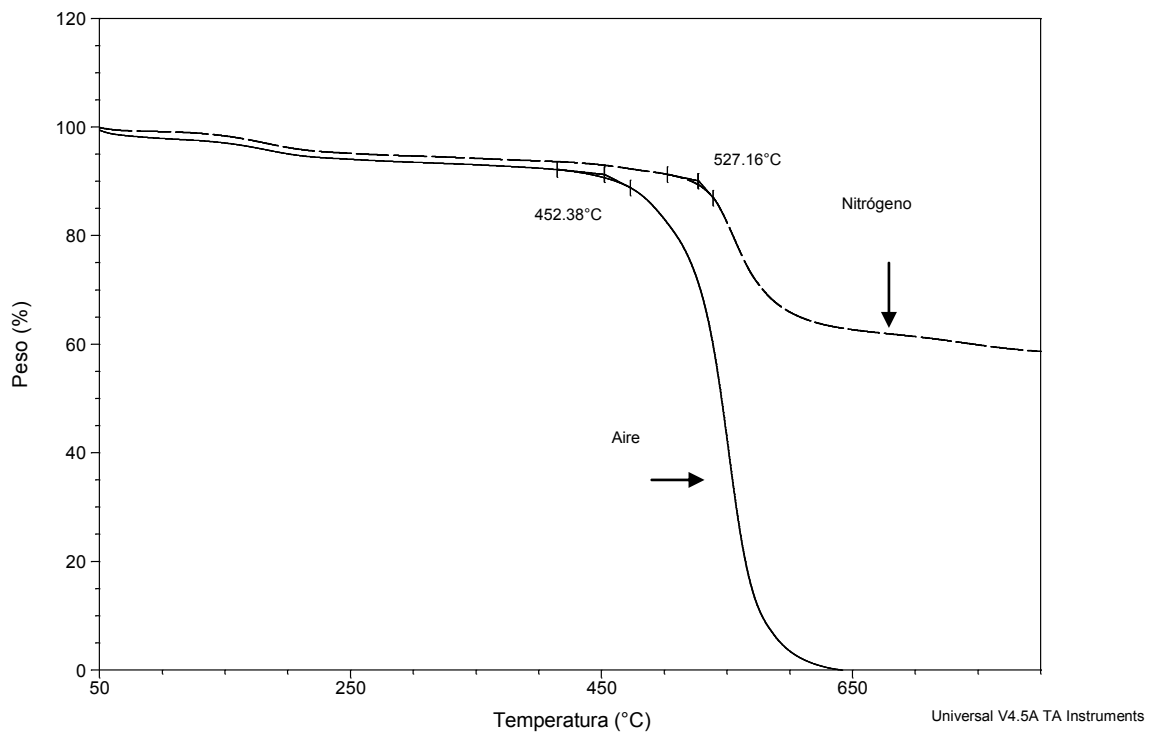


Figura 199. TGA del polímero 1au.

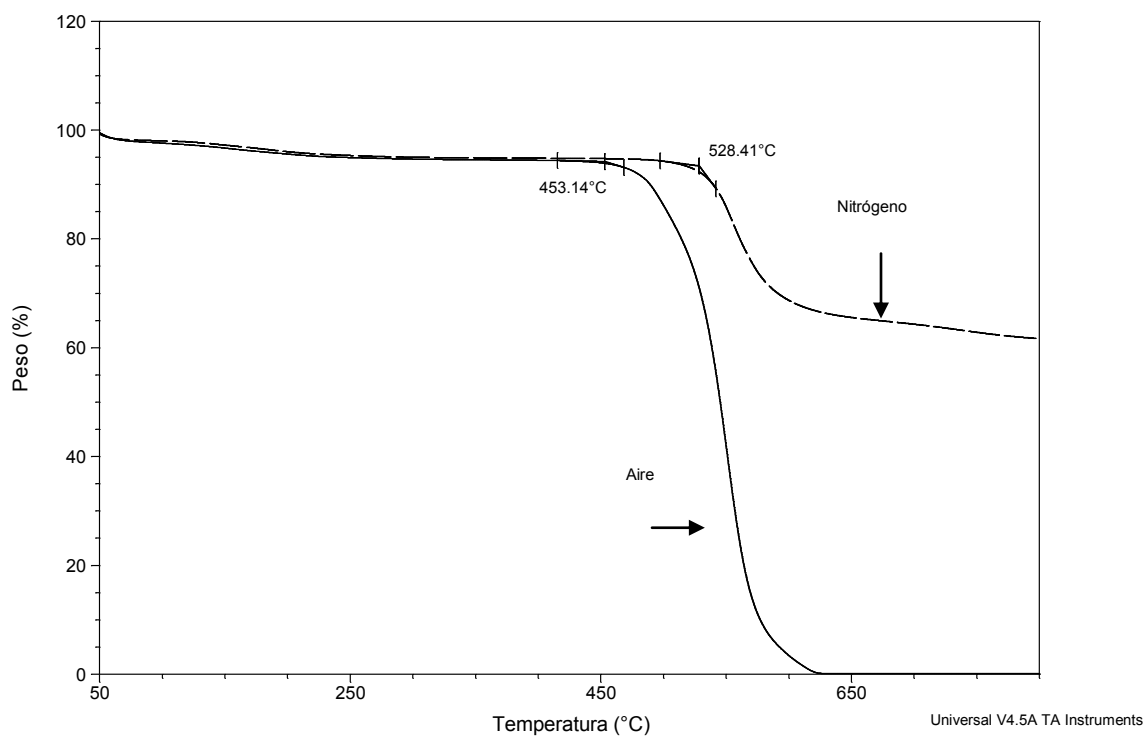


Figura 200. TGA del polímero 1av.

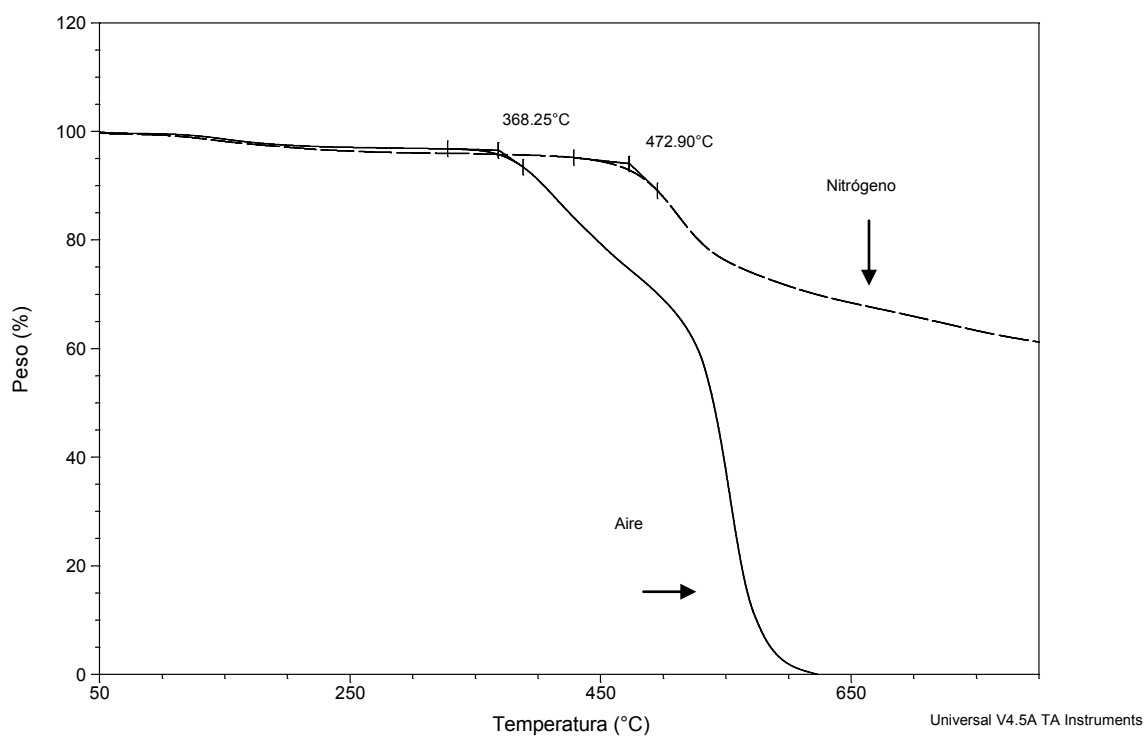


Figura 201. TGA del polímero 1aw.

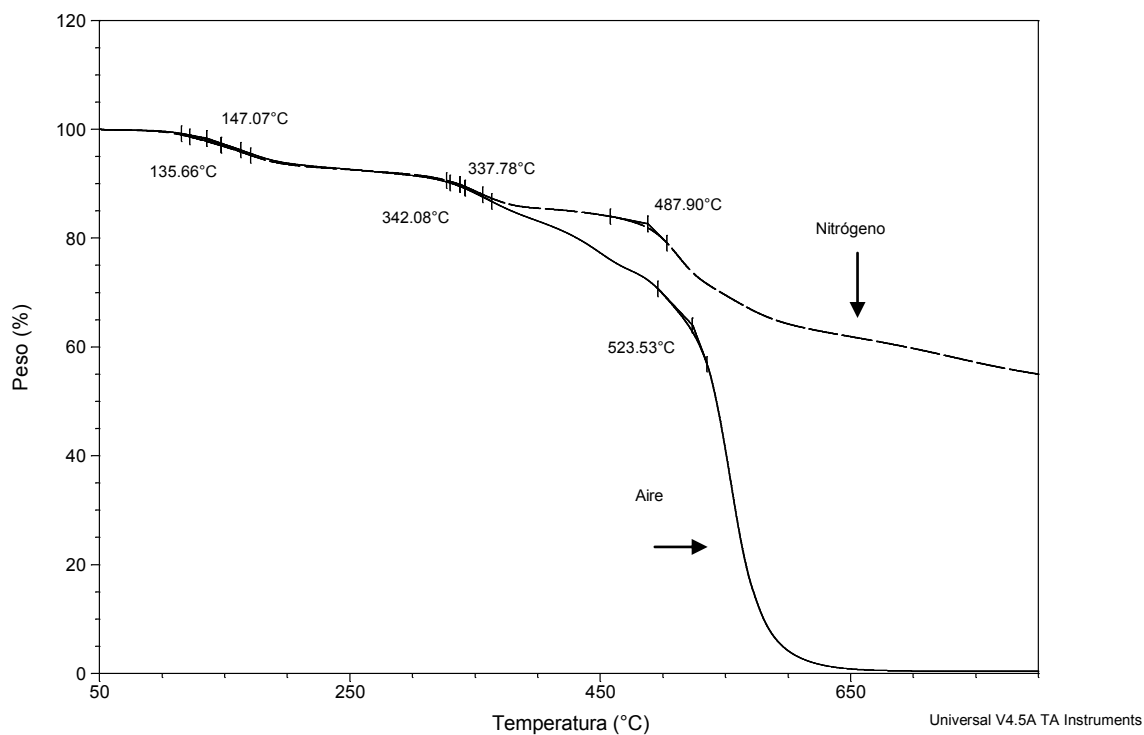


Figura 202. TGA del polímero 1az.

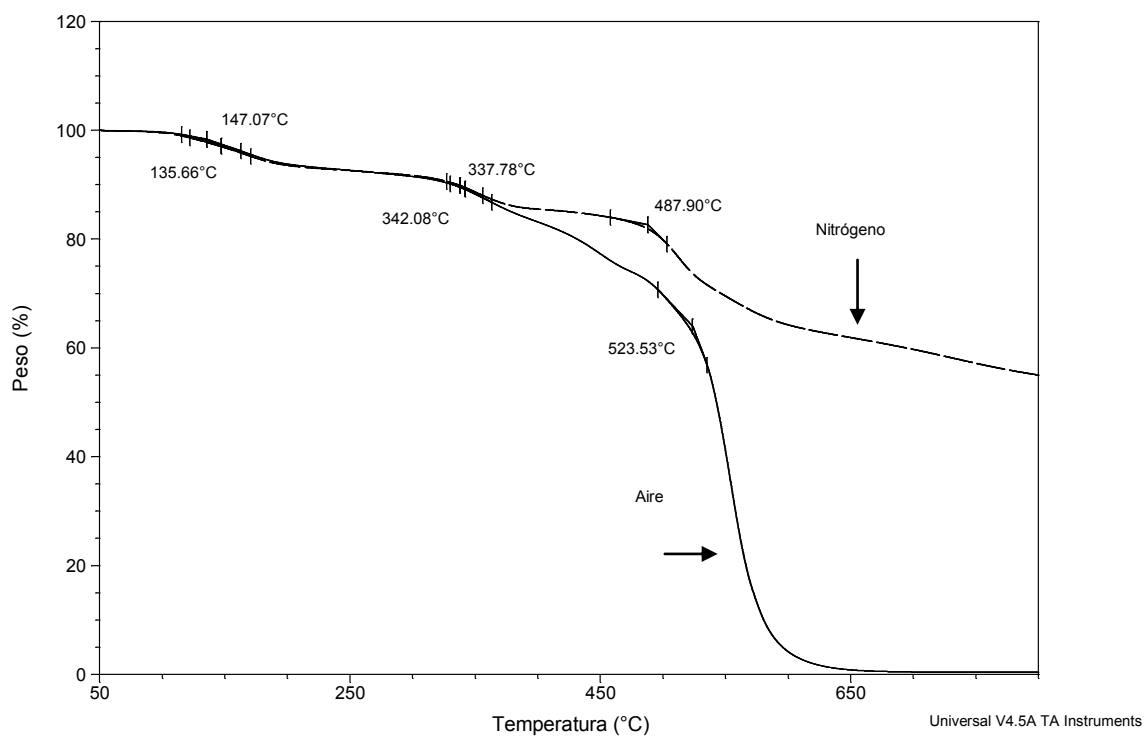


Figura 203. TGA del polímero 1azy.

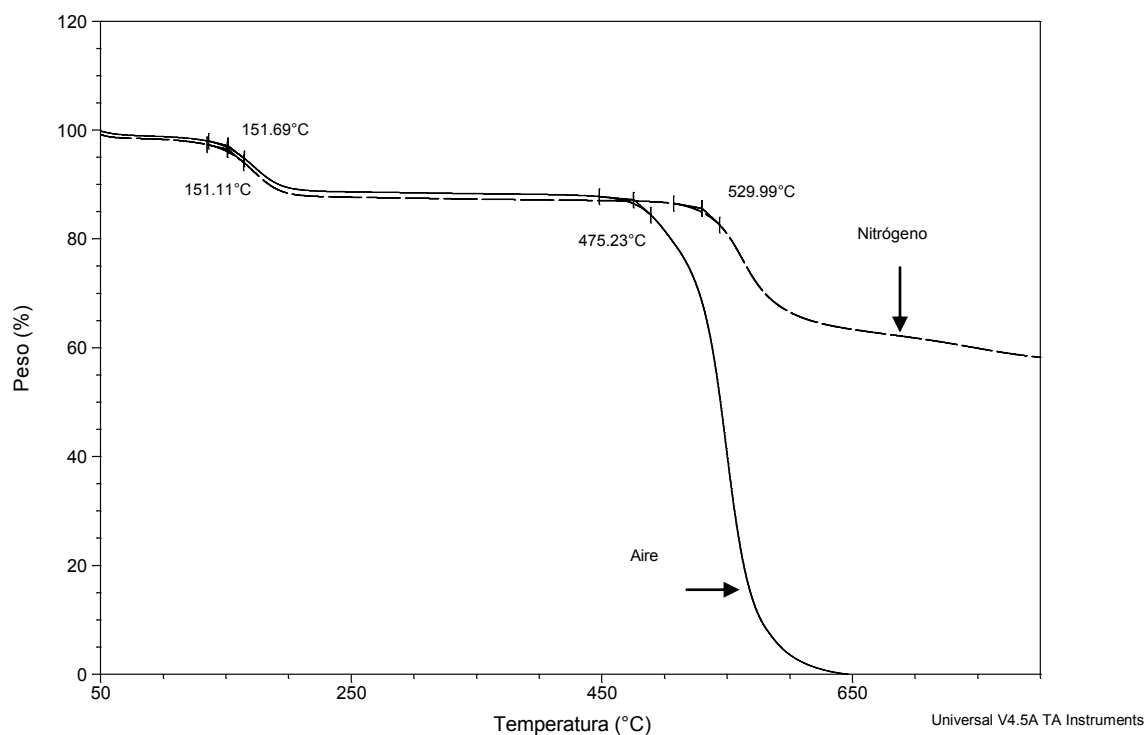


Figura 204. TGA del polímero 1irr.

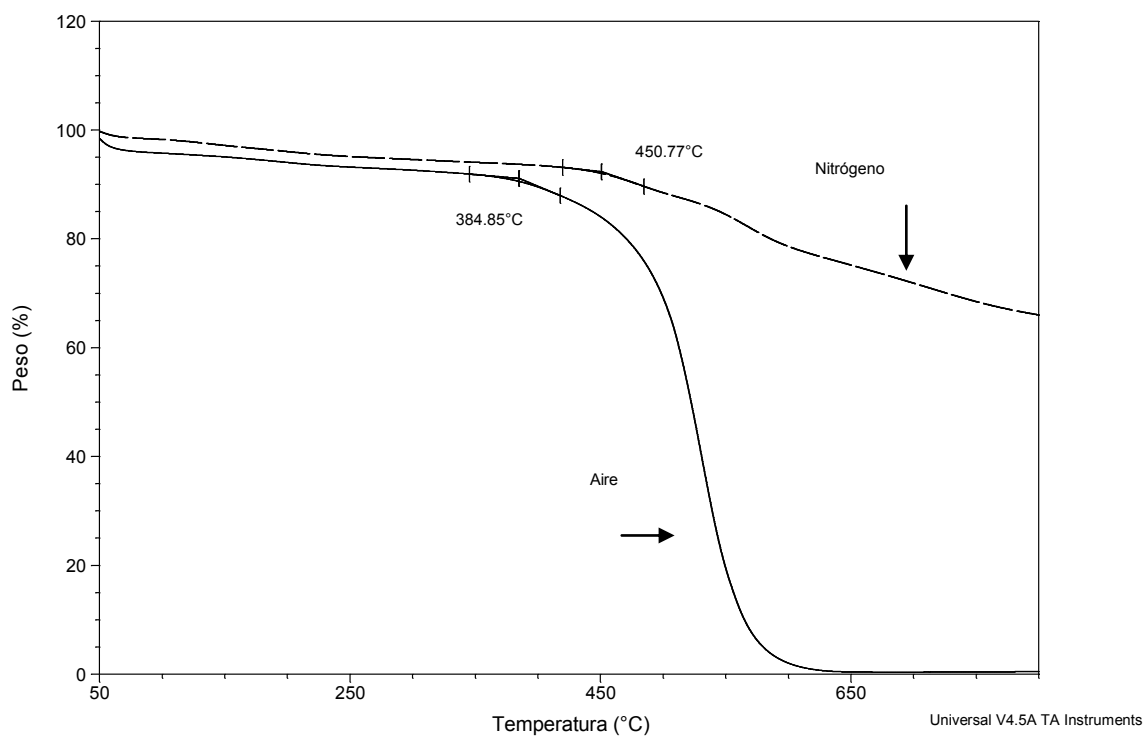
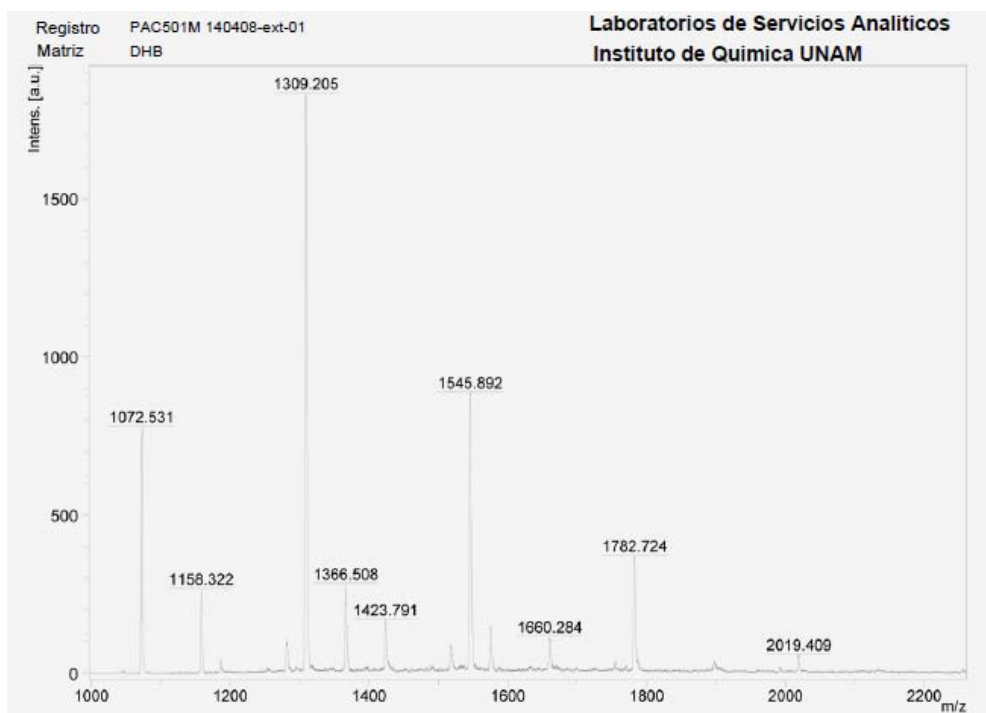
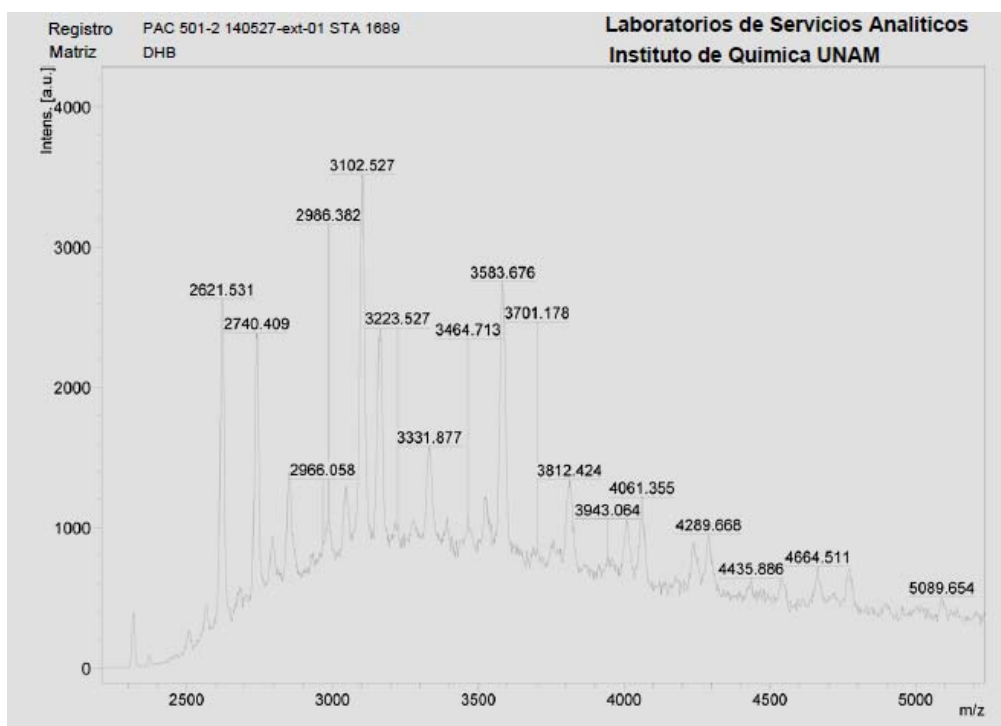


Figura 205. TGA del polímero 1fx.

Apéndice 2. Espectros de MALDI-TOF del polímero **1bt**.Figura 206. Polímero **1bt**, $t=1$ hora, matriz DHB.Figura 207. Polímero **1bt**, $t=2$ horas, matriz DHB.

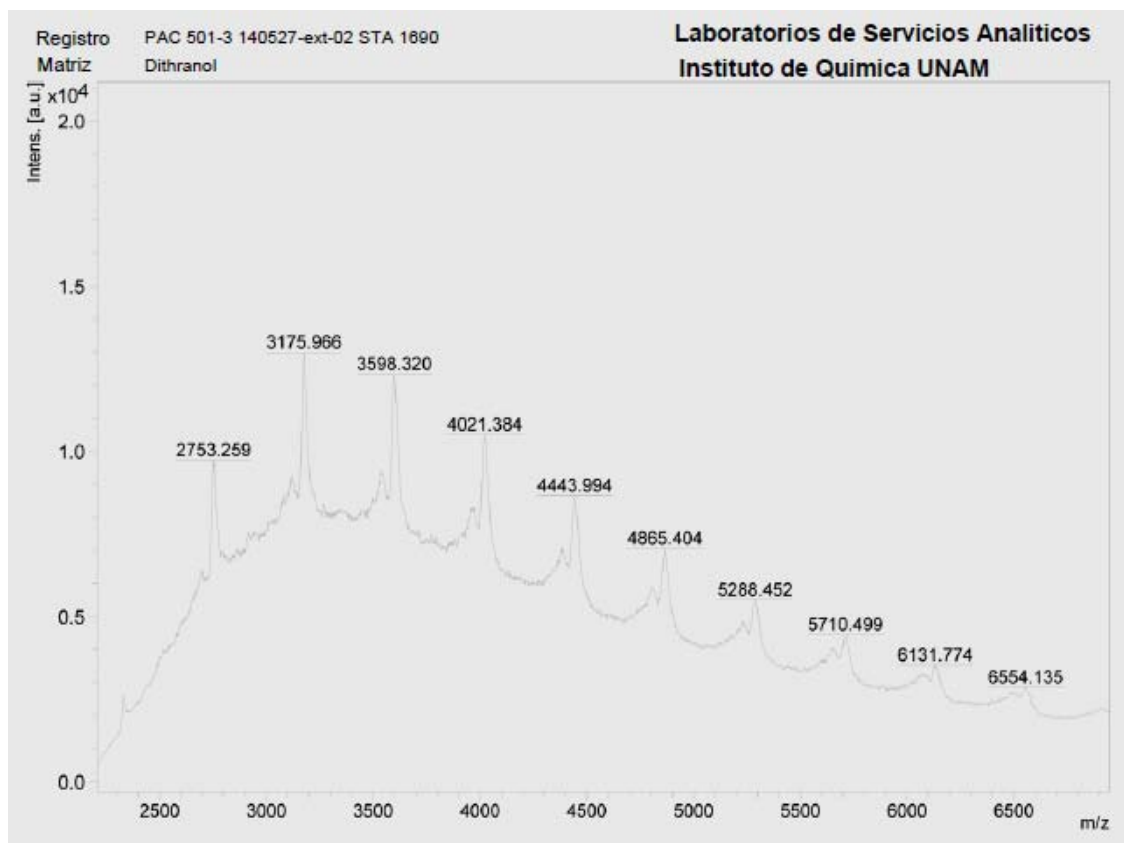


Figura 208. Polímero **1bt**, $t=3$ horas, matriz dithranol.

Apéndice 3. Perfiles cinéticos en la síntesis del polímero **2a**

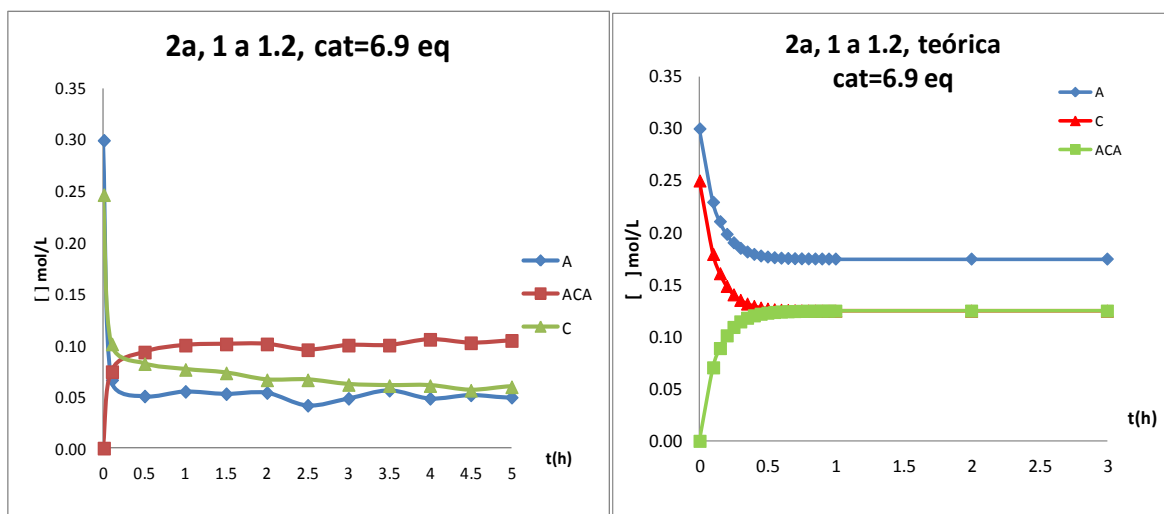


Figura 209. Perfil cinético del polímero **2a**.

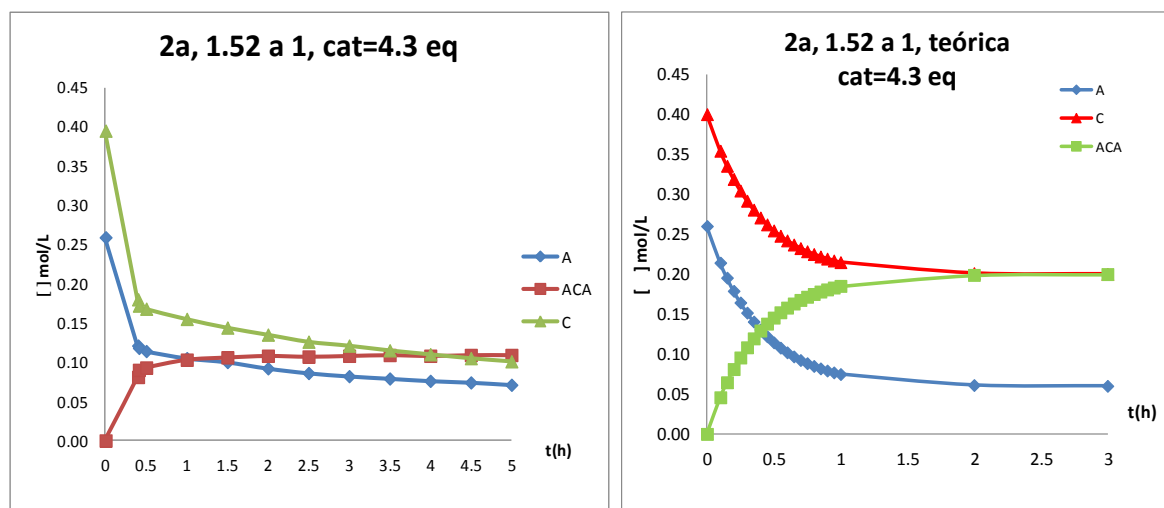


Figura 210. Perfil cinético del polímero **2a**.

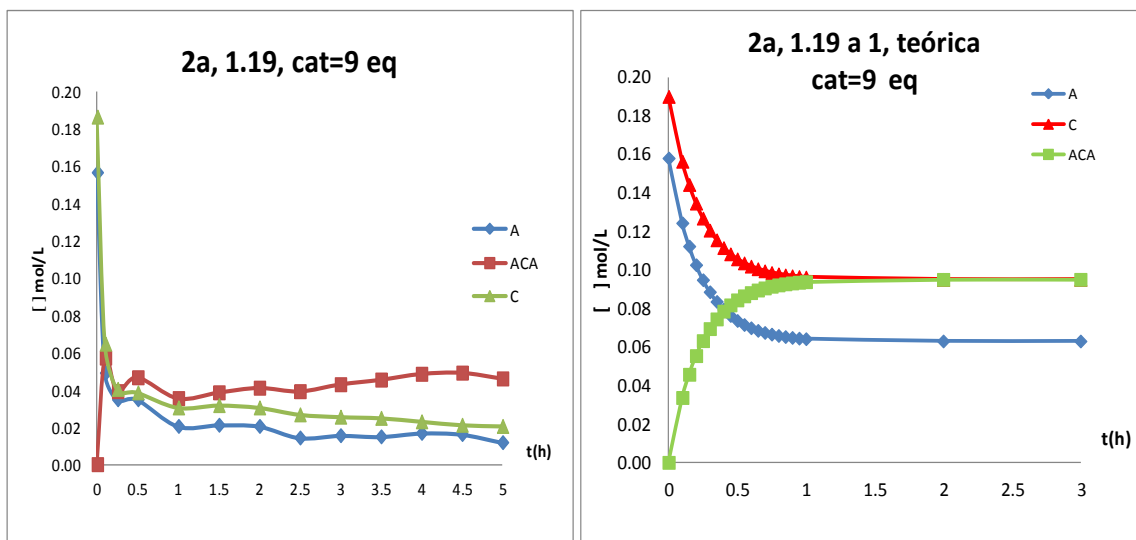


Figura 211. Perfil cinético del polímero 2a.

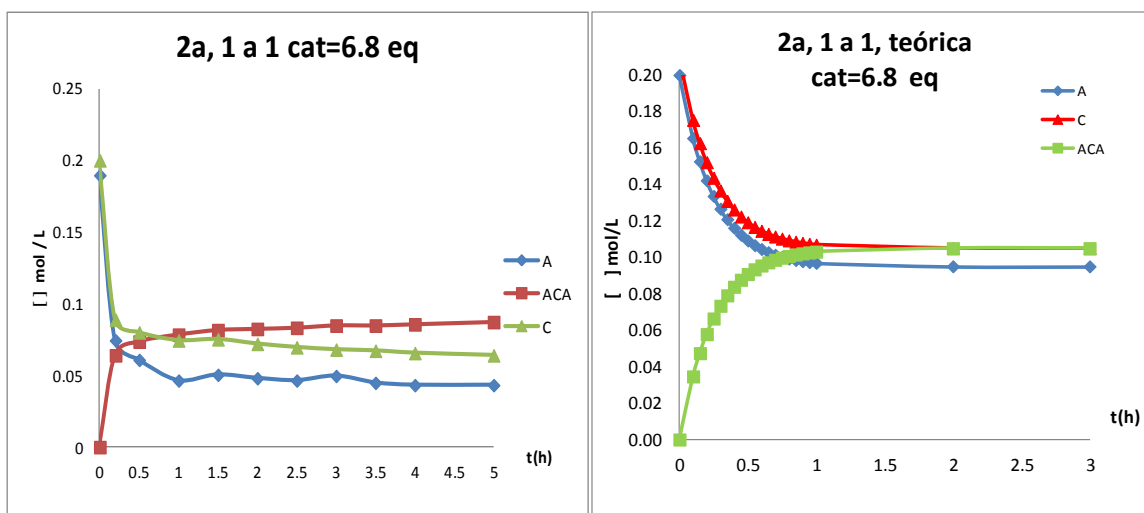


Figura 212. Perfil cinético del polímero 2a.

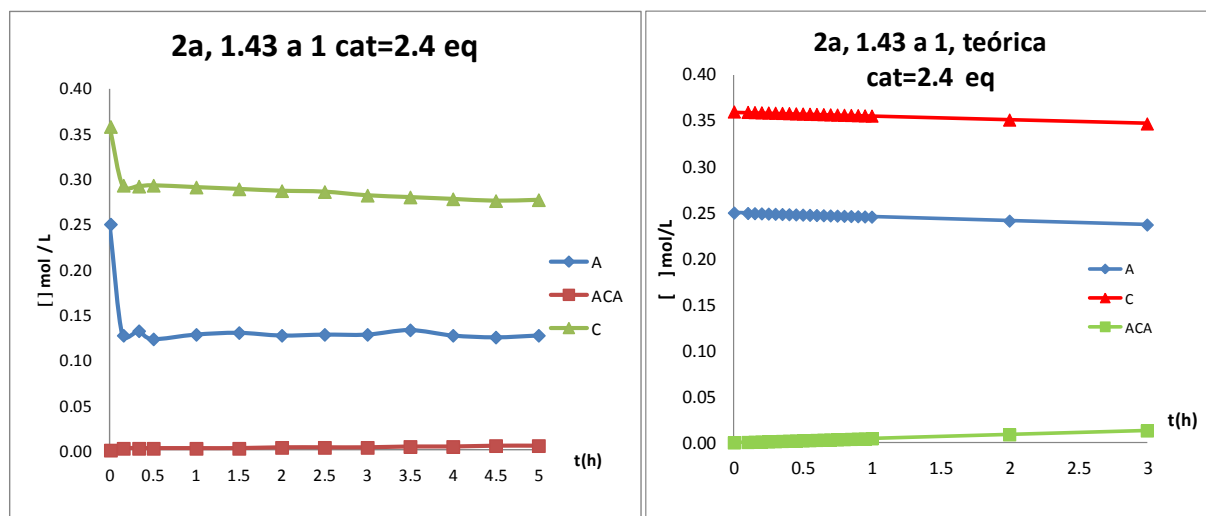


Figura 213. Perfil cinético del polímero 2a.

Apéndice 4. Modelaje matemático

Se propone el siguiente mecanismo de reacción para la polihidroalquilación catalizada por medio superácido

Componentes:

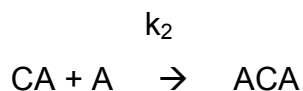
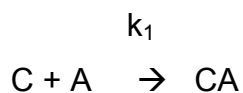
C= Cetona, A=Aromático

CA= Cetona unida a aromático con terminar OH, es decir CAOH

ACA= Aromático resto de cetona aromático, es la unidad fundamental de crecimiento de cadena.

Debe mencionarse que la especie $(ACA)_n$, es decir, un polímero de longitud "n", con grupos aromáticos terminales fue caracterizada mediante RMN, en cadenas de bajo peso molecular.

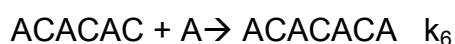
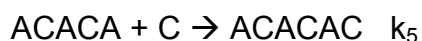
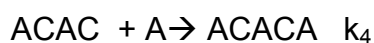
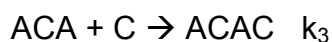
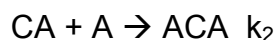
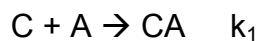
Reacción inicial



Se sabe que $k_2 > k_1$

El mecanismo se debe dividir en dos partes. Cuando la estequiometria es equimolar y cuando hay exceso estequiométrico. En cada paso se debe considerar la intervención de una molécula de catalizador.

Condiciones equimolares.



Aquí se postula que el crecimiento de cadena debe ser 1 a 1, es decir, se van sumando 1 unidad de Cetona y luego una unidad de Aromático. Las constantes k_1 y k_2 si se conocen, el resto de las constantes k_3 a k_6 , no se conocen.

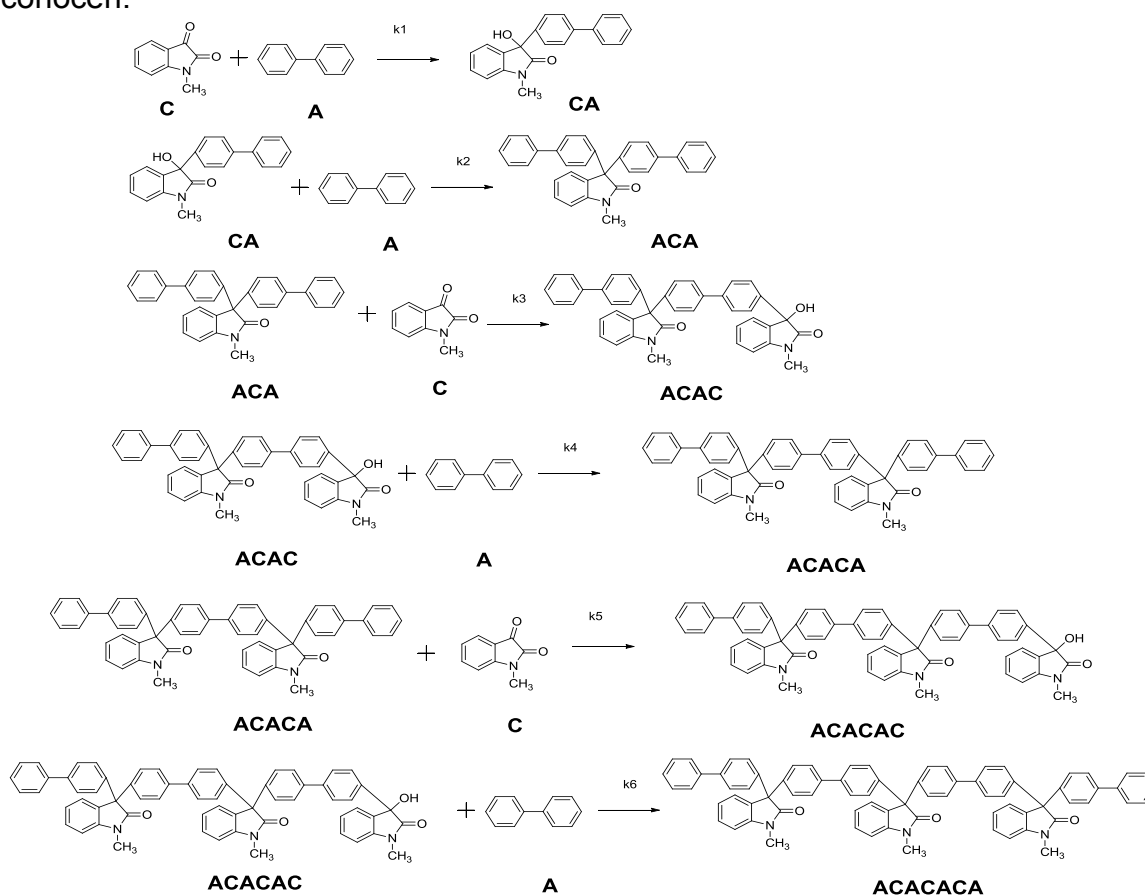
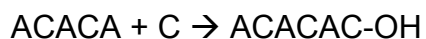
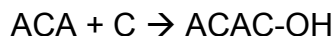
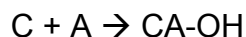


Figura 214. Modelo de crecimiento de cadenas.

El esquema anterior esta simplificado. No considera las reacciones reversibles. Y para ser más precisos, cada que se unen 2 unidades de Aromático y 1 de Cetona, se forma una molécula de agua, es decir:



En cada paso se debe considerar la intervención de una molécula de catalizador. Los experimentos de RMN 1H no revelan la presencia de OH, por lo tanto, al mismo tiempo en que se crean R-OH, estos se consumen.

Se puede generalizar este tipo mecanismo como:



Debe mencionarse que en condiciones equimolares, experimentalmente se observa que hay gran formación de macrociclos. Al haber gran cantidad de macrociclos, la obtención de cadenas lineales se ve disminuida, esto es, los polímeros lineales no aumentan tanto su peso molecular.

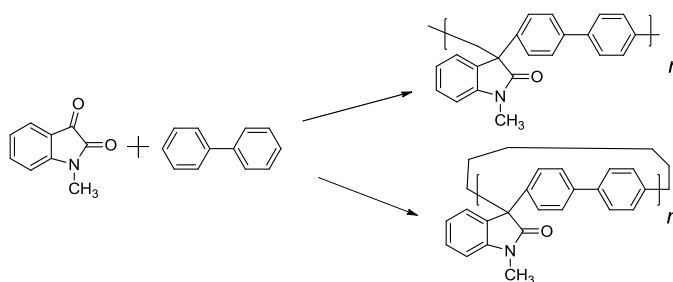
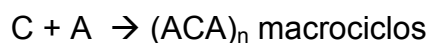
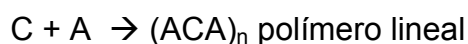
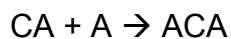
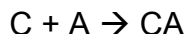


Figura 215. Crecimiento de cadenas lineales y macrociclos.

Condiciones con exceso estequiométrico.

Se sabe experimentalmente que la especie química que predomina en condiciones de exceso estequiométrico es la especie ACA. Esto se fundamenta en que los polímeros son lineales y de alto peso molecular y esto se debe a que la especie ACA posee menos tendencia a ciclarse que las especies predominantes

en condiciones equimolares. Por lo tanto, al especie predominante en condiciones de exceso estequiométrico debe ser la ACA.



A partir de aquí se pueden tener dos tipos de crecimiento de cadena, uno donde se unen especies químicas discretas y otro donde se unen múltiplos de ACA:

Unión por unidades discretas.

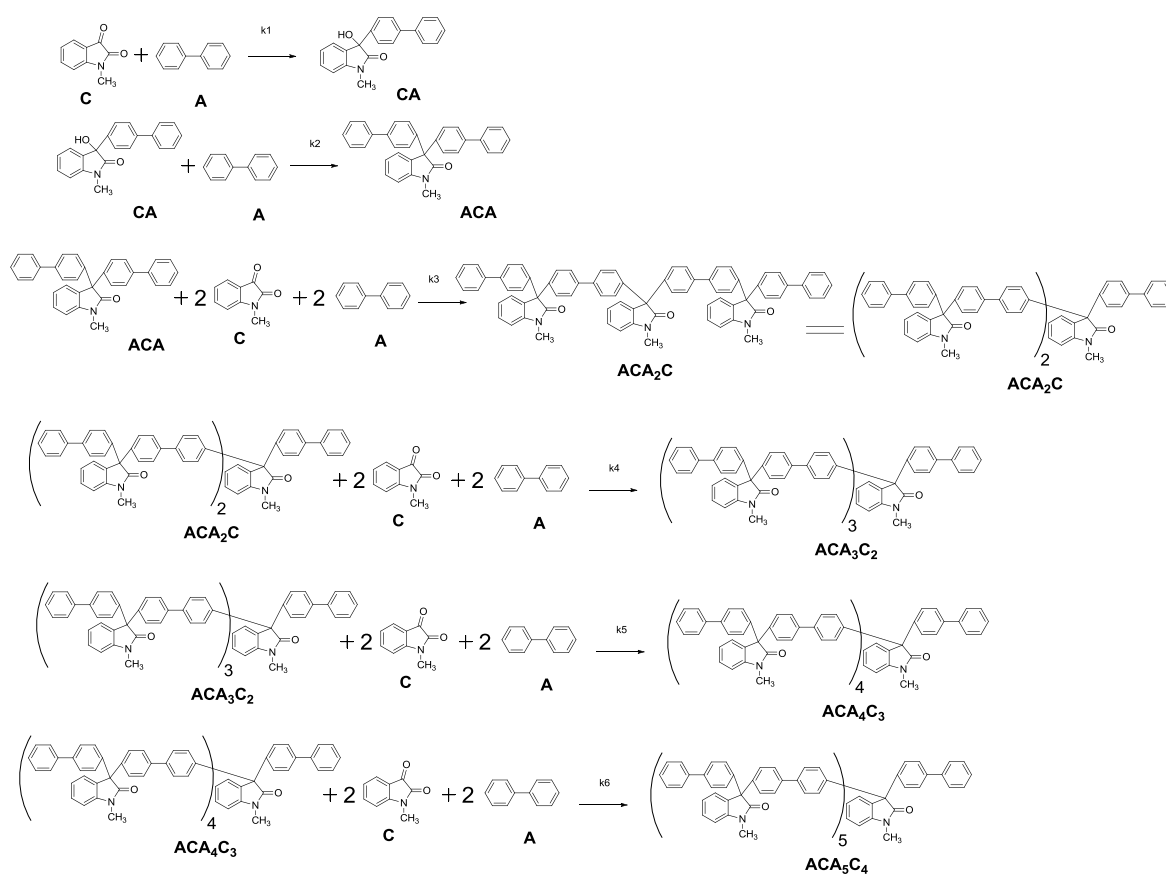
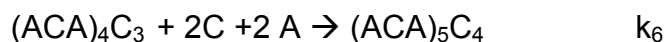
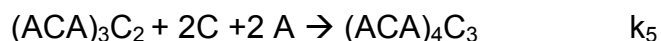
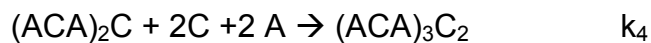
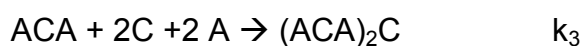
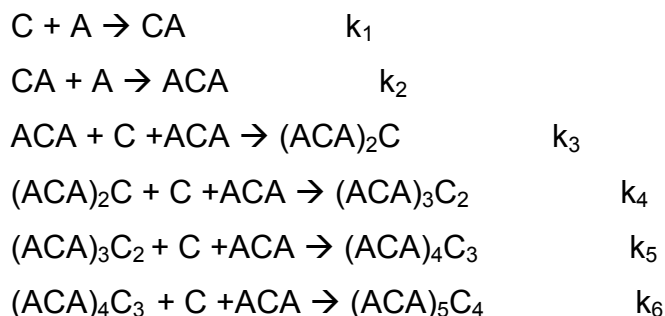


Figura 216. Modelo de crecimiento de cadenas.

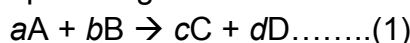
Debe considerarse 1 molécula de catalizador en cada paso de reacción.

Unión por múltiplos de ACA.



Planteamiento cinético de reacciones de química orgánica

En el caso de una reacción química general se tiene



donde A y B son los reactivos, C y D son los productos y a, b, c, d, son los coeficientes de la reacción balanceada, la cual puede expresarse como la rapidez de la reacción en función de cuatro diferentes cantidades que varían:

rapidez = 1/a .(-ΔA /Δ tiempo) ó de manera de cambios infinitesimales

$$\text{rapidez} = -1/a \cdot (d[A] / dt) \dots\dots(2)$$

Las rapidezces de reacción pueden expresarse numéricamente y por lo general, se refieren a la rapidez con determinado grado de avance de la reacción. Experimentalmente se encuentra que la rapidez inicial es proporcional a la concentración de algunos o todos los reactivos, elevada a algún exponente. Si expresamos este concepto matemáticamente, en el caso de una reacción general aA+bB → productos, tenemos:

$$\text{rapidez} \propto [A]^m \cdot [B]^n \dots\dots(3)$$

Con el fin de transformar esta proporcionalidad en igualdad, se introduce una constante de proporcionalidad k:

$$\text{rapidez} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \dots\dots(4)$$

La constante de proporcionalidad K es la constante de rapidez de la reacción y normalmente es independiente de las concentraciones exactas de A y B, pero normalmente si dependen de la temperatura. Los exponentes m y n reciben el nombre de órdenes, es decir, m recibe el nombre orden con respecto a A y n es el orden con respecto a B.

La expresión completa en la ecuación (4) recibe el nombre de ley de la rapidez de una reacción. Las leyes de la rapidez de las reacciones deben determinarse experimentalmente.

Al usar la ecuación (2) para una especie A se tiene que

$$\text{rapidez} = - d[A] / dt \dots\dots(5)$$

donde el termino [A] puede ser una cantidad en moles o unidades de concentración. La ecuación general que esperamos entender es:

$$- d[A] / dt = k \cdot [A]^n \dots\dots\dots(6)$$

Una reacción de primer orden es aquella cuya cinética re rige por una ley de rapidez de una reacción en la que el orden es 1, es decir

$$- d[A] / dt = k \cdot [A]^1 \dots\dots\dots (7)$$

Al integrar se tiene como resultado

$$\text{Ln } [A]_i / [A]_f = k (t_f - t_i) \dots\dots\dots (8)$$

Normalmente cuando se mide un proceso, el tiempo inicial (t_i) se iguala a 0 y el tiempo final es sencillamente el tiempo transcurrido. Utilizaremos el símbolo $[A]_0$ para indicar la cantidad inicial de A en el tiempo 0 y el símbolo $[A]_t$ para representar la cantidad de A en cierto tiempo t. Si se aplicaran dichas convenciones se tiene:

$$\text{Ln } [A]_0 / [A]_t = k \cdot t \dots\dots\dots(9)$$

Existe otra forma de expresar matemáticamente (9). Al aplicar el logaritmo inverso en ambos medios se tiene:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \dots\dots(10)$$

Otra forma de escribir (9) consiste en separar los logaritmos del numerador y el denominador en el termino fraccionario, la ecuación tiene la siguiente forma

$$\text{Ln } [A]_t = \text{Ln } [A]_0 - kt \dots\dots\dots(11)$$

Esta ecuación tiene la forma de una recta $y = mx + b$, donde y es el $\text{Ln } [A]_t$, la pendiente m es $-k$, x es el tiempo transcurrido t y la intersección con el eje y , $b = \text{Ln } [A]_0$.

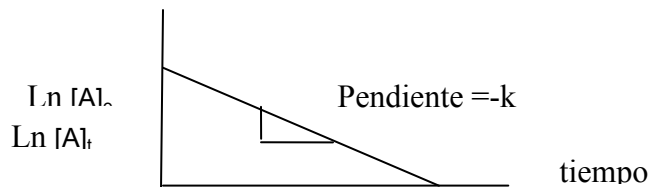


Figura 217. Reacción con orden de reacción 1.

En una reacción de primer orden, una gráfica del logaritmo natural de $[A]_t$ en función del tiempo da como resultado una línea recta cuya pendiente es $-k$ y la intersección con el eje y es $\text{Ln } [A]_0$.

Una reacción de segundo orden se define mediante la ley de rapidez

$$- d[A] / dt = k \cdot [A]^2 \dots\dots (12)$$

Al integrar ambos miembros de la ecuación entre los límites inicial y final y suponer que comenzamos en cierto $t_i=0$, se obtiene la ley de rapidez de una reacción de segundo orden:

$$1/[A]_t - 1/[A]_0 = k \cdot t \dots\dots\dots (13)$$

Al reformular (13) se obtiene la ecuación de una línea recta

$$1/[A]_t = k \cdot t + 1/[A]_0 \dots\dots\dots (14)$$

Donde y es $1/[A]_t$, x corresponde de nuevo al tiempo, m es la constante de la rapidez k y la intersección con el eje y , b es $1/[A]_0$.

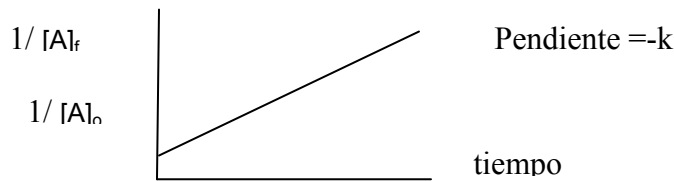


Figura 218. Reacción con orden de reacción 2.

En el caso de una reacción de segundo orden, una gráfica de la inversa de $[A]_t$, $1/[A]_t$ en función del tiempo da como resultado una recta cuya pendiente corresponde a k y la intersección con el eje y es $1/[A]_0$.

Considérese rapidez $=k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$ (4), si el reactivo B se encuentra en gran exceso con respecto a A, entonces, en el curso inicial de la reacción, la concentración de B no cambia mucho y puede aproximarse como constante. Por consiguiente, cualquier cambio en la rapidez de la reacción se relaciona con cambios en $[A]$. Tenemos:

$$\underbrace{\text{rapidez}}_{\text{medida}} = \underbrace{k}_{\text{constante}} \cdot [A]^m \cdot \underbrace{[B]^n}_{\sim \text{constante}}$$

Podemos combinar las dos constantes (k y $[B]^n$) en el miembro derecho de la ecuación en una sola variable representada como k' :

$$\text{rapidez} = k' \cdot [A]^m \dots \dots (15)$$

La constante k' recibe el nombre de *pseudoconstante* de rapidez. Bajo estas condiciones experimentales, resulta más sencillo determinar la ley de la rapidez y la constante k' . Esta técnica se puede aplicar a donde el orden m es igual a uno, así que la rapidez de la reacción obedece la expresión aproximada:

$$\text{rapidez} = k' \cdot [A]^1 \dots \dots (16)$$

Las reacciones que intencionalmente se establecen de esta forma se dice que siguen pseudocinéticas de primer orden, y la constante k' es la pseudoconstante de rapidez de primer orden. La reacción puede tener alguna otra ley de rapidez más específica.

Además la constante de una reacción de pseudo primer orden k' no tiene las mismas unidades que la constante verdadera de la rapidez k de la misma reacción. Las unidades de k' siempre son s^{-1} , mientras que las unidades de k dependen de la ley completa de la rapidez de una reacción. El valor numérico específico de k' depende de cuán alta sea la concentración del reactivo en exceso. [53].

Modelaje matemático bajo ecuaciones de cinética química

Tabla 20. Pesos moleculares obtenidos mediante SEC-MALLS de **1at**.

t(h)	M _w (g/mol) 10%	M _w (g/mol) 20%	M _w (g/mol) 30%
1	2325	1904	3593
2	4280	6468	6687
3	5017	9443	18430
6	10060	26470	nd
7	11500	35860	nd
9	14170	71560	209900

Discusión

Se planteó la hipótesis de que la reacción de polimerización de **1a** debe de seguir una polimerización de pseudoprimer orden, ya que un proceso tan complejo como una polimerización se puede simplificar asumiendo que la cantidad de terfenilo es constante y *k* no está en función de la concentración de I o T:

$$\text{rapidez} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

$$\text{rapidez} = k' \cdot [A]^m \dots \dots \dots (15)$$

$$-d[I]/dt = k' \cdot [I]^1 \dots \dots \dots (17)$$

Debe notarse que las unidades de *k'* deben ser s⁻¹ y las unidades de I pueden ser g, mol/L o porcentaje. Se omiten los cálculos de una reacción de orden 0, por que damos por hecho que el efecto estequiométrico tiene que ver con el aumento de concentración de [I] (isatina). Entonces se procedió a determinar el orden de pseudo reacción. Dadas las ecuaciones (11) y (14), se trataron los datos experimentales, para establecer las gráficas correspondientes 219 a 224.

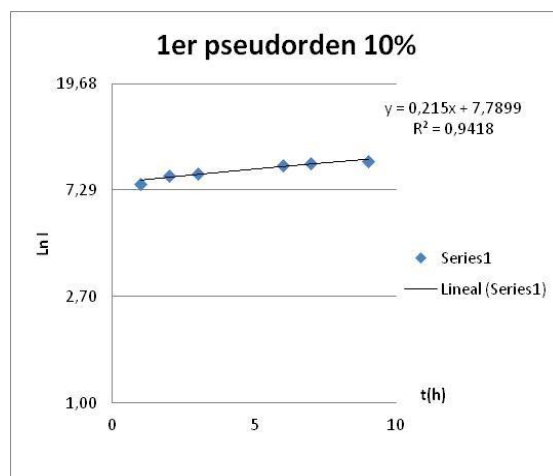


Figura 219. Representación de pseudo primer orden para 10% de exceso isatina.

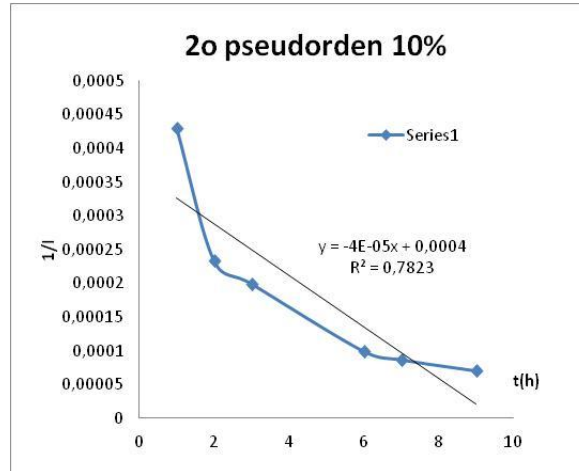


Figura 220. Representación de pseudo segundo orden para 10% de exceso isatina.

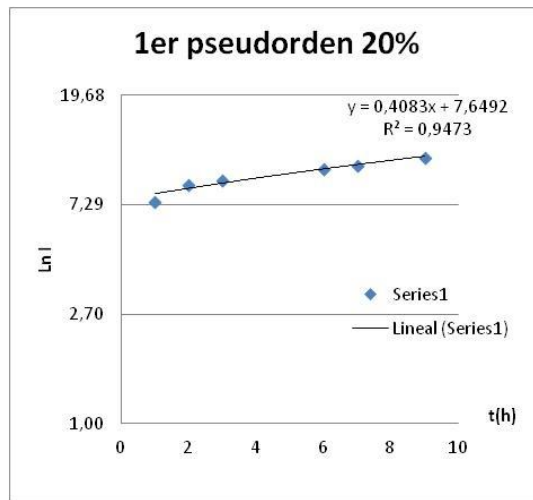


Figura 221. Representación de pseudo primer orden para 20% de exceso isatina.

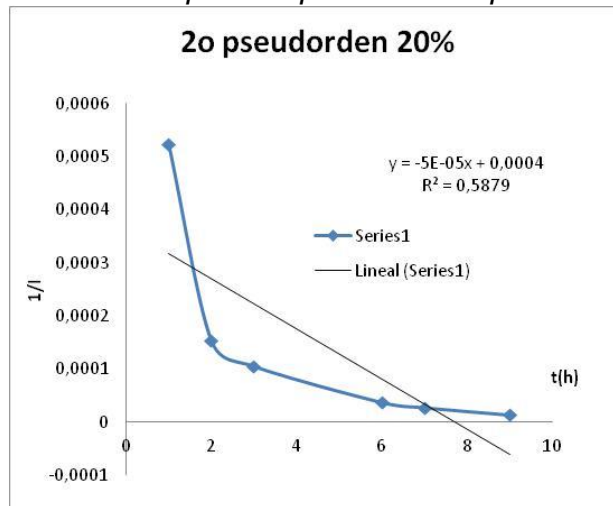


Figura 222. Representación de pseudo segundo orden para 20% de exceso isatina.

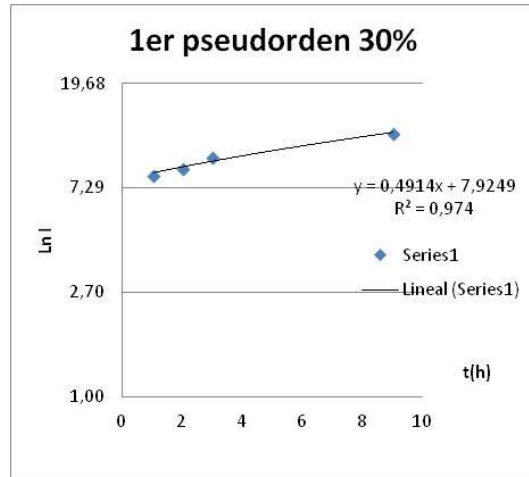


Figura 223. Representación de pseudo primer orden para 30% de exceso isatina.

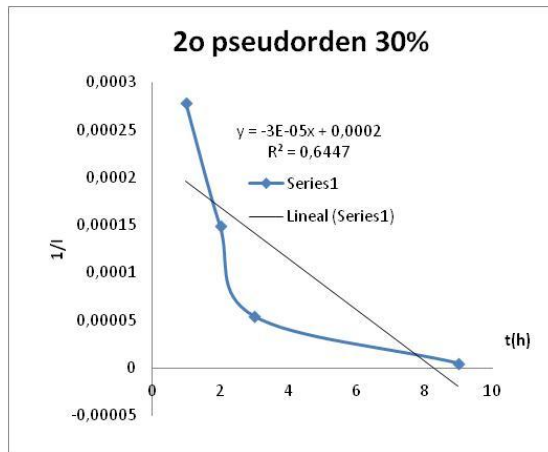


Figura 224. Representación de pseudo segundo orden para 30% de exceso isatina.

Para asignar un orden de reacción las gráficas deben ajustarse a una recta. En la tabla 22, se exponen las ecuaciones obtenidas de las gráficas.

Tabla 22. Simulación de orden de reacción

	1er pseudorden	R ²	2o pseudorden	R ²
10%	$\text{Ln } I = 0,215 t + 7,78$	0,94	$1/I = -4E-05 t + 0,0004$	0,78
20%	$\text{Ln } I = 0,4083 t + 7,64$	0,94	$1/I = -5E-05 t + 0,0004$	0,58
30%	$\text{Ln } I = 0,4914 t + 7,92$	0,97	$1/I = -3E-05 t + 0,0002$	0,64

El mejor ajuste se obtiene para una ecuaciones de pseudo primer orden. Sin embargo, una ecuación de pseudo primer orden no puede describir la complejidad del sistema 1a ó 1at ó 1bt.

Tuning Gas Permeability and Selectivity Properties by Thermal Modification of the Side Groups of Poly(oxindolebiphenylene)s Membranes

Eduardo Martínez-Mercado,[†] F. Alberto Ruiz-Treviño,^{*,†} Alfredo Cruz-Rosado,[‡] Mikhail G. Zolotukhin,[‡] Alfonso González-Montiel,[†] Jorge Cárdenas,[§] and Rubén L. Gaviño-Ramírez[§]

[†]Departamento de Ingenierías e Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Pról. Paseo de la Reforma No. 880, Col. Lomas de Santa Fe, Deleg. Alvaro Obregón, México D. F. 01219, México

[‡]Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México D. F. 04510, México

[§]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México D. F. 04510, México

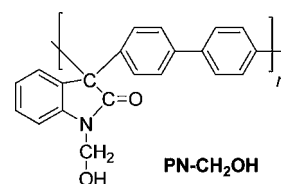
ABSTRACT: This work presents the results of polymer membranes whose permeability and selectivity combination of properties can be defined through the chemical modification, in the solid state, of the repeating unit of a poly(oxindolebiphenylene) that bears a $-\text{CH}_2\text{OH}$ group, $\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH}$. The chemical modifications are promoted by moderate thermal treatments ($160-180\text{ }^\circ\text{C}$) and short times ($<3.5\text{ h}$). With TGA and FTIR-ATR, it is demonstrated that at certain levels of carefully controlled temperatures and times, the repeating unit of $\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH}$ is being probably transformed into random copolymers $[(\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH})_m-(\text{PN}-\text{H})_p]_n$ and eventually at finite time into a “new” poly(oxindolebiphenylene) in which the $-\text{CH}_2\text{OH}$ group is replaced by $-\text{H}$ to produce a $\text{PN}-\text{H}$ polymer. The gas permeability–selectivity combination for the gas pairs H_2/CH_4 and O_2/N_2 , at $35\text{ }^\circ\text{C}$ and 2 bar, assessed for the thermally rearranged membranes falls slightly above or on the well-known additive behavior expected for copolymers depending on temperature and time and of course on type of gases to be separated. At $160\text{ }^\circ\text{C}$ and short reaction times (5 min), the thermally modified membranes possess both higher permeability and selectivity for the gas pair H_2/CH_4 than the nonthermally treated $\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH}$ membranes. At $180\text{ }^\circ\text{C}$ and 30 min, the thermally treated membranes possess higher permeability coefficients for H_2 and O_2 , by a factor of 3.3 and 4.0, and still have the selectivity of pure synthesized $\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH}$.

1. INTRODUCTION

Recent research has proved that the combination of gas transport properties, permeability coefficients, $P(i)$, and ideal selectivity for gas pairs, $\alpha(i/j) = P(i)/P(j)$, of polyimides,^{1–5} hyperbranched polyimide–silica hybrid membranes,⁶ and polyimide grafted with thermally labile molecules such as β -cyclodextrin⁷ can be tuned if the repeating units of their high molecular weight polymers are chemically modified and/or partially degraded at high thermal treatments ($>300\text{ }^\circ\text{C}$). In these processing protocols termed thermal rearrangement, TR, the after-thermally treated membranes possess remarkable gas permeability and selectivity due to molecular chain rearrangements arising from the packing of the new chemical repeating unit and because of the evolution of a micropore structure associated with the thermal partial degradation of polymer precursors. The outstanding combinations of permeability and selectivity properties have also been attributed to the formation of a desirable free volume element distribution during the thermal rearrangement processes.^{4,8}

Generally, TR polymers are insoluble, possibly cross-linked materials obtained by thermal treatments (usually at $350-450\text{ }^\circ\text{C}$) of the polymer films or hollow fibers formed from their soluble polymer precursors. However, high temperatures of thermal treatments (often accompanied by polymer decomposition) impede both a detailed structural analysis of TR

polymers and a design of new polymer membranes with improved separation properties. Thus, in this connection, aromatic high T_g polymers of the following chemical repeating unit made up of a thermally stable backbone and thermally labile side groups⁷ that can be degraded into gaseous products present a promising challenge to learn how membranes with improved gas permeability and selectivity properties should be tuned with moderate reaction temperatures and times.



In this work, poly(oxindolebiphenylene)s membranes bearing a side carbinol group that can be easily removed by thermal treatments in the solid state are used as a “model” to learn how the gas permeability–selectivity combination of

Received: July 18, 2014

Revised: September 15, 2014

Accepted: September 17, 2014

Published: September 26, 2014

properties are modified, or tuned, under several conditions of temperature and time. The effects of thermal treatments and times on the chemical modification of the repeating units, which were followed by TGA and FTIR-ATR indirect determinations, and on the pure gas permeability coefficients for H₂, O₂, N₂, and CH₄ and their corresponding H₂/CH₄ and O₂/N₂ selectivity are presented and discussed on the basis of chemical changes, thus molecular chain rearrangements, of their repeating unit.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. All starting materials were obtained from Aldrich. Formalin (37%) was used as received. Methylene chloride, trifluoromethane sulfoacid (TFSA), *N*-methylpyrrolidone, NMP, and biphenyl were distilled before use. Isatin was purified by recrystallization with charcoal from ethanol.

2.2. Polymers. Polymer PN-CH₂OH was obtained in a two-stage process as illustrated in Figure 1. First poly[(2,3-

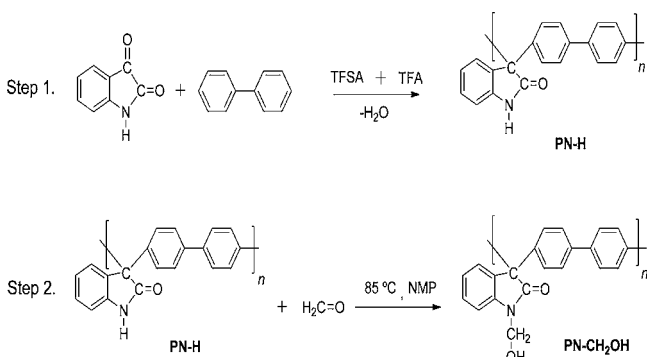


Figure 1. Polymerization reaction scheme to synthesize the poly-(oxindolebiphenylene)s “homopolymers” PN-H and PN-CH₂OH.

dihydro-2-oxo-1*H*-indole-3,3-diyl)[1,10-biphenyl]-4,40-diyl] (or polymer PN-H) was synthesized according to a synthesis route published elsewhere.⁹ In a typical synthesis to produce PN-H, a single neck flask equipped with mechanical stirrer was charged with isatin (2.942 g, 0.02 mol), biphenyl (3.084 g, 0.02 mol), TFA (5 mL), and TFSA (16 mL). The reaction mixture was stirred for 3.5 h. The resulting red solution was poured into methanol. The precipitated white solid was filtered, washed with hot methanol, and dried in air overnight. The resulting pure white fibrous polymer PN-H (6.896g, 99% yield) had an inherent viscosity of 0.65 dL/g when a 0.2 wt % polymer solution in NMP was measured at 25 °C in an Ubbelohde viscometer.

The chemical modification of polymer PN-H to form PN-CH₂OH was carried out in the following way: A single neck flask equipped with mechanical stirrer was charged with polymer PN-H (4 g, 0.01679 mol), formaldehyde solution 37% w/v (2.77 mL, 0.1007 mol), and NMP (20 mL). The temperature was raised to 85 °C over 4 h. The resulting yellow solution was poured into methanol. The precipitated white solid was filtered, washed with hot methanol, and dried in air overnight. The resulting pure white fibrous polymer PN-CH₂OH (3.6 g, 87% yield) had an inherent viscosity, at 25 °C, of 0.9 dL/g.

2.3. Membrane Formation and Thermal Treatments. Polymer membranes in the form of thick films, 50–60 μm average thicknesses, were prepared from a casting solution process using a 5 wt % polymer solution in THF and allowing the solvent to evaporate overnight. The membranes were then vacuum-dried at 80 °C for 24 h in order to remove most of the residual THF solvent and previous to any thermal treatment to promote any chemical reactions. To produce polymer membranes chemically modified in the solid state by thermal treatments, the membranes based on PN-CH₂OH were subjected to constant temperatures for different periods of

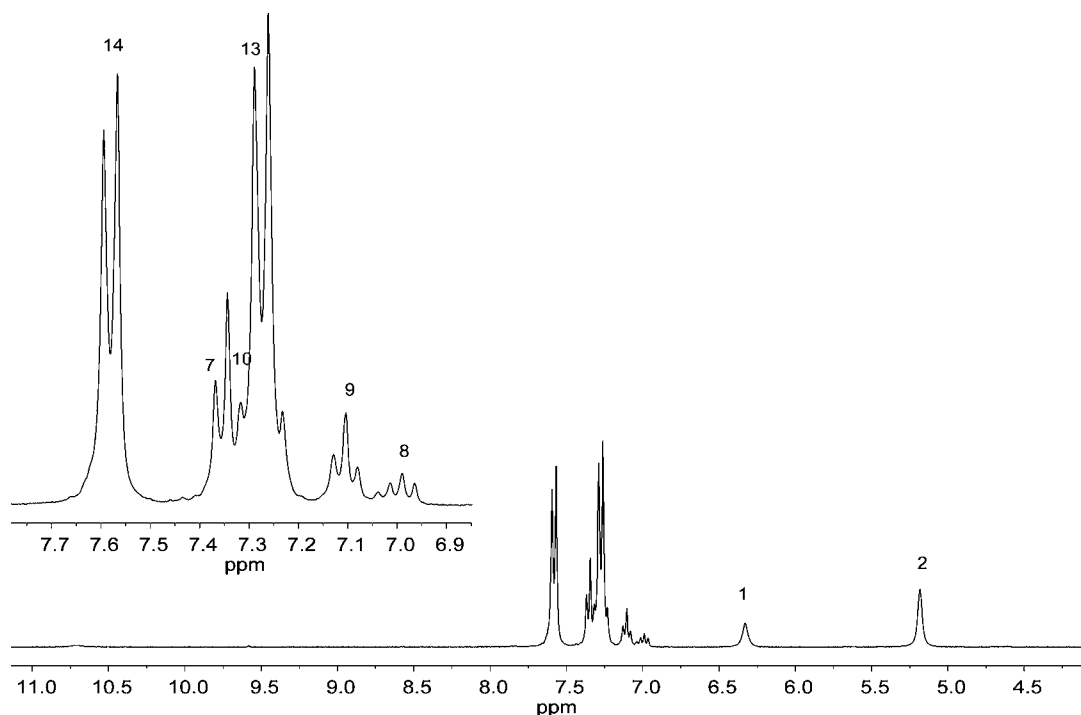


Figure 2. ¹H NMR spectrum for purely synthesized PN-CH₂OH polymer (solution in DMSO-*d*₆).

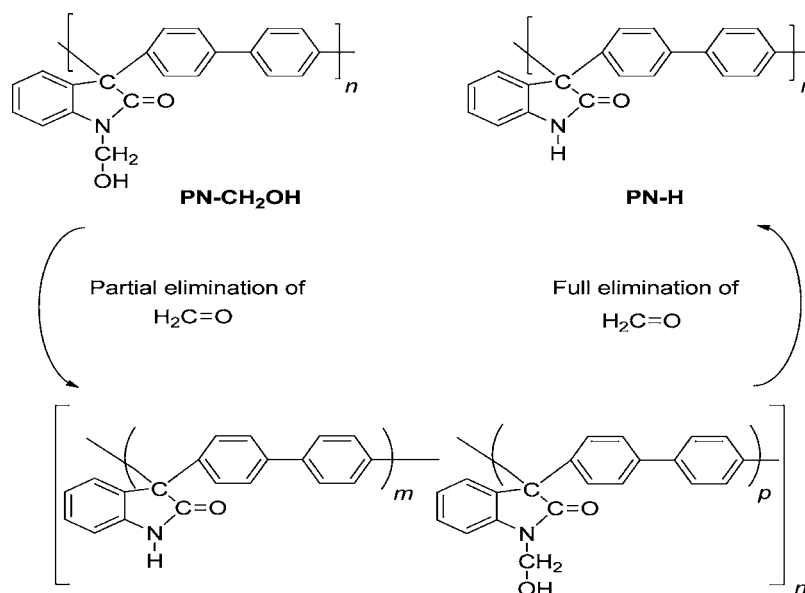


Figure 3. Chemical reaction scheme to produce $(\text{PN}-\text{CH}_2\text{OH})_m-(\text{PN}-\text{H})_p$ copolymers and PN-H by thermal treatments of PN-CH₂OH.

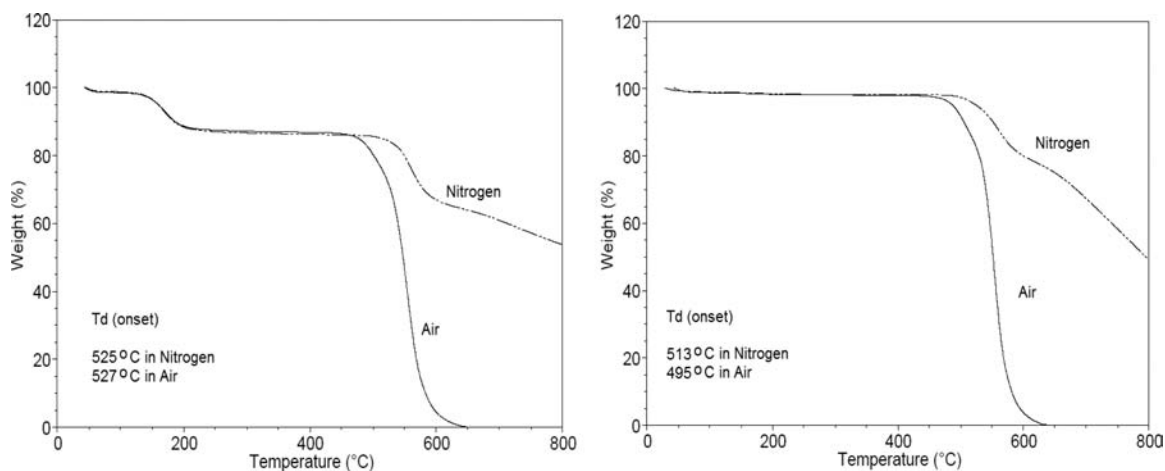


Figure 4. Thermogravimetric analysis, at 5 °C/min temperature ramp, performed for the purely synthesized PN-CH₂OH and PN-H polymers.

times. Chemical reaction processes were promoted at different temperatures 110, 130, 140, 160, and 180 °C under vacuum conditions. All membranes were introduced at the vacuum oven, opening and closing the door quickly in order to avoid significant losses of temperature.

2.4. Measurements. The chemical reaction changes induced into the polymer repeating unit by thermal treatments were followed by TGA and FTIR-ATR. The TGA analyses were performed in a STA 1500 Instrument Specialist from room temperature and up to the decomposition temperature of polymers using a 5 °C/min temperature ramp. FTIR-ATR spectra were obtained in a Nicolet FTIR-ATR iS10 for the synthesized polymers (PN-CH₂OH and PN-H) and also for the thermally treated polymer films. The specific volume at 30 °C, $V(30\text{ °C})$ in cm³/g, for PN-CH₂OH and PN-H dried polymer films was determined from density measurements in a density gradient column prepared from well-degassed aqueous zinc chloride solutions. The gas permeability coefficients for ultrahigh purity H₂, O₂, N₂, and CH₄ in PN-CH₂OH, PN-H, and thermally treated PN-CH₂OH membranes were measured at 35 °C and 2 bar upstream pressure in a constant volume/variable pressure permeation cell according to protocols

established elsewhere¹⁰ and using a 1.5 cm² membrane area. The permeability coefficients reported are mean values and reproducible within an error of ±9%. The ideal selectivity for the pair of gases H₂/CH₄ and O₂/N₂ was calculated by the ratio of the pure gas permeability coefficients. To avoid any possible physical aging or densification process with time, all membranes used for permeation were mounted in the permeation cell 1 day after each thermal treatment.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Polymer Synthesis. Polymer PN-H was obtained by superacid catalyzed “click” polymerization.⁹ Reaction proceeded at room temperature affording high molecular weight polymer PN-H. Chemical modification of PN-H by means reaction with formaldehyde at elevated temperature gave polymer PN-CH₂OH with quantitative conversion. The ¹H NMR spectrum for the polymer PN-CH₂OH is depicted in Figure 2. It is worth noting the absence of the signals at 10.75 ppm characteristic for the N-H- group of the polymer PN-H used to prepare the PN-CH₂OH. The resonances anticipated for the modified polymer PN-CH₂OH are all evident, and no other resonances can be observed.

3.2. Membrane Characterization. The hypothesis pointed out in this work is that the gas permeability–selectivity combination of properties in poly(oxindolebiphenylene)s bearing side groups can be tuned by changes in the repeating unit associated with a chemical reaction promoted and controlled by thermal treatments. Figure 3 shows a schematic representation of the polymer repeating unit changes associated with PN–CH₂OH when its membranes are subjected to different thermal treatments. It would be expected that at a certain level of temperature and period of time the N–CH₂OH side groups undergo rearrangements “probably” to form a kind of “random” copolymer, at first instance made up of lateral groups N–CH₂OH and N–H, and then at some finite time the copolymers reduce to pure PN–H. It would be expected that during the reaction process vapor or gaseous formaldehyde (CH₂O) would be produced and diffused out of the polymer membrane, leading to different rearrangements in polymer chain packing and thus different permeability and selectivity combinations.

Figure 4 shows the TGA results assessed for purely synthesized PN–CH₂OH (Figure 4, left), and PN–H (Figure 4, right). The thermogravimetric results for the synthesized PN–CH₂OH polymer shows two characteristics wt % losses, the first one close to 80–90 °C associated with a 2 wt % loss of residual THF solvent, and the second one in a temperature region between 130 and 200 °C associated with an approximately 15 wt % loss that should correspond to the region where the vapor or gaseous CH₂O is being lost by a chemical reaction, added to some residual NMP still present from the synthesis of PN–CH₂OH (<1 wt %). The decomposition temperatures in air shown for these new polymers are above the 550 °C.

To support the hypothesis mentioned in Figure 3, PN–CH₂OH membranes were thermally treated at 180 °C under vacuum for 15, 30, 60, and 120 min. The chemical changes were then followed by indirect measurements of FTIR-ATR. Figure 5 shows the FTIR-ATR spectra for purely synthesized PN–CH₂OH and PN–H and also for the thermally modified PN–CH₂OH at 180 °C and different times. In this figure the

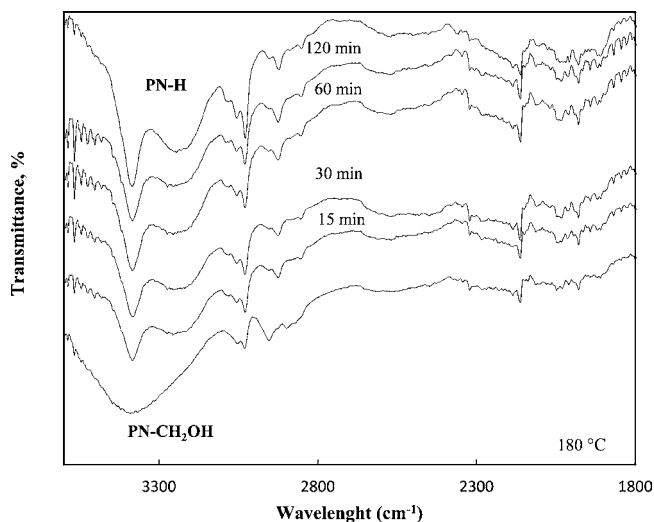


Figure 5. FTIR-ATR spectra for the purely synthesized PN–CH₂OH and PN–H and for the PN–CH₂OH thermally treated polymers at 180 °C for several reaction times to produce [(PN–CH₂OH)_m–(PN–H)_p]_n copolymers.

chemical reaction progress can be indirectly followed by the reduction in the area located in the wavelength region 3100–3500 cm^{−1}, which is characteristic of changes suffered in the repeating unit of PN–CH₂OH when it is changing to PN–H. The broad characteristic area that corresponds to the –OH group of PN–CH₂OH quickly changes, in less than 15 min, to the narrow characteristic area that corresponds to the PN–H polymer. These results confirm that the repeating units of thermally treated membranes should correspond probably to random copolymers, [(PN–CH₂OH)_m–(PN–H)_p]_n, with *m* and *p* representing different grades of replacements of –CH₂OH by –H.

To have a better knowledge of the chemical reaction regime and thus to have a better control of the physical packing of the thermally rearranged polymer chains, several films of PN–CH₂OH were subjected to different constant temperatures and their FTIR-ATR results assessed at different times. Figure 6 shows these spectra assessed for membranes treated at 110 and 130 °C (part a, left) and 140 and 160 °C (part b, right). At low temperatures, *T* ≈ 110–160 °C, the areas that correspond to the –OH group do not decrease so rapidly with time as compared to the decreases observed in Figure 5 for the case of thermal treatments at 180 °C. From these results, it is possible to conclude that the molecular process promoted by the chemical reaction is relatively slow at temperatures below 160 °C, since during the first 25 min there are no considerable reductions in the characteristic area of the hydroxyl (–OH) region. If polymer membranes based on thermally treated PN–CH₂OH were produced at these reaction temperatures and times, it would be expected that they could have had a *P*(*i*)–*α*(*i*/*j*) combination quite similar to that shown by PN–CH₂OH. On the other hand, if reaction times were increased at these temperatures, very long periods of time would be required to produce thermally treated membranes with permeability and selectivity combinations that approach the corresponding values measured for purely synthesized PN–H. At least for the “model” used as a case of study for this work, the slow chemical reaction regime at *T* < 160 °C is not attractive, since very long periods of time would be required to produce significant changes in the chemical structure of the repeating units and thus in their physical packing and its direct effect on the gas transport properties of their membranes. In this regard the results observed at 160 and 180 °C are more attractive from a practical point of view, since there are notorious reductions in the area located in the region 3100–3500 cm^{−1} at relatively short periods of time (<30 min). At these temperature and longer times, it would be possible, at least at a macroscopic level, to have a better control over the chemical reaction regime to produce copolymers having different *m*- and *p*-substitutions in [(PN–CH₂OH)_m–PN–H]_p]_n that may lead to membranes with hopefully better combination of properties than the purely synthesized counterparts PN–CH₂OH in one extreme or PN–H in the other extreme.

3.3. Gas Transport Properties. Pure gas transport properties for PN–CH₂OH and PN–H and also for some of the thermally modified PN–CH₂OH polymer membranes were measured to analyze the effect of temperature and time on the modification of the permeability coefficients and ideal selectivity for gas pairs.

Table 1 reports the acronym, inherent viscosity, specific volume, fractional free volume FFV, and the H₂ and O₂ permeability coefficients with the corresponding H₂/CH₄ and

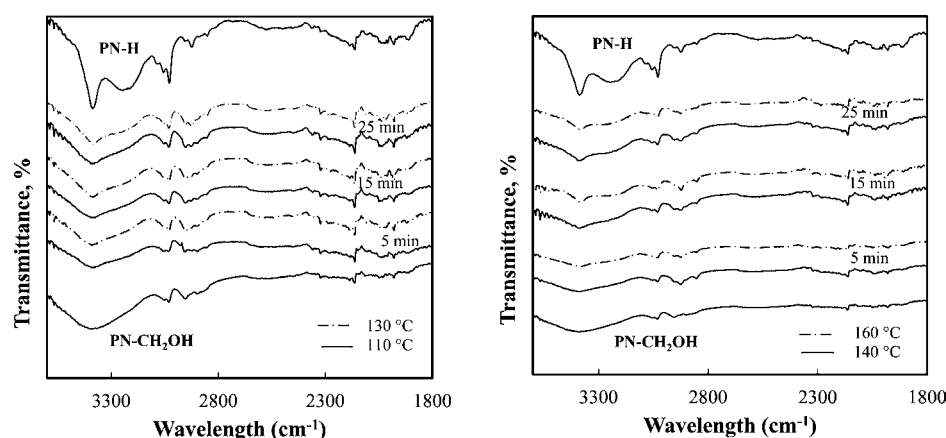


Figure 6. FTIR-ATR spectra for the synthesized PN-CH₂OH and PN-H and for the PN-CH₂OH polymers thermally treated at 110 and 130 (a, left) and 140 and 160 °C (b, right) for several reaction times to produce [(PN-CH₂OH)_m-(PN-H)_p]_n copolymers.

Table 1. Acronym, Inherent Viscosity, Specific Volume at 30 °C, Fractional Free Volume, Permeability Coefficients, and Ideal Selectivity, Measured at 2 bar and 35 °C, Determined for the Poly(oxindolebiphenylene)s PN-CH₂OH and PN-H Synthesized in This Work

acronym	η_i^a dL/g	$V(30\text{ °C})$, cm ³ /g	FFV ^b	permeability coefficient, ^c $P(i)$		ideal selectivity, $P(i)/P(j)$	
				H ₂	O ₂	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
PN-CH ₂ OH	0.90	0.809	0.141	18	1.8	44	5.2
PN-H	0.65	0.821	0.145	99	14	30	4.8

^aInherent viscosity measured in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) at 25 °C. ^bFFV is the fractional free volume calculated as $FFV = [V(30\text{ °C}) - V(0)]/V(30\text{ °C})$, where $V(0) = 1.3 \sum V_w$ is the occupied volume and $\sum V_w$ is the van der Waals volume of the repeating unit calculated from group contribution methods developed by Van Krevelen. ^c $P(i)$ in Barrer (1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ (STP)·cm/(cm²·s·cmHg)).

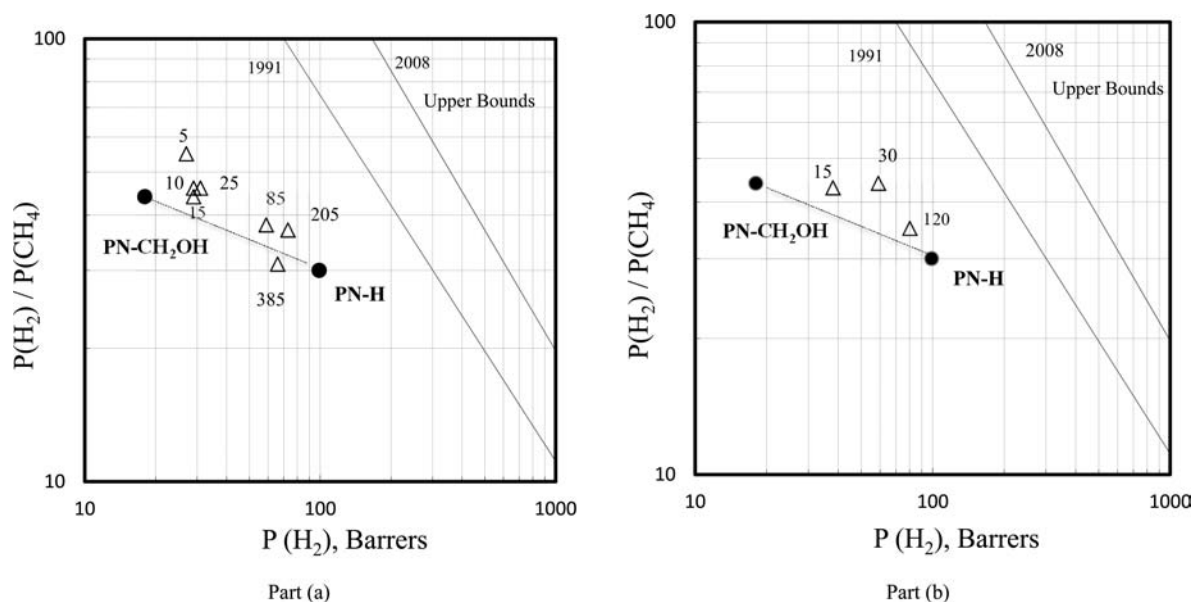


Figure 7. Selectivity-permeability relationship for the gas pair H₂/CH₄, measured at 35 °C and 2 bar, in poly(oxindolebiphenylene)s PN-CH₂OH and PN-H synthesized in this work (solid circles) and the corresponding PN-CH₂OH thermally treated membranes (open triangles) at 160 °C (a, left) and 180 °C (b, right). Number in open triangles represents time of thermal treatment (minutes).

O₂/N₂ selectivity for the purely synthesized membranes PN-CH₂OH and PN-H. It should be noted that for the pair H₂/CH₄, the PN-CH₂OH polymer membrane is less permeable but more selective than PN-H: The substitution of the -CH₂OH side group in poly(oxindolebiphenylene)s by a simple -H atom leads to a more permeable membrane where the H₂ permeability coefficient increases by a factor of 5.5,

practically half of a decade in the log scale, and from the expected tread-off, this increment is accompanied by a decrease in the H₂/CH₄ selectivity. For the O₂ and N₂ gas pair, the PN-CH₂OH polymer is less permeable but practically possesses the same O₂/N₂ selectivity. A replacement of the -CH₂OH lateral group in poly(oxindolebiphenylene)s by the simple -H atom increases the O₂ permeability coefficient by a factor of 7.7, and

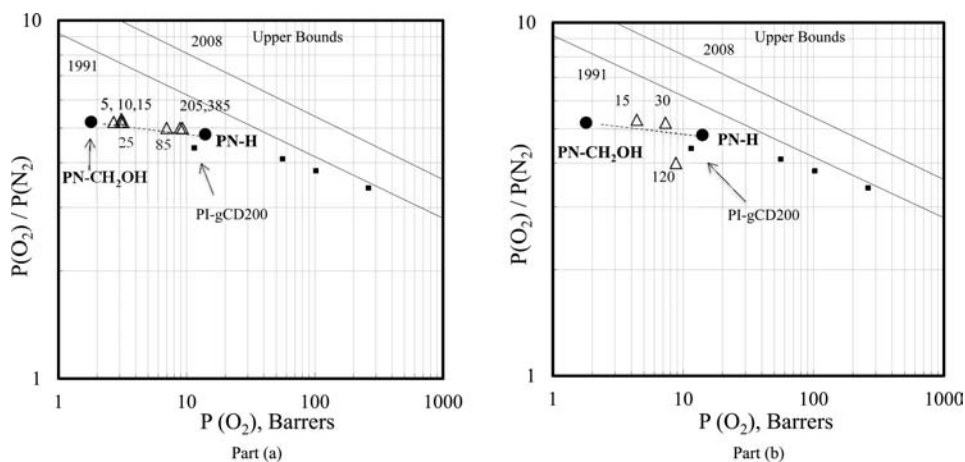


Figure 8. Selectivity–permeability relationship for the gas pair O_2/N_2 , measured at 35 °C and 2 bar, in poly(oxindolebiphenylene)s PN–CH₂OH and PN–H synthesized in this work (solid circles) and the corresponding PN–CH₂OH thermally treated membranes (open triangles) at 160 °C (a, left) and 180 °C (b, right). Number in open triangles represents time of thermal treatment (minutes).

it practically retains a 92% of its original selectivity. These changes are the result of the higher $V(30\text{ °C})$ and FFV of PN–H with respect to PN–CH₂OH.

Figures 7 and 8 resume the ideal $P(i)–\alpha(i/j)$ combination for the gas pair H_2/CH_4 (Figure 7) and O_2/N_2 (Figure 8) assessed for the purely synthesized PN–CH₂OH and PN–H and also for the thermally treated PN–CH₂OH membranes. In these figures the 1991 and 2008 revisited Robeson's upper bound limits^{11,12} are added as reference lines.

Gas Pair H_2/CH_4 . There are two important observations to be noted in Figure 7. The first one is associated with the positive deviations from the additive behavior in properties expected when copolymers are synthesized from their respective homo polymers. The second one is related to the differences in the combination of properties between membranes thermally treated at 160 and 180 °C for different and equal times.

In Figure 7 all thermally treated PN–CH₂OH membranes show permeability and selectivity combinations that fall slightly above the additive behavior expected when alternating or random copolymers are synthesized from their corresponding homopolymers. Depending on the time of constant thermal treatment, the resulting copolymers probably made up of $[(PN-CH_2OH)_m-(PN-H)_p]_n$ having different degrees of substitutions, in m and p , should lead to different rearrangements in the polymer packing of their chains, thus leading to different permeability and selectivity combinations that of course will depend on the type of gases to be separated. As the thermal treatment time increases, the permeability and selectivity combination of properties trend confirms that the PN–CH₂OH structure is changing to PN–H, as it can be observed for the 160 and 180 °C thermally treated membranes.

Some thermally treated membranes possess quite interesting properties for the separation of H_2 and CH_4 when they are compared to the corresponding properties of their extreme purely synthesized counterparts PN–CH₂OH or PN–H. For example, at 160 °C and 5 min, the resulting membrane possesses both higher H_2 permeability coefficient and H_2/CH_4 selectivity. If thermal treatment time is increased up to 10–25 min, the H_2 permeability coefficient increases and the H_2/CH_4 selectivity remains constant. Higher thermal treatment times increase permeability but at the expense of decreasing selectivity, and this behavior, the typical trade-off, continues

until it finally approaches the combination of properties measured for purely synthesized PN–H membranes.

A last observation in Figure 7 is related to the membranes thermally treated at 160 and 180 °C for practically the same time (approximately 25–30 min). The membranes treated at the higher temperature possess higher permeability coefficient than the membranes treated at the lower temperature, and both of them have the same selectivity than the nonthermally treated PN–CH₂OH. Compared to nonthermally treated PN–CH₂OH, the H_2 permeability for the 180 °C is higher by a factor of 3.3, whereas the one treated at 160 °C is higher by a factor of 1.7. If thermal treatment increases to 205 min (3.4 h) at 160 °C and to 120 min (2 h) at 180 °C, both membranes practically have the same H_2 permeability coefficients and same selectivity. As compared to nonthermally treated PN–CH₂OH, both thermally treated membranes resulted in H_2 permeability coefficients higher by a factor of 4 and in a selectivity decrease of 16%. These results point out that temperature and time must be carefully controlled in order to tune the permeability and selectivity combinations through the chemical reaction modification of labile side groups and the diffusion of their vapor or gaseous products in the polymer matrix of the poly(oxindolebiphenylene)s used as a model.

Gas Pair O_2/N_2 . Figure 8 shows the results for the purely synthesized PN–CH₂OH and PN–H polymer membranes and also those for the PN–CH₂OH thermally modified membranes at 160 and 180 °C. In this figure the corresponding permeability and selectivity combination of properties measured for PI-g-CD processed at different TR protocols⁷ have been incorporated for comparison purposes. The permeability and selectivity combination of properties shown for the thermally treated PN–CH₂OH falls on the additive line, as it is expected for copolymer made of PN–CH₂OH and PN–H. The general trend confirms probably the formation of $[(PN-CH_2OH)_m-(PN-H)_p]_n$ copolymers. The fact that PN–CH₂OH and PN–H practically have the same selectivity for the O_2/N_2 gas pair, even though they have quite different permeability, says that there is not much to trade-off or even better expect to have positive deviations from the additive line as it is observed for the H_2/CH_4 gas pair where there is a notorious difference in the selectivity. However, even for these cases where polymer membranes have the same selectivity for a given gas pair, the thermal treatment of PN–CH₂OH to

produce copolymers manipulating the labile side groups still is an alternative route for tuning the permeability and selectivity combination of properties in poly(oxindolebiphenylene)s and lead to high performance membranes that may fall on, be close to, or surpass the upper bound limits.^{11,12} In effect, the permeability and selectivity trend in this thermally rearranged membranes moves in the direction of the 1991 upper bound limit, just as PI-g-CD membranes⁷ do for the gas pair CO₂/CH₄ (not shown) and O₂/N₂ (PI-g-CD at different TR protocols shown by solid squares in Figure 8 for O₂/N₂). As an example, if purely synthesized PN-CH₂OH compounds are treated for 25–30 min at 160 or 180 °C constant temperature, the resulting copolymers possess higher O₂ permeability coefficient and their membranes retain 100% of its original O₂/N₂ selectivity. At this 25–30 min of constant time, the O₂ permeability coefficient for the membrane modified at the higher temperature increases by a factor of 4 as compared to the 1.8 increase gained by the membrane treated at 160 °C. Moreover, if time is increased to 205–385 min, 160 °C, the properties of thermally treated PN-CH₂OH fall close to the properties of PI-g-CD membrane TR at 200 °C. Once again these results show that temperature and time need to be handled carefully if the permeability and selectivity combination wants to be tuned from the chemical modifications of labile side groups inserted on the repeating units of polymer membranes and thus lead to the so-called high performance membranes region. In fact, it is speculated that any chemical reaction carried out in the solid state of polymers with labile side groups,⁷ of course far away from the inter-/intramolecular or microstructural changes carried out in the solid state with poly(amide)s, poly(imide)s, and other well-known polymers,^{13–17} could represent a new and attractive alternative to tailor the gas permeability–selectivity properties of polymeric membranes if temperature, time, side groups, and types of products that decompose and diffuse along the polymer matrix are carefully controlled.

4. CONCLUSIONS

By use of a model two poly(oxindolebiphenylene)s of well-confirmed chemical structure, one of them bearing -CH₂OH groups than can be fully replaced by -H in its repeating units to produce copolymers, it has been demonstrated that the permeability and selectivity of their thermally treated membranes can be tuned at relatively moderate temperature (160–180 °C) and short periods of time (less than 4 h) through the formation of copolymers in the solid state. The TGA and FTIR-ATR results reveal that the reaction process can be appropriately handled at 160 or 180 °C in order to produce useful membranes for the separation of the gas pairs H₂/CH₄ and O₂/N₂. Polymer membranes based on thermally treated PN-CH₂OH at 160 or 180 °C for 25–30 min resulted in higher H₂ and O₂ permeability coefficients without losing the H₂/CH₄ (44) or O₂/N₂ (5.2) selectivity of the nonthermally treated PN-CH₂OH. Specifically for the gas pair H₂ and CH₄, the PN-CH₂OH polymer membranes thermally treated at 160 °C for 205 min (3.4 h) and those treated at 180 °C for 120 min (2 h) practically possess the same H₂ permeability coefficients (approximately 73–80 Barrer) and thus the same H₂/CH₄ selectivity (~37).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel/Fax: +52(55)5950-4389. E-mail: alberto.ruiz@iberro.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors acknowledge financial support from CONACyT [Grants CB-2012-01-184156 and 151842] and DGAPA-UNAM (Grant PAPIIT IN 105314). E.M.-M. acknowledges CONACyT support for his Master Studies. A.G.-M. appreciates FICSAC's invitation for visiting IBERO under the 2014 Academic Visiting Program.

REFERENCES

- (1) Kim, S.; Lee, Y. M. Thermally rearranged (TR) polymer membranes with nanoengineered cavities tuned for CO₂ separation. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 949.
- (2) Park, H. B.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J.; Pas, S. J.; Mudie, S. T.; Van Wagner, E.; Freeman, B. D.; Cookson, D. J. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science* **2007**, *318*, 254–258.
- (3) Park, H. B.; Han, S. H.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J. Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.* **2010**, *359*, 11–24.
- (4) Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Ribeiro, C. P., Jr.; Guo, R.; McGrafth, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA). *J. Membr. Sci.* **2012**, *409–410*, 232–241.
- (5) Choi, J. I.; Jung, C. H.; Han, S. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.* **2010**, *349*, 358–368.
- (6) Suzuki, T.; Yamada, Y. Effect of thermal treatment on gas transport properties of hyperbranched polyimide–silica hybrid membranes. *J. Membr. Sci.* **2012**, *417–418*, 193–200.
- (7) Xiao, Y.; Chung, T.-S. Grafting thermally labile molecules on cross-linkable polyimide to design membrane materials for natural gas purification and CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 201.
- (8) Thornton, A. W.; Nairn, K. M.; Hill, A. J.; Hill, J. M. New relation between diffusion and free flume: I Predicting gas diffusion. *J. Membr. Sci.* **2009**, *338*, 29–37.
- (9) Hernandez, M. C. G.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Fröhlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salmon, M.; Chavez, M. I.; Cardenas, J.; Ruiz, A. Novel, metal-free, superacid-catalyzed “click” reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6968–6978.
- (10) Camacho-Zuñiga, C.; Ruiz-Treviño, F. A.; Zolotukhin, M. G.; del Castillo, L. F.; Guzman, J. Gas transport properties of new aromatic cardo poly(aryl ether ketone)s. *J. Membr. Sci.* **2006**, *283*, 393.
- (11) Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* **1991**, *62*, 165–185.
- (12) Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 390–400.
- (13) Wang, H.; Paul, D. R.; Chung, T.-S. The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide. *Polymer* **2013**, *54*, 2324–2334.
- (14) Vaughn, J. T.; Koros, W. J.; Johnson, J. R.; Karvan, O. The effect of thermal annealing on a novel polyamide-imide polymer membrane for aggressive acid gas separations. *J. Membr. Sci.* **2012**, *401–402*, 163–174.
- (15) Barsema, J. N.; Klijnstra, S. D.; Balster, J. H.; van der Vegt, N. F. A.; Koops, G. H.; Wessling, M. Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on Matrimid PI. *J. Membr. Sci.* **2004**, *238*, 93–102.
- (16) Okamoto, K.-I.; Tanaka, K.; Muraoka, M.; Kita, H.; Maruyama, Y. Gas permeability and permselectivity of fluorinated polybenzoxazoles. *J. Polym. Sci.* **1992**, *30*, 1215–1221.

(17) Wang, H.; Chung, T.-S. The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA). *J. Membr. Sci.* **2011**, 385–386, 86–95.

(18) Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1960.

Precision Synthesis of Narrow Polydispersity, Ultrahigh Molecular Weight Linear Aromatic Polymers by $A_2 + B_2$ Nonstoichiometric Step-Selective Polymerization

Alfredo R. Cruz,[†] M. Carmen G. Hernandez,[‡] Maria T. Guzmán-Gutiérrez,[†] Mikhail G. Zolotukhin,^{†,*} Sergei Fomine,[†] Salvador L. Morales,[†] Hans Kricheldorf,[§] Edward S. Wilks,[⊥] Jorge Cárdenas,^{||} and Manuel Salmón^{||}

[†]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

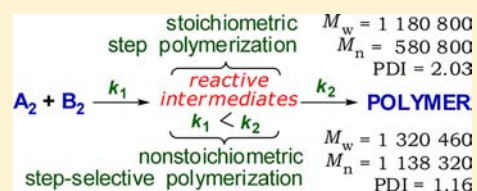
[‡]Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán 04510, México D. F., México

[§]Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Bundesstrasse 45, D-20146 Hamburg, Germany,

[⊥]113 Meriden Drive, Hockessin, Delaware 19707, United States

^{||}Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, 04510, México D. F., México

ABSTRACT: A reliable and practical approach is offered for the two critical fundamental challenges that remain in step-growth polymerization: synthesis of narrow polydispersity and ultrahigh molecular weight polymers. The polymers are obtained by superacid catalyzed polyhydroxyalkylation involving two consecutive steps – slow and fast. Polymer syntheses with decrease in reactivity of intermediates lead to narrow polydispersity polymers, while nonstoichiometric reactions result in polymers of high and ultrahigh molecular weight. Linear aromatic polymers with ultra high molecular weight $M_n > 1\,000\,000$ and narrow polydispersity ($M_w/M_n = 1.15–1.16$) have been obtained. An unusual step-selective mechanism is suggested for the formation of these polymers.



1. INTRODUCTION

The processes of polymerization are divided into two groups known as chain-growth polymerization and step-growth polymerization (polycondensation). The discovery of “living polymerization”¹ and, particularly, the tremendous progress reported over the last 15 years in the investigations of mechanistic aspects of chain growth polymerization and development of controlled/living radical polymerization (CRP) in the early 1990s led to a number of versatile techniques for exerting precise control over polymer molecular weights, molecular-weight distributions and complex architectures.

In contrast, the basic tenets of the theory of step-growth polymerization [particularly, broad (ca. 2) polydispersity excluding controlled synthesis of well-defined structures] have remained unchanged during the last 60 years.

According to the classical theory of step-growth polymerization^{2–4} all functional groups at any given stage of the polymerization are equally reactive, regardless of the size of the molecule to which they are attached (under the assumption that no intramolecular cyclization occurs). The molecular weight distribution consequently predicted is known as the “most probable” distribution with polydispersity index approaching 2 at high conversion, which means that this type of polymerization is inapplicable to the synthesis of polymers

with narrow polydispersity. Moreover, although the classical Carothers–Flory theory predicts unlimited chain growth, high-molecular weights (number average, M_n , > 50 000 Da) are usually not achieved.

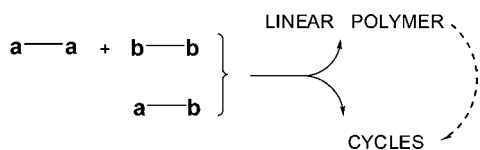
The factors limiting chain growth are believed to be monomer imbalance, impurities in monomers and solvents, and decomposition of the functional groups. It should be mentioned that, basically, the experimental results are in acceptable agreement with the theoretically predicted ones.

During the past 10 years, two important discoveries in the mechanism of step polymerization have been reported. Kricheldorf and co-workers have shown⁵ that, in agreement with the predictions of Stepto and Gordon^{6–8} in the kinetically controlled step polymerization of linear monomers, ring closure competes with propagation at any concentration at any stage of the polymerization for $A_2 + B_2$ and AB monomer combinations.

As a result, all reaction products are necessarily macrocycles at 100% conversion when side reactions are absent. Obviously, suppression of formation of macrocycles is necessary to obtain very high-molecular-weight linear polymers. Several years ago, Yokozawa demonstrated that by creating a difference in the

Received: August 9, 2012

Revised: August 22, 2012

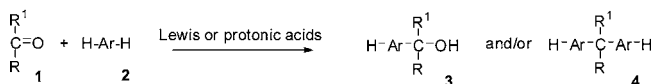


reactivity of the functional groups of specially designed monomers it is possible to transform the polymerization mechanism from step-growth to chain-growth.^{9,10} This type of chain polymerization that proceeds with the formation of a low-molar-mass byproduct is called condensative chain polymerization (CCP) (IUPAC Recommendations 1996). A number of polymers with narrow polydispersity and moderate molecular weight have been obtained successfully by CCP of AB monomers.

Despite these important and inspiring achievements, controlled reactions based on simple monomers yielding high molecular weight polymers with narrow polydispersity and bearing functional groups remain a principal task in step-growth polymerizations.

One promising way to achieve this aim is the development of new polymer-forming reactions. One recent example is the acid-catalyzed condensation of ketones and aldehydes with aromatic compounds, known as hydroxyalkylation (Scheme 1),^{11,12} where R and R¹ are H, alkyl, aryl.

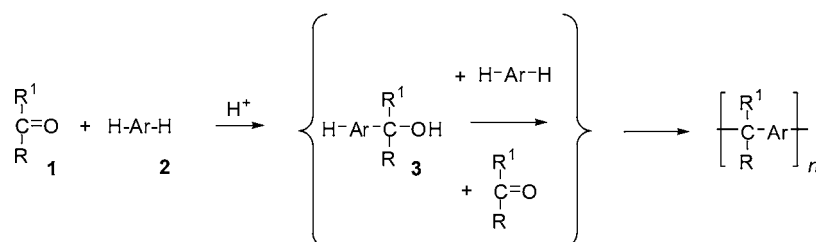
Scheme 1. Hydroxyalkylation



Depending on the monomer structures and reaction conditions, an alcohol, a diaryl-compound or a mixture of these can be obtained.

Although hydroxyalkylation has been known for a long time,¹³ these Friedel–Crafts-type reactions have not been studied to the same extent as the corresponding reactions involving alcohols, alkyl halides or aryl halides. The main reason for such neglect is probably the generally lower yields and the formation of oligomeric byproducts. The concept of super-electrophilic activation proposed by Nobel Prize winner Olah and co-workers to explain the high reactivities of electrophilic species in superacidic media,¹⁴ and its application for hydroxyalkylation reactions, turned out to be remarkably successful. Numerous hydroxyalkylation reactions have been carried out using superacids [mostly trifluoromethanesulfonic acid (TfSA)] as catalysts or as a reaction medium.^{15–17} Recently, for the first time, superacid-catalyzed hydroxyalkylation reactions of carbonyl compounds with nonactivated aromatic hydrocarbons were applied to produce high molecular weight polymers (Scheme 2).

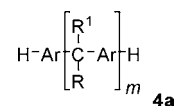
Scheme 2. Polyhydroxyalkylation



Despite their apparent complexity (two consecutive steps of the polymer-forming reaction with an intermediate carbinol potentially capable of various transformations) the polyhydroxyalkylations appeared to be very efficient. Successful preparation of linear^{18–22} and hyperbranched^{23–30} polymers, dendrons and dendrimers³¹ have been reported. Generally, molecular weights (M_n) of the polymers from superacid-catalyzed hydroxyalkylation ranged from 30 000 to 100 000 Da.

Very recently, dramatic acceleration of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation in the presence of a small excess of the carbonyl compound (so-called “nonstoichiometric polycondensation”) was demonstrated.³² 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 carbinol formed after the first reaction step. To the best of our knowledge this is the largest nonstoichiometric effect (in terms of increase of molecular weight) reported in step polymerization so far.^{33–36} Matrix assisted laser desorption time of flight (MALDI–TOF) spectroscopy measurements revealed two important features of this process:³²

- (1) Samples from both stoichiometric and nonstoichiometric reactions contain aryl-terminated linear chains:



This is additional evidence that the second reaction is faster than that of the first one and that aryl-terminated intermediates **4a** prevail in the course of the polymerization.

- (2) A small fraction of macrocycles has been detected in both reactions; however, the proportion of macrocycles in nonstoichiometric syntheses is essentially less. (A decrease in the proportion of macrocycles in the nonstoichiometric polymerization of bisphenol A with excess of methylene bromide was also reported by Hay.³⁵)

Since oligomers and polymers having two aryl end groups cannot cyclize, their predominance in the reaction mixture reduces the influence of cyclization. A large concentration of these nucleophiles favors the reactions and leads to the formation of linear chains at the expense of macrocyclization. These are the following practically important features of nonstoichiometric polyhydroxyalkylation: (i) increase in molecular weight of the polymer, (ii) decrease of the macrocycle fraction, (iii) decrease in reaction time, and (iv) use of low-reactivity monomers.

In the present study, we utilize these promising findings to resolve two basic problems of step growth polymer chemistry:

(a) synthesis of high- and ultrahigh molecular weight (UHMW) polymers; (b) synthesis of polymers of narrow polydispersity.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Polymer Syntheses. Having demonstrated a strong nonstoichiometric acceleration in condensation of 1,1,1-trifluoroacetone with 4,4'-diphenoxybenzophenone,³² we hoped to increase molecular weight of the polymers by increasing of reaction time and monomer imbalance. Indeed, molecular weights of the resulting polymers have been increasing, however, broad polydispersity, sometimes partial solubility and NMR spectra of these products pointed to a significant proportion of side reactions. It is very likely that these reactions are due to alkylation in the phenyl ether fragment. We therefore turned our attention to polymerization of 1,1,1-trifluoroacetone with biphenyl, which is less reactive and reacts more selective. Unexpectedly, in the course of optimization of reaction conditions, the stoichiometric polymerization of 1,1,1-trifluoroacetone with biphenyl gave polymer **5** with viscosity η_{inh} of 2.57 dL/g and M_w , M_n , and PDI 1 180 000, 580 800, and 2.03, respectively. To the best of our knowledge, this is the first example of direct preparation of linear aromatic UHMW polymer by step-polymerization. It is worth noting that the formation of a very viscous solution of polymer **5** in chloroform at concentrations 3–5% (w/v) and reprecipitation of 1% polymer solution into methanol as a monofiber also confirm high molecular weight of the product. Spectral studies have revealed high regioselectivity of the polymer-forming reaction (Figure 1).

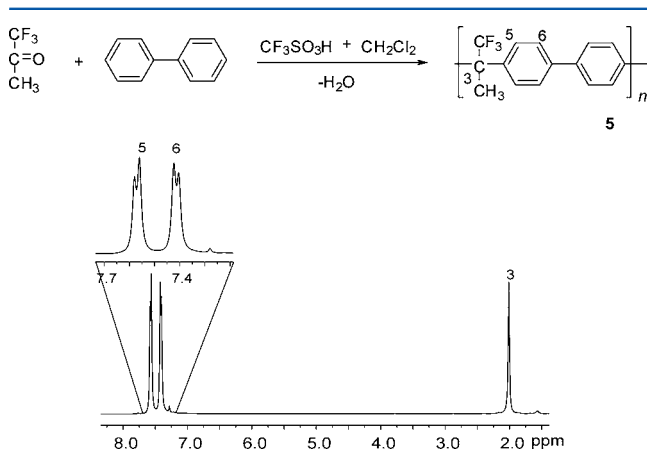


Figure 1. ¹H NMR spectrum of polymer **5** (solution in CDCl₃). A small peak at 7.21 ppm corresponds to residue chloroform.

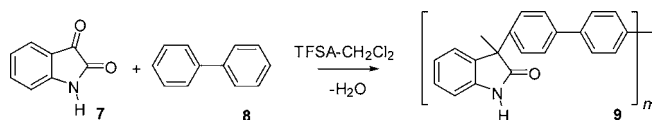
Interestingly, that spectral patterns of this polymers were identical with that of polymer **5** with M_w 55 000. The reactions proceeded as “precipitation polycondensations”,^{37,38} when the polymer formed precipitated from the initially homogeneous solution and polymer-forming reaction continues in the precipitate. At first sight, such synthetic efficiency could be attributable to the high local concentration of functional groups in the “reactive gel” (precipitated polymer). However, neither known precipitation polycondensations nor polycondensations in the melt produce polymers of so high a molecular weight.

Theoretical studies of the consecutive steps of superacid-catalyzed polymerization of 1,1,1-trifluoroacetone with benzene revealed that the rate of the second reaction is faster than that

of the first.³² This finding indicates that similar situation will be held for biphenyl monomer as well. Therefore, it is very likely that a combination of high local monomer concentration in the reactive gel and suppression of cyclization are the main reasons for the formation of UHMW polymer. Nonstoichiometric polymerizations of biphenyl with an excess of 1,1,1-trifluoroacetone proceeded much faster, affording UHMW polymer **5** in 6 h instead of 24 h for stoichiometric synthesis, but further increase of the reaction time basically resulted to broad polydispersity and partial insolubility of the polymer obtained. High molecular weight polymers were also obtained successfully from polymerizations of 1,1,1-trifluoroacetone and 2,2,2-trifluoroacetophenone with terphenyl and a mixture of biphenyl and terphenyl. In all cases the PDI index was close to 2. When analyzing known examples of superacid catalyzed polyhydroxyalkylations, we have noticed that stoichiometric reactions involving as a carbonyl component isatin and acenaphthenequinone [containing heteroatoms (oxygen, nitrogen) that do not participate directly in the reaction] basically result in polymers with polydispersity c.a. 1.5 or even less, which is very unusual for step-polymerization. Inspired by these results we decide to explore this challenge.

Polymerizations based on isatin and aromatic hydrocarbons were shown to be wide in scope and especially efficient.³⁹ The homogeneous polymerization of isatin with biphenyl (Scheme 3) was chosen for detailed study.

Scheme 3. Superacid-Catalyzed Polymerization of Isatin with Biphenyl



Optimization of the reaction conditions of stoichiometric reactions of isatin with biphenyl has revealed a monomer concentration range (0.15–0.20 mol/L) that affords polymers with polydispersity less than 1.5.

Nonstoichiometric polymerizations under these conditions gave polymers with ultrahigh molecular weight and remarkably narrow polydispersity (Table 1, entries 2, 3). The analyses of

Table 1. Nonstoichiometric Polymerizations of Isatin with Biphenyl

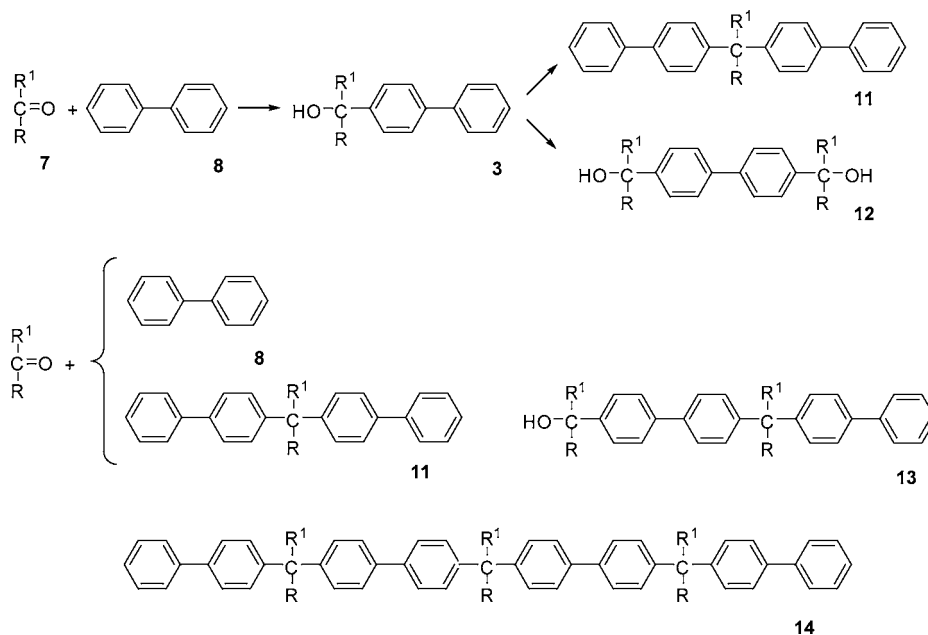
entry no.	isatin/biphenyl (mol/mol)	$M_w \times 10^{-3}$ Da	$M_n \times 10^{-3}$ Da	PDI	η_{inh} (dL/g) ^a
1	1.00	90.95	80.40	1.18	0.76
2	1.10	770.84	670.73	1.15	2.37
3	1.15	1320.46	1138.32	1.16	3.02
4	1.30	1220.30	810.40	1.50	2.98
5	1.70	1170.20	720.95	1.61	2.78
6	2.00	1030.20	580.45	1.76	2.97

^a0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP).

these samples revealed no structural irregularities. It is incredible that the molecular weights of these polymers remain very high and polydispersity relatively narrow, even with a large excess of isatin (entries 5, 6).

It is important to note that the polydispersity of the polymer samples remains practically unchanged in the course of polymerizations with a small excess of isatin (entries 1–3),

Scheme 4. Step-Selective Mechanism of Polymerization of Isatin with Biphenyl



while in polymerizations with a large excess (entries 4–6) a gradual increase of PDI was observed. Polymer yield in all cases exceeded 95%.

Successful attempts to obtain polymers of even higher molecular weight by increasing of acidity of the reaction medium have been made, however, reliable characterizations of these polymers by GPC turned out to be problematic due to the high viscosity of the polymer solutions.

The results presented in the table are in a total disagreement with a classical step-growth polymerization producing polymers with polydispersity ca. 2, which means that the mechanism of the formation of narrow polydispersity polymers is different from that of traditional step-growth process.

2.2. Reaction Mechanism. On the basis of experimental results, there are two important features of the mechanism:

- the first step of the hydroxyalkylation reaction is slower than the second one;
- the growing polymer chains have narrow polydispersity.

Thus, the polymerization mechanism can be postulated as follows (Scheme 4).

A carbonyl compound [e.g., isatin (7)] in the presence of TFSA and trifluoroacetic acid (TFA) reacts with biphenyl (8) to give a carbinol derivative (3). This intermediate may react with either another molecule of biphenyl to form diaryl-derivative (dimer 11) or the carbonyl compound to produce the dicarbinol (12). Since the carbinol (3) is more reactive than (7), a dimer (11) will be obtained. Next, the carbonyl compound may react with either biphenyl or the dimer (11). The reaction with biphenyl would give another molecule of dimer (11), which thereby maintains narrow polydispersity, whereas reaction of the carbonyl compound with dimer (11), leading to carbinol (13), would broaden molecular-weight distribution.

Therefore, molecules of the carbonyl compound (7) should preferentially react with biphenyl to give dimers. Subsequently, all biphenyl will be converted into dimer (11), in a similar manner; carbonyl compounds would react gradually with dimers (11), tetramers (14), octamers, etc. This is the only way

to obtain polymer with narrow polydispersity. Obviously, this step-selective reaction mechanism implies a decrease in reactivity (nucleophilicity) of the oligomers formed. The larger the molecules, the less reactive they are in reactions with the carbonyl compound.

It is common knowledge that nucleophilicity of aromatic compounds is determined by their ionization potential (IP). According to Koopman's theorem, $IP = -HOMO$ (highest energy occupied molecular orbital) energy. It has been demonstrated that the nucleophilicity in general and that of the aromatic component in the reaction of superacid-catalyzed hydroxyalkylation correlates with HOMO energy.^{40,41}

Therefore, HOMO energy can be used as an indicator of nucleophilicity (reactivity). Figure 2 shows the evolution of HOMO energy with molecular weight of the polymers 5 and 9 up to 32-mers.

It can be observed that HOMO energy for polymer 5 is essentially independent of the molecular weight, which means

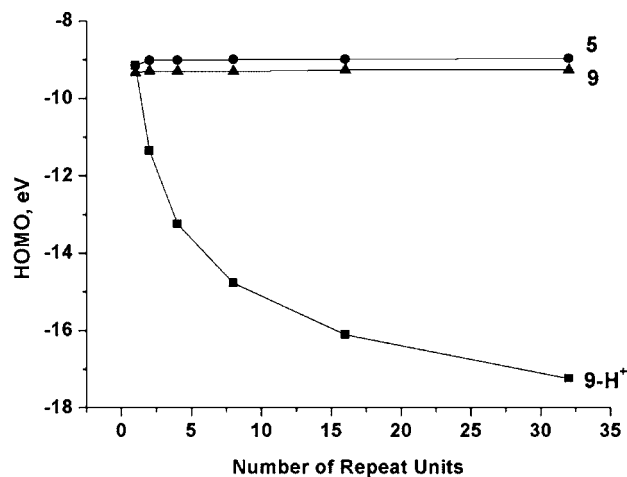
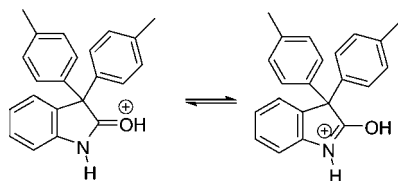


Figure 2. Evolution of HOMO energies of optimized oligomers obtained at PM6 level.

that reactivity of the oligomers does not change in the course of the synthesis. As a result, ultrahigh-molecular-weight, but broad-polydispersity polymers are obtained. For polymer (9-H⁺) (Table 1, Scheme 3) in protonated form (the estimation of ΔG of protonation in TFSA of amide carbonyl of 3,3-diphenylindolin-2-one using theoretical model described earlier⁴² gave -5.1 kcal/mol) HOMO energy continuously and strongly decreases with molecular weight, which thereby indicates decreased oligomer reactivity.



Protonation of indole fragments creates a net positive charge that reduces the nucleophilicity of the whole unit. This effect reflects in a drop of HOMO energy for protonated oligomers and their reactivity decreases with molecular weight, which contributes to the narrowing of polydispersity until all n -mers are consumed and no reaction occurs with $n + 1$ -mers due to reduced reactivity.

The protonation of indole fragments appears to be a crucial factor that controls the reactivity of the oligomers, and this affords narrow polydispersity. It is worth noting that HOMO energies for nonprotonated oligomers of polymer (9) are practically equal to that of polymer (5). The protonation, or, to be more exact, nonprotonation of the aromatic fragments is the reason for typical for step-growth polymerization broad polydispersity of the polymer 5. In our opinion, although mechanism of the formation of narrow polydispersity polymers (see Scheme 4) is a step process, it is different from classical step-growth polymerization. At the same time, the reaction does not proceed as a condensative chain polymerization. Possibly, the term “step-selective polymerization” can be applied to define this rare case of polymerization. Obviously, more studies have to be done to clarify all the details of this polymerization; however, at the moment, the scheme suggested is an agreement with available theoretical and experimental results.

3. CONCLUSIONS

What is truly new in this work:

- (i) Linear, ultra high molecular weight aromatic polymers have been obtained for the first time by $A_2 + B_2$ stoichiometric precipitation step polymerization involving two consecutive steps—slow and fast.
- (ii) Narrow polydispersity, UHMW polymers have been obtained by nonstoichiometric solution step-selective polymerization.
- (iii) On the basis of the results obtained, a reaction mechanism for step-selective polymerization is suggested.

A synthesis involving two consecutive reactions of initial compounds of low reactivity and highly reactive intermediates appears to be good a strategy for a solution of fundamental long-standing problems of step-polymerization. One of these syntheses is superacid-catalyzed polyhydroxyalkylations. The reactions performed at room temperature in the Brønsted superacid CF_3SO_3H and in a mixture of TFSA with methylene chloride or TFA are wide in scope and include simple reaction conditions, readily available starting materials and reagents, and

generation of an inoffensive byproduct (water). The reactions also are tolerant of such functional groups as hydroxyl, carboxy, sulfoxy, amino, and cyano. The modification of structural factors and the acidity of the reaction medium allow for tuning of the reactivity of carbonyl and aromatic components; thereby, reaction kinetics are controlled.

The strategies outlined here allow for the efficient solutions of the following principal tasks of step growth polymer chemistry:

Synthesis of UHMW polymers by means of stoichiometric and nonstoichiometric step-polymerizations at high monomer concentration using reactions with a large difference between the reactivities of the first and second steps,

Synthesis of polymers with molecular weights up to 100 000–300 000 Da and narrow polydispersity using stoichiometric step-selective polymerization,

Controlled synthesis of narrow polydispersity, UHMW polymers by nonstoichiometric step-selective polymerization.

The strategy can be extended to both known and new polymer syntheses capable of nonstoichiometric acceleration, and to various polymer families (polyamides, polyketones, polyesters, etc.) using hydroxyalkylation or other efficient nonstoichiometric reactions as a coupling step.

Finally, it is certain that design of new efficient nonstoichiometric polymerizations will offer many opportunities to gain ready access to large collections of complex molecular architectures.

4. EXPERIMENTAL PART

4.1. Characterization. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer, operating at 400.13 and 100 MHz for ¹H and ¹³C respectively. Chloroform-*d* ($CDCl_3$) and dimethyl sulfoxide-*d*₆ were used as solvents. Infrared (IR) spectra were measured on a Nicolet FT-IR-ATR spectrometer. The inherent viscosities of 0.2% polymer solutions in 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) were measured at 25 °C using an Ubbelohde viscometer. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC). The chromatographic setup used consists of a 717 plus Autosampler HPLC Waters separation module having a vacuum degassing facility on online, 515 HPLC pump, and a Waters 410 differential refractometer. *N,N*-Dimethylformamide (DMF) was used as the eluent at flow rate of 0.8 mL/min, and analysis time per sample was 40 min. A bank of two Styragel columns, HR 4E, and HR 5E (dimensions 7.8 mm × 300 mm), both with a mixed-bed pore size (50 Å to 1.0 × 10⁶ Å), and particle size 3 and 5 μm was used. The temperature of the columns was controlled at 50 °C by the thermostat.

The GPC was used on line with the following multidetector system supplied by Wyatt Technology Co. (Santa Barbara, CA): a multiangle light scattering (MALS) Dawn EOS photometer, with a wavelength of 690 nm. The calibration constant was 8.457×10^{-6} Vcm⁻¹ and Rayleigh factor of 9.78×10^{-5} cm⁻¹. The normalization of the photodiodes was performed by measuring the scattering intensity of PSt 3.0×10^4 and 2.0×10^5 g/mol in DMF, with value $(dn/dc) = 0.159$ mL/g, assuming isotropic scattering. ViscoStar viscometer detectors for measuring the differential pressure in a four-capillary bridge, the dimensions of the capillary tube are 0.010 in. internal diameter and 26 in. length. An interferometer refractometer detector (Optilab rEX) as a concentration detector, with wavelength of the equipment is 685 nm.

The refractive index increment (dn/dc) value is measured using the calibrated differential refractive index (DRI) detector OptiLab rEX. Six different concentrations of polymer solution (sample), in a range of 0.1 to 6.0 mg/mL were prepared and injected at 35 °C. The obtained dn/dc value was 0.2456 mL/g. The precision error on the dn/dc value,

when calculated from the DRI detector response, is about ± 0.0005 mL/g. A workstation was used to empower the following software: ASTRA V for Windows (Wyatt Technology, version 5.3.2.10)

4.2. Materials. All starting materials were obtained from Aldrich. Biphenyl was used as received. Methylene chloride, TFA, biphenyl, and 1,1,1-trifluoroacetone were distilled, and isatin was purified by recrystallization with charcoal from ethanol. TFSA was distilled prior to use.

4.3. Polymer syntheses. As an example, in a typical synthesis to produce poly[[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl[1-(trifluoromethyl)ethylidene]] (polymer 5), a 10 mL flask equipped with a mechanical stirrer was charged with trifluoroacetone (0.504 g, 4.49 mmol), biphenyl (0.6936 g, 4.49 mmol), and methylene chloride (3.3 mL). The solution was cooled to 5 °C, and TFSA (3.3 mL) was added in one portion to the solution and the reaction mixture was stirred for 30 min. Thereafter, the temperature was raised to 20 °C over 1 h and reaction was continued at this temperature for 25 h. The resulting dark-brown, gel-like mass was then shredded and poured slowly into methanol. The precipitated, white solid was filtered, extracted with methanol and dried in air overnight and at 100 °C under vacuum. The resulting pure white fibrous polymer (5) reprecipitated from NMP into methanol, extracted with refluxing methanol and dried (0.971 g, 87% yield) had an inherent viscosity of 2.57 dL/g. Molecular weights M_w and M_n were found to be 1 180 000 and 580 800 Da, respectively.

Preparation of Poly[(2,3-dihydro-2-oxo-1H-indole-3,3-diy)]-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl] (9) (Table 1, Entry 2). A typical example of polymer preparation is as follows. TFSA (1.8 mL) was added to a mixture of isatin (0.0728 g, 0.495 mmol) and biphenyl (0.0694 g, 0.45 mmol) in TFA acid (1.2 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 10 h and precipitated into methanol. The nearly white fiber formed was filtered off and washed with hot methanol. After drying, 0.1269 g (99.6%) of white, fiber-like polymer (9) was obtained. The inherent viscosity η_{inh} of the polymer was found to be 2.37 dL g⁻¹ at 25 °C. Molecular weights M_w and M_n were found to be 770 840 and 670 000 Da, respectively.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: zolotukhin@iim.unam.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 G. Cedillo, M. A. Canseco and Dr. M. I. Chavez for assistance with spectroscopic and thermal analyses.

REFERENCES

- (1) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656–2657.
- (2) Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353–426.
- (3) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- (4) Odian, G. *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons: New York, 2004.
- (5) Kricheldorf, H. R. *J. Polym. Sci., Part A* **2010**, *48*, 251–284.
- (6) Stanford, J. L.; Stepto, R. F. T.; Waywell, D. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1975**, *71*, 1308–1326.
- (7) Gordon, M.; Temple, W. B. *Makromol. Chem.* **1972**, *152*, 277–289.
- (8) Gordon, M.; Temple, W. B. *Makromol. Chem.* **1972**, *160*, 263–276.
- (9) Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4093–4101.
- (10) Yokozawa, T.; Yokoyama, A. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 147–172.
- (11) March, J. *Advanced Organic Chemistry*; Wiley: New York, 1992.
- (12) Hofmann, J. E.; Schriesheim, A. *Alkylation of Aromatics with Aldehydes and Ketones. In Friedel-Crafts and Related Reactions*; John Wiley & Sons: New York, 1964.
- (13) Bayer, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1094–1100.
- (14) Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 767–922.
- (15) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Superelectrophiles and Their Chemistry*; Wiley & Sons: New York, 2008.
- (16) Klumpp, D. A. *ARKIVOC* **2009**, 2009, 63–80.
- (17) Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 211–220.
- (18) Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G.; Khalilov, L. M.; Dzhemilev, U. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1122–1124.
- (19) Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* **2004**, 8, 1030–1031.
- (20) Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Lazo, L. M.; Salcedo, R.; Sansores, L. E.; Cedillo, G.; Colquhoun, H. M.; Fernandez, J. M.; Khalizov, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6005–6014.
- (21) Diaz, A. M.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Manero, O.; Cedillo, G.; Velasco, V. M.; Fritsch, D.; Khalizov, A. F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 183–187.
- (22) Cruz, A. R.; Zolotukhin, M. G.; Morales, S. L.; Cardenas, J.; Cedillo, G.; Fomine, S.; Salmon, M.; Carreón-Castro, M. P. *Chem. Commun.* **2009**, 29, 4408–4410.
- (23) Smet, M.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4547–4550.
- (24) Smet, M.; Fu, Y.; Zhang, X.; Schacht, E. H.; Dehaen, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1458–1463.
- (25) Fu, Y.; VanOosterwijck, C.; Vandendriessche, A.; Kowalczyk-Bleja, A.; Zhang, X.; Dworak, A.; Dehaen, W.; Smet, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2388–2393.
- (26) Kowalczyk, A.; Vandendriessche, A.; Trzebiecka, B.; Mendrek, B.; Szeluga, U.; Cholewinski, G.; Dehaen, W.; Dworak, A.; Smet, M. *J. Polym. Sci., Part A* **2009**, *47*, 1120–1135.
- (27) Segawa, Y.; Sinananwanich, W.; Ueda, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8309–8311.
- (28) Sinananwanich, W.; Higashihara, T.; Ueda, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 994–1001.
- (29) Segawa, Y.; Higashihara, T.; Ueda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11000–11001.
- (30) Higashihara, T.; Segawa, Y.; Sinananwanich, W.; Ueda, M. *Polymer* **2012**, *44*, 14–29.
- (31) Vandendriessche, A.; Thomas, J.; Oosterwijck, C. V.; Huybrechts, J.; Dervaux, B.; D'hollander, S.; Du Prez, F.; Dehaen, W.; Smet, M. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3196–209.
- (32) Guzman-Gutierrez, M. T.; Nieto, D. R.; Fomine, S.; Morales, S. L.; Zolotukhin, M. G.; Hernandez, M. C. G.; Kricheldorf, H.; Wilks, E. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 194–202.
- (33) Kihara, N.; Komatsu, S.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4776–4783.
- (34) Lenz, R. W.; Handlovits, C. E.; Smith, H. A. *Polym. Sci.* **1962**, *58*, 351–367.
- (35) Miyatake, K.; Hil, A. R.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4288–4290.
- (36) Iimori, H.; Shibasaki, Y.; Ando, Sh.; Ueda, M. *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 23–35.
- (37) Zolotukhin, M. G.; Dosiere, M.; Fougnyes, C.; Villers, D.; Gileva, N. G. *Polymer* **1995**, *36*, 3575–3583.
- (38) Zolotukhin, M. G.; Rueda, D. R.; Balta Calleja, F. J.; Cagiao, M. E.; Bruix, M.; Sedova, E. A.; Gileva, N. G. *Polymer* **1997**, *38*, 1471–1476.
- (39) Hernandez, G. M. C.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S.; Cedillo, G.; Morales, S. L.; Frohlich, N.; Preis, E.; Scherf, U.; Salmon, M.; Chavez, M. I.; Cardenas, J.; Ruiz-Trevino, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6968–6978.
- (40) Contreras, R.; Andres, J.; Safont, V. S.; Campodonico, P.; Santos, J. G. *Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5588–5593.

(41) Ramos, P. E.; Zolotukhin, M. G.; Fomine, S. *Polymer* **2005**, *46*, 7494–7503.

(42) Nieto, D. R.; Fomine, S.; Zolotukhin, M. G.; Fomina, L.; Gutiérrez Hernández, M. C. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, *18*, 138–144.