



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**REACCIONES DE FENOLES Y BISFENOLES CON COMPUESTOS
CARBONÍLICOS CATALIZADOS POR SUPERÁCIDOS.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MARISOL DE LAS MERCEDES LÓPEZ GARCÍA

TUTOR: Dr. MIKHAIL ZOLOTUKHIN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO JULIO 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

**REACCIONES DE FENOLES Y BISFENOLES CON COMPUESTOS
CARBONÍlicos CATALIZADOS POR SUPERÁCIDOS.**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. MARISOL DE LAS MERCEDES LÓPEZ GARCÍA



Ciudad de México,

2019

JURADO

PRESIDENTE: M. EN C. JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

VOCAL: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

VOCAL: DRA. LIOUDMILA FOMINA

VOCAL: DRA. LILIAN IRAÍS OLVERA GARZA

SECRETARIO: DR. BRAULIO VÍCTOR RODRÍGUEZ MOLINA

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mikhail Zolotukhin por darme la oportunidad de realizar este trabajo, por su apoyo, tiempo, por sus consejos oportunos, los cuales permitieron el desarrollo de este proyecto de manera satisfactoria.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría (N. de becario: 626607).

Por su valiosa ayuda a los técnicos del Instituto de Investigaciones en Materiales: I.Q. Gerardo Cedillo de RMN y M. en C. Eriseth Morales por las mediciones de DSC y TGA.

A los Dr. Jorge Cárdenas y Dr. Rubén Gaviño del Instituto de Química por sus opiniones y la realización de los espectros de RMN.

A Caín González, Alberto López, Alejandro Pompa y Carlos Ramos por la ayuda técnica de computo.

A la UNAM, al IIM y al Posgrado de Ciencias Químicas por la formación académica brindada.

A mis compañeros de laboratorio, por su compañerismo y a Manuel por su ayuda en la síntesis de algunos monómeros.

Un especial agradecimiento a mi familia la cual me ha apoyado de manera incondicional.

El presente trabajo se desarrollo en el laboratorio E-009 del Instituto de Investigaciones en Materiales.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. FENOLES Y COMPUESTOS CARBONÍlicos	8
1.1.1. Resinas resol.....	9
1.1.2. Resinas novolaks	10
1.1.3. Bisfenoles.....	11
1.1.4. Bisfenol A.....	12
1.1.5. Bisfenol F	13
1.2. POLÍMEROS SINTETIZADOS CON BISFENOLES	14
1.2.1. Policarbonatos.....	14
1.2.2. Polieteretercetonas y polietersulfonas	15
1.2.3. Resinas epóxicas.....	16
1.3. XANTENOS.....	17
1.3.1. Métodos de síntesis.....	18
1.3.2. Polímeros que tienen fragmentos xanténicos en su estructura	20
2. OBJETIVO PRINCIPAL.....	23
2.1. OBJETIVOS PARTICULARES	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
3.1. PURIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS	23
3.2. PURIFICACIÓN DE DISOLVENTES	23
3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS BISFENOLES	23
3.3.1. Síntesis de 3,3-bis(p-hidroxifenil)oxindol.....	24
3.3.2. Síntesis de 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metilindol-2-ona	24
3.3.3. Síntesis de 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diyl)difenol.....	25
3.3.4. Síntesis de 2,2-bis(4-hidroxifenil)acenaftilen-1(2H)-ona	25
3.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	26
3.4.1. Policondensación de fenol con isatina	26
3.4.2. Policondensación de fenol con metilisatina	27
3.4.3. Policondensación de m-cresol con isatina.....	27
3.4.4. Policondensación de m-cresol con metilisatina.....	27
3.4.5. Policondensación de m-cresol con 2,2,2-trifluoroacetona	28
3.4.6. Policondensación de o-clorofenol con isatina.....	28
3.4.7. Policondensación de bisfenol M1 con isatina	28
3.4.8. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetofenona.....	28
3.4.9. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetona	29
3.4.10. Policondensación de bisfenol M2 con metilisatina	29

3.4.11. Policondensación de bisfenol M3 con metilisatina	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1. BISFENOLES	30
4.1.1. Bisfenol M1	30
4.1.2. Bisfenol M2	34
4.1.3. Bisfenol M3	37
4.1.4. Bisfenol M4	42
4.2. POLÍMEROS.....	47
4.2.1. Policondensación de fenol con isatina (P 1)	47
4.2.2. Policondensación de bisfenol M1 con isatina (P 1.3).....	52
4.2.3. Policondensación de fenol con metilisatina (P 2.1)	56
4.2.4. Policondensación de bisfenol M2 con metilisatina (P 2.3).....	59
4.2.5. Policondensación de m-cresol con isatina (P 3).....	61
4.2.6. Policondensación de m-cresol con 2,2,2-trifluoroacetona (P 4).....	65
4.2.7. Policondensación de o-clorofenol con isatina (P 5).....	71
4.2.8. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetofenona (P6). 75	
4.2.9. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetona (P7).....	78
4.2.10. Policondensación de bisfenol M3 con metilisatina (P8).....	82
4.3. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS	86
4.3.1. Solubilidad	86
4.3.2. Propiedades térmicas	86
5. CONCLUSIONES	91
6. REFERENCIAS	92
7. ANEXO 1	95

1. Introducción

Los polímeros están constituidos por muchas unidades repetitivas, llamadas monómeros. Estos monómeros contienen grupos funcionales que pueden reaccionar entre ellos, formando macromoléculas que a su vez forman los polímeros. Existen varias clasificaciones de los polímeros como se mencionan a continuación:¹

- Por su composición química en polímeros orgánicos e inorgánicos.
- Por su arquitectura en lineales, ramificados y polímeros entrecruzados.
- Por su origen en naturales y sintéticos.
- Por su estructura en polímeros de condensación y de adición.
- Por el mecanismo de polimerización en polimerización por pasos y por cadena.

Los polímeros son y han sido muy importantes en la vida del ser humano, algunos polímeros naturales muy usados en la antigüedad fueron: el algodón (constituido principalmente de celulosa) el cual se usa aun en nuestros días en la fabricación de vestimenta; la madera que está constituida de celulosa y lignina (ambos son polímeros) estos permitieron el desarrollo y progreso de las civilizaciones, por su uso en construcción inmobiliaria, económica y militar permitiendo las construcciones de barcos mercantiles y militares; otro hecho importante fue la creación del papel del que se sabe se inventó y desarrollo en China en los años 105 después de Cristo usándose como papel moneda y como material sobre el cual escribir.^{2,3} En el siglo VII se sintetizó la nitrocelulosa, la cual fue usada en gran escala junto con la nitroglicerina para la fabricación de explosivos en la primera guerra mundial.

En la actualidad existen una gran cantidad de polímeros con usos variados, como lo son el poliestireno (PS) algunos de sus usos son: en embalajes, en la fabricación de recipientes para preservar alimentos, el cloruro de polivinilo (PVC) el cual se ocupa en la fabricación de tuberías para drenaje, en la fabricación de pisos laminados entre otros usos, el polietileno (PE) que se ocupa principalmente en la fabricación de bolsas, envases de alimentos y productos industriales, el polipropileno (PP) utilizado para hacer envases alimenticios y en la fabricación de llantas; el policarbonato (PC) usado como remplazo del vidrio en lentes y ventanas, además en la fabricación de cascos para bicicletas y motos.

Existen también polímeros frontera que se producen en menor cantidad, pero que son usados para aplicaciones específicas como es el caso del poli(difluorometilo) o por su nombre comercial teflón, utilizado como recubrimiento

antiadherente, o el Kevlar que es una poliaramida que se utiliza en la fabricación de prendas de protección industrial anticortes y en chalecos antibalas.

Los polímeros comerciales siempre están en una permanente mejora, en los procesos de fabricación para obtener una mejor eficiencia, también existe la demanda de polímeros con propiedades específicas; por lo que se han desarrollado nuevos métodos de síntesis y son de interés aquellos que están basados en simples y accesibles monómeros. Algunos de estos monómeros disponibles a nivel industrial y de bajo costo son los compuestos carbonílicos y los fenoles los cuales han sido seleccionados para el desarrollo de este trabajo.

1.1. Fenoles y compuestos carbonílicos

Los fenoles y compuestos carbonílicos son accesibles de forma industrial además son muy usados por su extensa química para la síntesis de diversos productos intermediarios, así como también en la fabricación de productos finales, tanto como en el laboratorio como en la industria, los usos de los compuestos carbonílicos va desde disolventes de ciertas sustancias, hasta reactivos de importancia en variados procesos industriales como la síntesis de saborizantes y en la fabricación de fármacos, ya que el grupo carbonilo presenta reactividad hacia reacciones de oxidación y reacciones de adición nucleofílica. Por su parte el fenol y sus derivados tienen muchos usos como precursores de pesticidas, antisépticos, en la síntesis de medicamentos, colorantes, en detergentes sintéticos, antioxidantes, aditivos en lubricantes, insecticidas, explosivos, surfactantes, aditivos para algunas gasolinas, en la síntesis de indicadores ácido-base como la fenolftaleína, como atrapadores de radicales libres, en la producción de bisfenoles que son materiales de partida para la realización de polímeros de gran impacto, como su momento lo fue la bakelita, el cual fue el primer plástico sintético de interés comercial (sintetizado a partir de fenol y formaldehído).

El fenol es también un material de partida para la síntesis del bisfenol A, el cual es un monómero muy ampliamente usado en la fabricación de resinas fenólicas, resinas epóxicas, plastificantes, policarbonatos, nylon y poliuretanos.⁴

Debido a su gran uso y al hecho de la invención de la Bakelita en 1909, la demanda de fenol creció y se buscaron nuevos métodos de síntesis, como métodos alternativos al antiguo proceso, el cual usaba alquitrán de hulla como materia prima; los nuevos procesos se mencionan a continuación:

1. Sulfonación de benceno obteniendo el bencensulfonato, el cual es calentado con un hidróxido alcalino
2. Cloración del benceno y posterior hidrólisis del clorobenceno
3. Proceso Rasching, consiste en la producción del clorobenceno en fase vapor, con cloruro de cobre (II) como catalizador y su posterior hidrólisis del clorobenceno
4. Proceso Hock, el cual parte del cumeno, el cual es oxidado al hidroperóxido de cumeno y finalmente se obtiene fenol y acetona
5. Proceso Dow, consiste en la oxidación del tolueno a ácido benzoico y su subsecuente descarbonilación a fenol
6. Deshidrogenación de ciclohexanol y ciclohexanona

Actualmente la mayoría se obtiene del cracking del petróleo y de la carbonización de la madera o del carbón de hulla a bajas temperaturas, el método de síntesis más usado para obtener el fenol es el proceso Hock. En 2008 de las 9.9 toneladas de fenol producidas el 98.5% fue a partir de cumeno.^{4,5}

El fenol tiene una gran reactividad hacia la sustitución electrofílica aromática, en presencia de un ácido catalizador y formaldehído permite la formación de resinas fenólicas llamadas novolaks. Pero el fenol también puede reaccionar con reacciones de sustitución nucleofílica aromática y consiste en la reacción de fenol con formaldehído en medio básico, a estas resinas se les llama resol.

Se han obtenido bisfenol A y bisfenol F bajo condiciones de catálisis ácida, de fenol con formaldehído para bisfenol F y con acetona para obtener el bisfenol A. Este último es el bisfenol más ampliamente usado en la industria.

1.1.1. Resinas resol

Las resinas resol son productos de polimerización por condensación, los reactivos son fenoles o derivados de estos como m-cresol o alquilfenoles entre otros y aldehídos, principalmente formaldehído, en medio básico; el más usado es hidróxido de sodio, aunque también se usan hidróxidos alcalinos y alcalino térreos. Este tipo de reacción fue utilizada por el químico Americano de origen Belga, Leo Baekeland en la síntesis de la bakelita, para lo cual uso fenol y formaldehído, usando hidróxido de sodio como medio básico, En la figura 1 se muestra el esquema del mecanismo de la reacción.

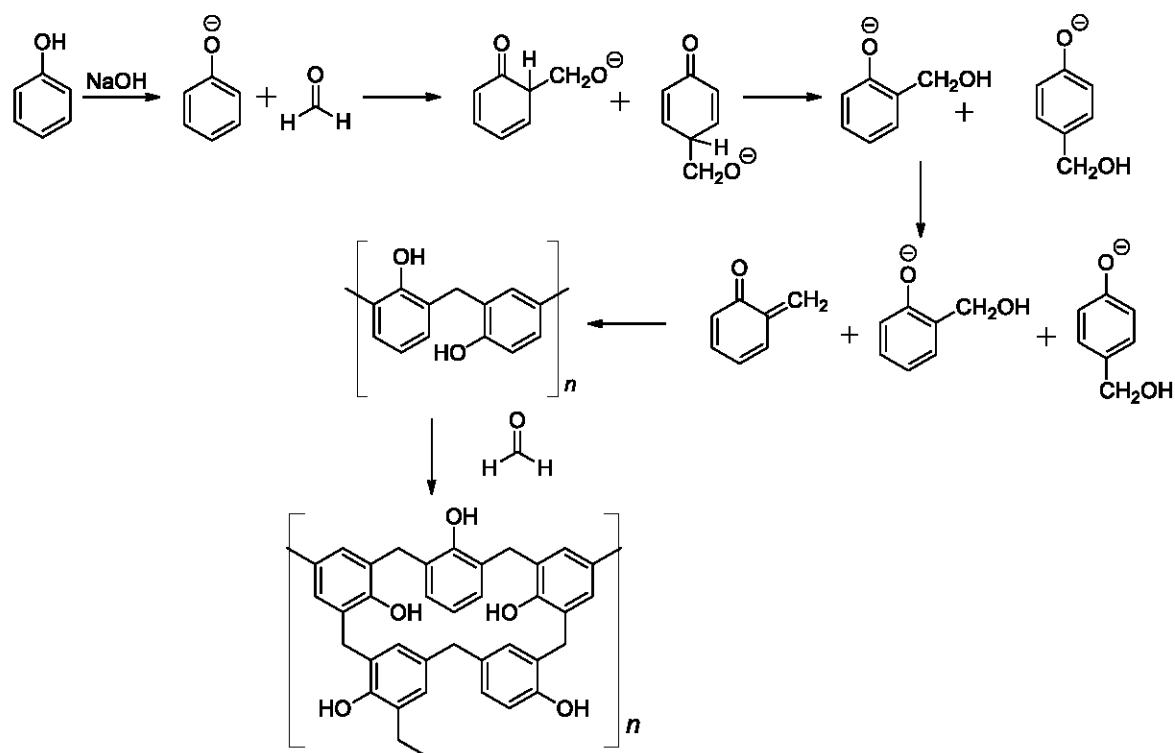


Figura 1. Mecanismo de reacción de la síntesis de la bakelita.

Como se observa en el mecanismo, el hidróxido de sodio le sustrae el protón del grupo hidróxido del fenol, formando el anión fenóxido que es rico en electrones y puede estabilizar la carga por resonancia, este reacciona con el formaldehído como una reacción de sustitución electrofílica aromática, la cual sigue hasta obtenerse el polímero entrecruzado, la cantidad del formaldehído empleado en la reacción va desde menos de la equivalencia fenol /formaldehído hasta 3 a 4 moles de formaldehído por 1 de fenol. La funcionalidad del formaldehído es 2 y 3 para fenol (La funcionalidad está dada por el número de enlaces que puede formar un reactivo). El alto entrecruzamiento, su versatilidad y la estabilidad de estas resinas hacen que estas tengan un gran rango de aplicación en la industria maderera, las resinas resol que tienen bajo peso molecular se utilizan para impregnar láminas de papel para reducir su absorción de agua.⁶

1.1.2. Resinas novolaks

Las resinas novolaks son productos de reacciones de policondensación, en las que los reactivos fenólicos reaccionan con aldehídos, usualmente la cantidad de

compuesto carbonílico es menor que la cantidad equimolar de fenol, procediendo en medio ácido, cuando se utiliza formaldehído generalmente se usa ácido oxálico, aunque en condiciones especiales se utiliza ácido sulfúrico. Pero también se suelen ocupar ácidos de Lewis, para obtener una regioselectividad de la reacción. En la figura 2 se observa una ruta de síntesis típica de una resina Novolacks.

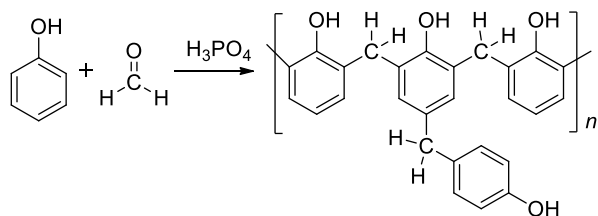


Figura 2. Esquema de síntesis de una resina Novolacks.

La figura 2 muestra la síntesis de una resina novolacks usando fenol, formaldehído y como catalizador se utiliza ácido fosfórico; este proceso es heterogéneo, de igual manera que en las resinas resol, de los fenoles reaccionan tanto en posición orto como en para.

Las aplicaciones de las resinas fenólicas (ya sea resoles o novolaks) se utilizan principalmente en la industria maderera, en donde se emplean como recubrimientos, en la fabricación de laminados, como adhesivos y como componente principal para la fabricación de compositos; otras de sus aplicaciones son como componentes en abrasivos, algunas espumas fenólicas son usadas como aislantes térmicos.

1.1.3. Bisfenoles

Los bisfenoles son compuestos que se forman a partir de la reacción de fenol con un compuesto carbonílico y mantienen los 2 grupos hidróxidos provenientes del fenol, como se observan en la figura 3.

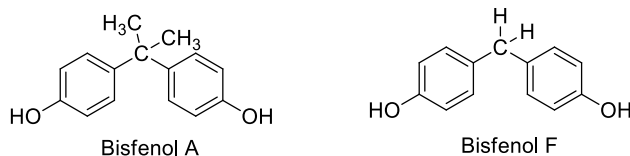


Figura 3. Bisfenoles más importantes industrialmente

El bisfenol más conocido y usado industrialmente es el bisfenol A, en menor medida se emplea el bisfenol F. Los bisfenoles son producidos por 3 métodos generales:

- En presencia de ácidos fuertes de Bronsted (ejemplo: HCl, H₂SO₄)
- En presencia de ácidos de Lewis (ejemplo: AlCl₃)
- En presencia de bases fuertes

La síntesis de bisfenoles con ácidos de Bronsted son preferidos por su menor costo, en comparación con los ácidos de Lewis empleados, la síntesis por catálisis básica es menos popular que la ácida debido a que con la catálisis básica se requiere la suministración de altas temperaturas (100 °C o mayor), además utilizan un tiempo de reacción mayor y se obtiene un menor rendimiento del isómero de interés.

1.1.4. Bisfenol A

Bisfenol A (BPA) o 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, es usado para la producción de resinas especiales para aplicaciones de revestimiento, se usa también en la producción de policarbonatos, resinas epóxicas y además es un plastificante muy popular para polímeros termoplásticos.⁷ Se produce a partir de acetona y fenol en gran exceso, en presencia de una resina sulfonada de intercambio iónico ácida, o con ácido clorhídrico como catalizador. Las resinas son por lo general de estireno sulfonado aunque existe actualmente una gran investigación para mejorar estas zeolitas ya que son altamente selectivas y su separación es fácil pero las impurezas presentes en los reactivos hacen que estas se desactiven con mayor rapidez.⁷

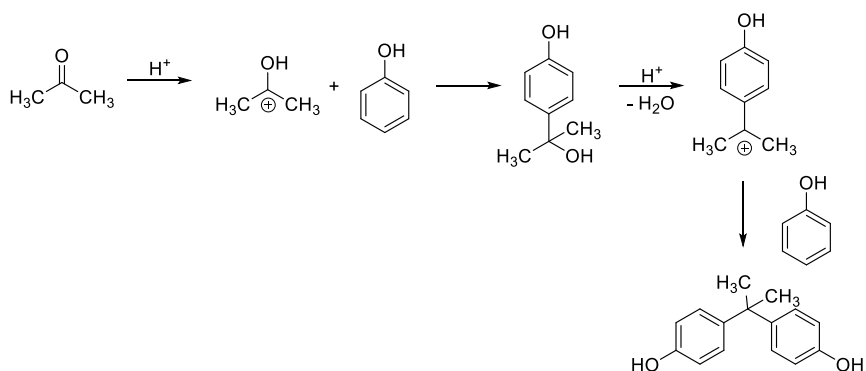


Figura 4. Mecanismo de reacción de la síntesis de Bisfenol-A usando un catalizador ácido.

La figura 4 muestra el mecanismo general por el que se sintetiza el bisfenol A; el cual procede mediante una hidroxialquilación. En el primer paso consiste en la protonación de la acetona por el ácido utilizado, la reacción del carbocatión formado con fenol produce agua y otro intermediario carbocatión el cual se condensa con otro fenol.⁸

1.1.5. Bisfenol F

La producción del bisfenol F (4,4'-Methylenediphenol) comenzó en los años 1980s, con el desarrollo de aditivos para nuevos materiales, especialmente en resinas epóxicas de baja viscosidad, resinas de poliéster y algunos policarbonatos, proporcionándoles resistencia al calor, procesabilidad y mejorando sus propiedades aislantes y mecánicas. Es el bisfenol más simple sintetizado y consiste en la reacción de formaldehído con un gran exceso de fenol en un medio ácido, se obtienen 3 tipos de isómeros, el mayoritario es el *o-p'* seguido del *p-p'* y en menor cantidad el *o-o'*, estos isómeros se muestran en la figura 5.

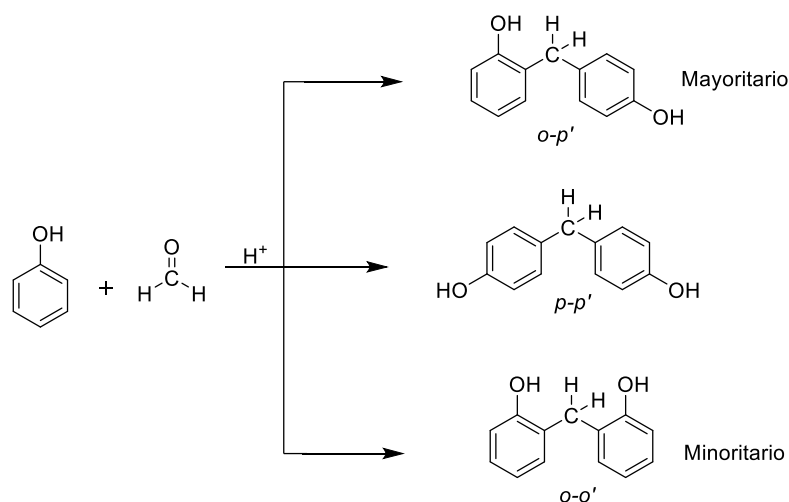


Figura 5. bisfenol F y sus isómeros.

El bisfenol F (*p-p*) es difícil de sintetizar ya que es muy reactivo y la reacción puede proseguir en la formación de oligómeros, que a su vez reaccionan entre ellos dando como resultado polímeros de alto peso molecular; usualmente el catalizador utilizado es el ácido fosfórico; debido a lo anterior y por la dificultad de obtenerlo puro ya que también se obtienen sus isómeros (*o-p'* y *o-o'*), su producción es menor a la producción del bisfenol A. Una técnica antiguamente usada para obtener el bisfenol F consistía en hacer reaccionar fenol y formaldehído en una razón molar de 4-10 de fenol por 1 de formaldehído; en presencia del catalizador y con un poco de calentamiento, la reacción de condensación procede dando como

resultado una mezcla de isómeros, para separarlos se realiza una destilación fraccionada, por este método se obtiene un 30% de isómeros no deseados.⁹

1.2. Polímeros sintetizados con bisfenoles

Existen una variedad de polímeros que se sintetizan a partir de bisfenoles, tales como los policarbonatos, poliésteres (polietercetonas, polietersulfonas), resinas epóxicas; debido a esto existen muchas patentes sobre metodologías de síntesis de bisfenoles.^{10,11,12}

1.2.1. Policarbonatos.

La mayor utilización de los bisfenoles es en la producción de policarbonatos, los cuales son muy populares por su buena transmisión de luz, su gran dureza, su aislamiento térmico, su adaptación a cualquier superficie, por su resistencia a la intemperie, al envejecimiento; por estas características hay una gran variedad de productos que se fabrican con policarbonatos. El bisfenol más usado en la fabricación de policarbonatos es el bisfenol A por su estabilidad térmica y por no ser sensible a la luz.¹³ Existen 2 métodos de síntesis de policarbonatos que usan bisfenoles, el primero y más importante industrialmente es mediante la reacción de bisfenol A con fosgeno (figura 6.); el otro método consiste en reacciones de transesterificación de difenilcarbonato con bisfenol A (Figura 7).

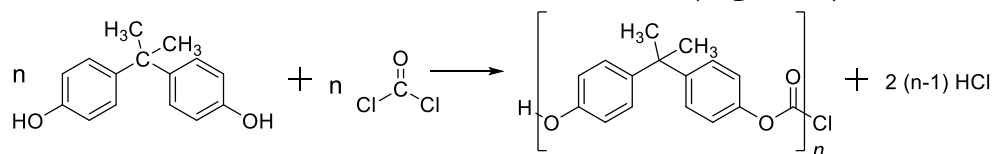


Figura 6. Síntesis de policarbonato utilizando bisfenol A y fosgeno.

La figura 6 muestra el esquema de síntesis industrial, en donde el bisfenol es generalmente disuelto en una disolución acuosa alcalina, formándose las sales del fenolato, posteriormente se agrega un solvente orgánico como: clorobenceno, 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano (THF), anisol o dioxano; inmediatamente después el fosgeno es añadido, la función del disolvente orgánico es prevenir la hidrólisis del fosgeno y evitar la precipitación del polímero antes de que adquiera el peso molecular deseado. Como la reacción procede de manera interfacial se utilizan moléculas que catalizan la transferencia de fase, por ejemplo: sales cuaternarias de amonio, sales sulfonadas o éteres corona; para la transferencia de los fenolatos de la fase acuosa a la fase orgánica.¹

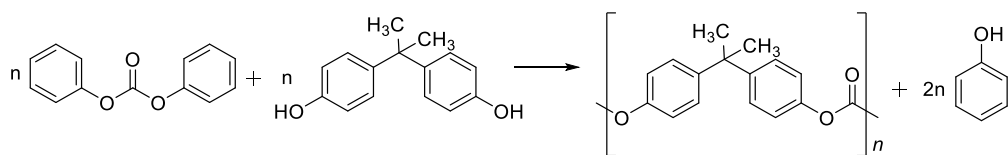


Figura 7. Síntesis de policarbonato por transesterificación.

La síntesis mediante el proceso de transesterificación (figura 7) no es muy popular, debido a que se obtienen polímeros de bajo peso molecular por la dificultad que implica remover el fenol de la masa polimérica. Para este proceso usualmente se utiliza un catalizador básico como: $NaOH$, KOH , Na_2CO_3 entre otros; su cantidad usada varía de 10^{-7} – 10^{-5} moles de catalizador por cada mol de bisfenol.

1.2.2. Polieteretercetonas y polietersulfonas

Tanto las polieteretercetonas como las polietersulfonas son poliésteres. Pero sus síntesis son diferentes, en la figura 8 se observa el método de síntesis para una polieteretercetona (PEEK) y en la figura 9 se muestra el método de síntesis de una polietersulfona.

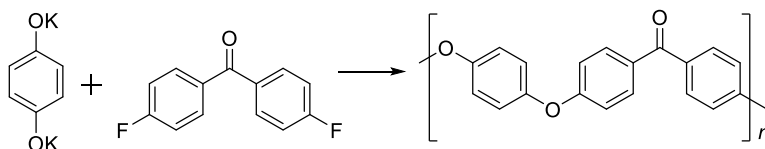


Figura 8. Método de síntesis de una polieteretercetona.

Las polieteretercetonas son generalmente sintetizadas a partir de 4,4'-difluorodifenil cetona con la sal de potasio de la hidroquinona (figura 8), se sintetizan en rangos de temperatura de 200-350 °C, la alta temperatura de síntesis ayuda a evitar una prematura precipitación del polímero.

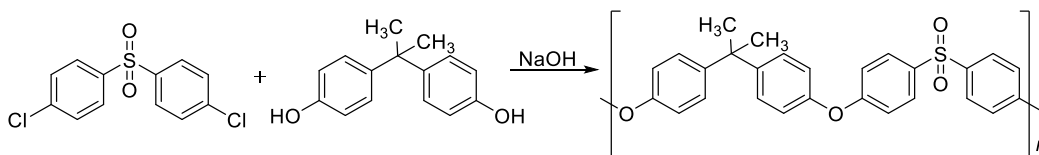


Figura 9. Esquema de síntesis de una polietersulfona.

Las polietersulfonas son típicamente sintetizadas a partir de una sulfona aromática diclorada, con un bisfenol en medio básico (figura 9), usualmente se usan disolventes apróticos polares como: 1-metil-2pirrolidina (NMP) o dimetilsulfoxido, estos solventes al solvatar cationes se incrementa la nucleofilicidad del anión fenoxido; las temperaturas de reacción son de 130-160 °C.

1.2.3. Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son utilizadas en la fabricación de materiales compuestos, para hacer artículos reforzados, ya que tienen la gran ventaja de tener una buena adhesión a una amplia gama de materiales, por esta característica son empleados también como adhesivos.

Las resinas epóxicas se producen por la reacción de un epóxido y un dihidroxicompuento, el epóxido más usado es la epícloridrina y el dihidroxicompuento es el bisfenol A. En la figura 10 se esquematiza la reacción para formar las resinas epóxicas.¹

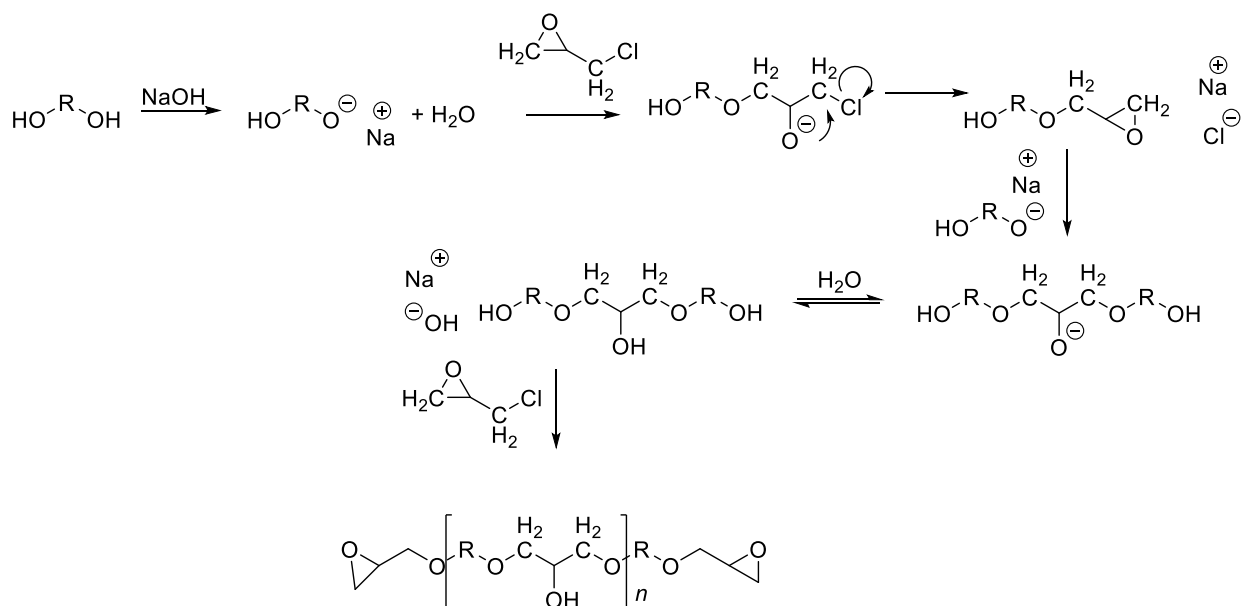


Figura 10. Esquema de reacción de síntesis de una resina epóxica.

Se suele utilizar hidróxido de sodio para formar la sal del bisfenol A, esta sal reacciona con la epícloridrina por medio de una reacción de sustitución nucleofílica, formándose el dímery como subproducto se forma la sal de cloruro

de sodio, el dímero sigue creciendo porque los grupos epóxicos son sensibles a ataques nucleofílicos, los cuales son proporcionados por la sal del bisfenol A. Las temperaturas de la reacción de polimerización son en el rango de 50-95 °C.

Usualmente se sintetizan polímeros epóxicos de bajo peso molecular para posteriormente adicionarle agentes entrecruzantes para obtener el producto final. Los agentes entrecruzantes más comunes son: aminas primarias, secundarias y terciarias; anhídridos de ácidos carboxílicos, urea y resinas fenol-formaldehído. En la figura 11 se muestra el mecanismo de entrecruzamiento de una resina epóxica.

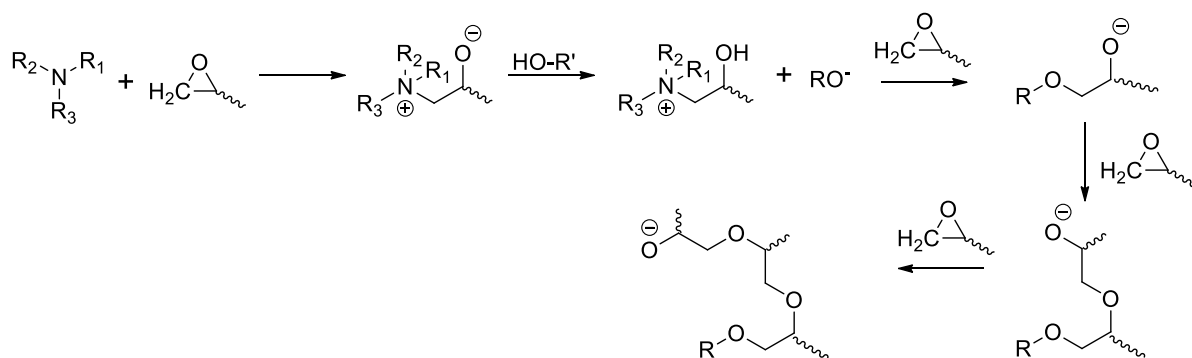


Figura 11. Esquema de entrecruzamiento de una resina epóxica

La reacción de entrecruzamiento adquiere importancia para la fabricación del producto final, en la figura 11 se esquematiza el proceso de entrecruzamiento de una resina epóxica con una amina terciaria, la función de la amina es romper el anillo epóxico y generar la especie reactiva RO^- , la cual reacciona con otros fragmentos epóxicos formando nuevas especies reactivas a la vez que incrementa en tamaño.

1.3. Xanténos

El xanténo es un compuesto orgánico heterocíclico (figura 12) de color amarillo, se utiliza como fungicida y como reactivo par la síntesis de sus derivados llamados xanténos (figura 12).

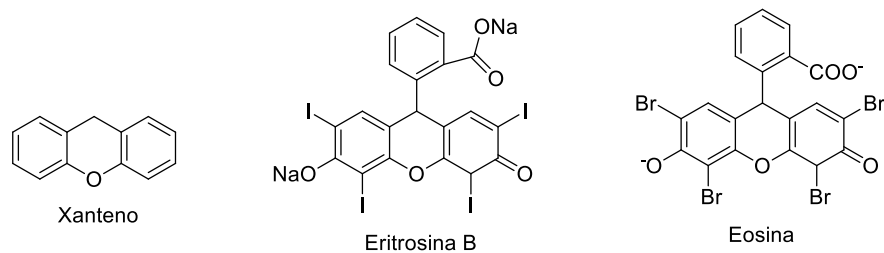


Figura 12. Estructuras de xantenos

Los xanténos son usados para la síntesis de marcadores biológicos fluorescentes tales como: Rosa de Bengala el cual se utiliza para detectar la Brúcela en humanos, la Eritrosina B que se usa como colorante en alimentos y en algunas tintas, la Eosina la cual se emplea como marcador biológico y en industria textil;¹⁴ además los xanténos son ampliamente usados en la industria farmacéutica por sus propiedades antivirales, antibacterianas y antiinflamatorias.

1.3.1. Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de xanténos son variados y es relevante notar que una gran cantidad de estas síntesis parten del reactivo 2-naftol con diversos aldehídos, usando diferentes tipos de catalizadores como *AcOH-H₂SO₄*, *p-TSA*, *MeSO₃H*, líquido iónico, yodo, ácido sulfúrico soportado en silica, *Yb(OTf)₃*, *NaHSO₄*, *P₂O₅*, *InCl₃*, 1,3-dibromo 5,5-dimethylhydantoin (DBH), entre otros; algunas de estas síntesis se muestran en la figura 13:^{15,16,17,18}

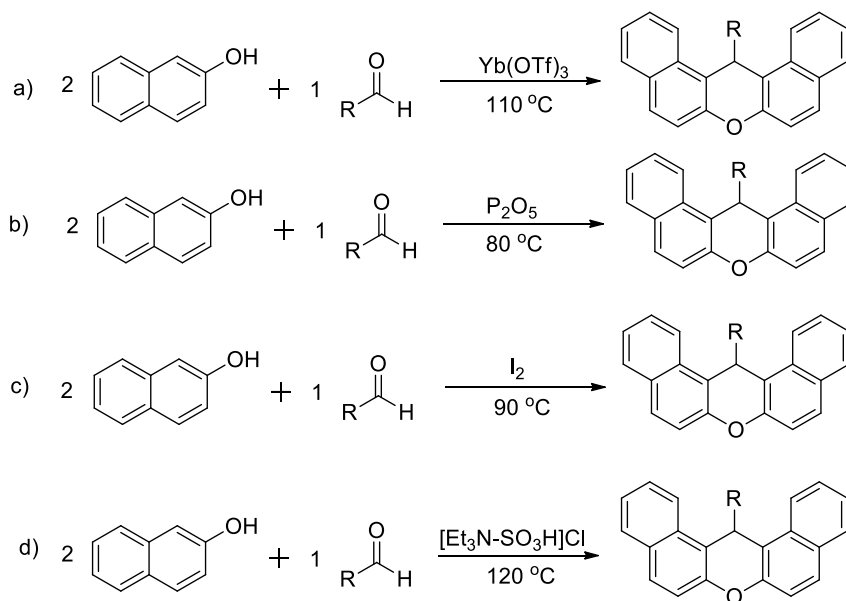


Figura 13. Metodologías de síntesis de xanténos a partir de 2-naftol

Al observar la figura 13, observamos que todos los métodos requieren la administración de temperatura y tienen relevancia aquellos que requieren de una menor temperatura (entradas b y c);¹⁸ algunos catalizadores no son muy usados comúnmente por su mayor precio en el mercado (entradas a y d), la entrada d tienen la ventaja de que los autores encontraron una metodología para regenerar el catalizador el cual reacciona con la misma eficacia que el recién sintetizado.¹⁹ Hay métodos que no requieren de la utilización de disolventes como en las entradas (b y d)^{15,18,19} y en el caso de b, al utilizar un disolvente la reacción procede en un lapso de tiempo mayor (con disolvente de 6-7hrs., sin disolvente de 30-70min.).¹⁵ Todas las metodologías mostradas utilizan aldehídos aromáticos ya sea con sustituyentes electroattractores como electrodonadores, pero solo la entrada c funciona bien con aldehídos alifáticos la diferencia consiste en que el tiempo de reacción es mayor en comparación con sus homólogos aromáticos.¹⁷

Otros métodos de síntesis de xanténos que no utilizan 2-naftol se muestran en la figura 14.

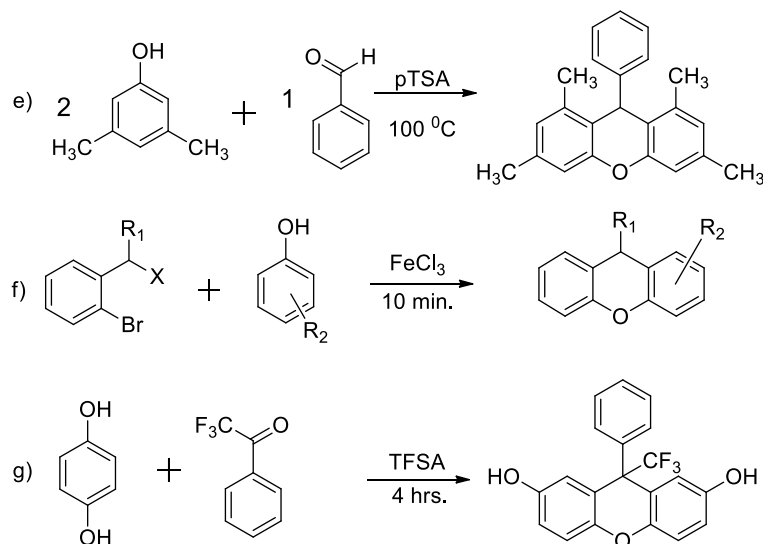


Figura 14. Metodologías de síntesis de xanténos

La entrada e se muestra un tipo de síntesis en donde se realiza una condensación de compuestos hidroxiaromáticos con aldehídos aromáticos, utilizando como catalizador el ácido p-toluensulfónico (p-TSA), la reacción procede a 100 °C, el tiempo de reacción varía dependiendo del aldehído utilizado, si este contiene grupos electrodonadores la reacción ocurre más lentamente y el rendimiento disminuye, pero de manera general en su estudio los tiempos de reacción van desde 40-60 min., y sus rendimientos son desde 80-91%²⁰

Los xanténos también se sintetizan mediante el uso de metales como catalizadores, anteriormente se utilizaban metales costosos como Ru, Rh, Pt, Au, entre otros; actualmente se ha descubierto que se pueden emplear otros metales o compuestos metálicos de menor costo como Cu, $TiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$; como se observa en la entrada f, en esta síntesis se puede ocupar un bencil acetato, bencil carbonato o un bencil bromado para reaccionar con un fenol, usando

$FeCl_3$ como catalizador y bajo condiciones de irradiación de microondas (50 °C), obteniéndose el correspondiente xanténo con alto rendimiento y en un lapso de 10min.²¹

Recientemente se ha reportado la síntesis de estructuras xanténicas, haciendo reaccionar resorcinol o hidroquinona, con una cetona activada como lo es la trifluoroacetofenona, usando como catalizador el ácido trifluorometanosulfónico (figura 14, entrada g), con un tiempo de reacción de 4 hrs., las reacciones procedieron a temperatura ambiente; los rendimientos reportados son superiores al 80%.²²

1.3.2. Polímeros que tienen fragmentos xanténicos en su estructura

En el 2015 se reportó una serie de polímeros que contenían en su estructura fragmentos xanténicos (figura 15), obtenidos mediante una reacción de polihidroalquilación catalizada por el superácido trifluorometanosulfónico (TFSA), mediante efecto no estequiométrico.²³

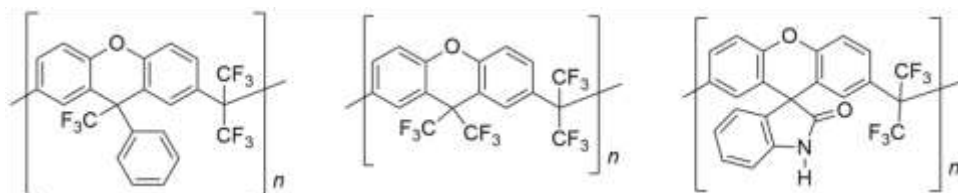


Figura 15. Polímeros que contienen fragmentos xanténicos en su estructura.

Una reacción de hidroxialquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática que procede entre un compuesto aromático y cetonas o aldehídos y en la cual se utiliza un ácido de Bronsted como catalizador. Los factores principales que afectan a las reacciones de hidroxialquilación son:²⁴

1. La acidez del superácido.
2. La electrofilicidad del compuesto carbonílico.
3. La nucleofilicidad del compuesto aromático.

El compuesto carbonílico usado va a determinar la acidez en donde este se va a protonar, y de cierta manera va a determinar el catalizador a usar y su cantidad, el compuesto aromático va a determinar si va a reaccionar con el carbocatión formado del compuesto carbonílico. Para entender mejor se muestra un esquema general de reacción de una hidroxialquilación (figura 16).

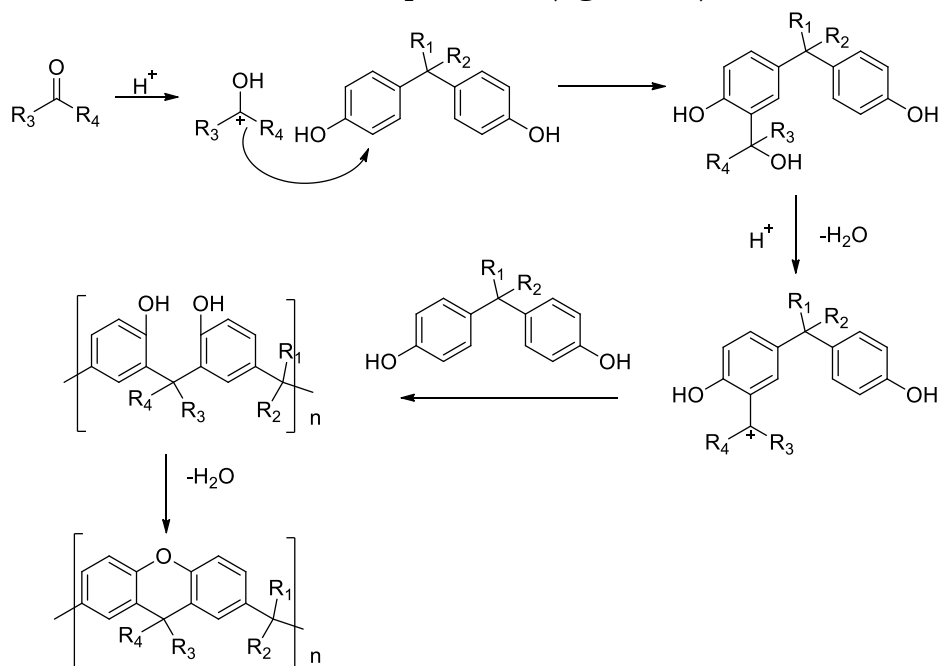


Figura 16. Esquema de reacción de una hidroxialquilación.

Los grupos sustituyentes R_3 , R_4 juegan un papel importante ya que si estos son grupos electroattractores la protonación de estos es más difícil y son requeridos ácidos más fuertes, pero ya protonados son muy electrofílicos por lo que reaccionarían rápidamente con el nucleófilo arílico, por lo que se prefiere que solo tener un grupo electrotractor como se muestra en la figura 17. Si R_1 , R_2 contiene grupos electroattractores desactivan las posiciones *meta* del anillo y las posiciones *orto* están activadas por la presencia de grupo hidroxilo. Por lo que el crecimiento de polímero sería lineal. En el caso de tener en la estructura 2 grupos hidroxilo al estar en medio ácido y con la posibilidad de formar un anillo de 6 miembros, se puede deshidratar formando este caso una estructura xantenica.²⁵

En la figura 17 se muestra una reacción reportada experimentalmente, en la cual se observa la formación del grupo xanténico en la estructura polimérica.

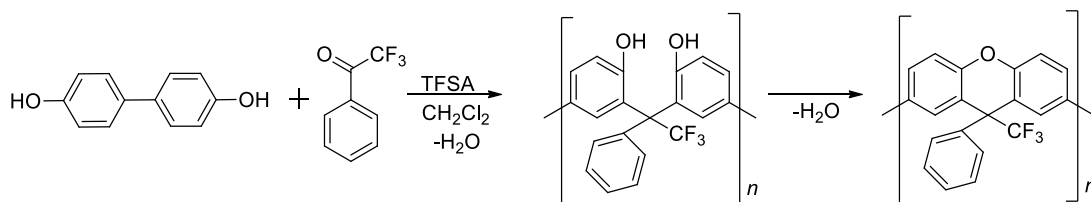


Figura 17. Reacción de hidroxialquilación obtenida experimentalmente.

La reacción de la figura 17 se obtuvo a temperatura ambiente, con ácido trifluorometanosulfónico como catalizador (es requerido para la protonación de la acetona utilizada); obtuvieron el polímero con gran peso molecular y observaron por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) que el carbinol formado en el primer paso reacciona con otro fenol exclusivamente en posición orto al grupo hidroxilo. Es relevante el hecho de que en este sistema se produjo la reacción de ciclodeshidratación de manera eficiente, permitiendo la formación de los fragmentos 9H-xanteno.²³

Considerando todo lo antes mencionado podemos concluir que 1) las reacciones de los fenoles son muy importantes en química general y en la química de polímeros, 2) es escasa la información de las reacciones de fenoles con compuestos carbonílicos en medio superácido, 3) el éxito de la síntesis de polímeros a partir de bisfenoles y compuestos carbonílicos en presencia de superácidos apunta a la posibilidad de emplear el fenol y sus derivados para la obtención de nuevos polímeros.

2. *Objetivo principal*

Síntesis de polímeros a partir de fenoles y bisfenoles con compuestos carbonílicos catalizados por superácidos.

2.1. *Objetivos particulares*

- Síntesis de polímeros a partir de fenol, m-cresol y o-clorofenol con compuestos carbonílicos (isatina, metilisatina, 2,2,2-trifluoroacetofenona, 2,2,2,-trifluoroacetona).
- Síntesis de bisfenoles por reacciones de condensación de fenoles con compuestos carbonílicos.
- Síntesis de polímeros usando los bisfenoles sintetizados con compuestos carbonílicos.
- Caracterización de los polímeros sintetizados.

3. *Desarrollo experimental*

3.1. *Purificación de los reactivos*

La isatina y la metilisatina se purificaron mediante recristalización con etanol, la 2,2,2-trifluoroacetofenona se purificó mediante una destilación simple, m-cresol se purificó por destilación al vacío. Los catalizadores ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) y el ácido metanosulfónico (MSA), por destilaron al vacío. Los reactivos que se utilizaron sin purificar fueron: fenol y 1,1,1-trifluoroacetona.

3.2. *Purificación de disolventes*

Los disolventes empleados se purificaron por destilación. Por destilación simple se purificó diclorometano, metanol, etanol, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano (THF); por destilación al vacío se purificó N-metilpirrolidina (NMP), N,N-dimetilformamida (DMFA).

3.3. *Síntesis y caracterización de los bisfenoles*

En todas las síntesis se usó el ácido metanosulfónico (MSA) como catalizador y diclorometano como disolvente. El exceso de fenol, el tiempo de reacción y la cantidad de ácido metanosulfónico empleado varía dependiendo del tipo de monómero a sintetizar. Para la caracterización de los monómeros se tomaron espectros de Infrarrojo de transformada de Fourier (IR), termogramas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopía de resonancia Magnética Nuclear (RMN).

3.3.1. Síntesis de 3,3-bis(p-hidroxifenil)oxoindol

En la figura 18 se observa la ruta de síntesis del 3,3-bis(p-hidroxifenil)oxoindol, que por comodidad llamaremos M1.

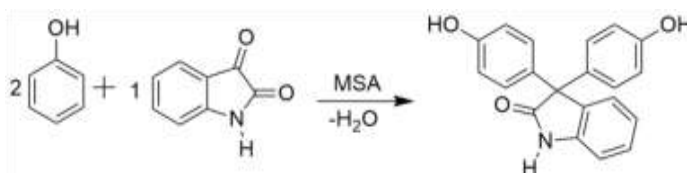


Figura 18. Ruta de síntesis del 3,3-bis(p-hidroxifenil)oxoindol.

En un matraz de bola de 100 ml con agitación magnética, se adicionaron 5.3501g (0.0568 mol) de fenol, 3.9050g (0.0266mol) de isatina, 31.8 ml de diclorometano y por último con una adición gota a gota 10.6 ml de MSA, se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 3 hrs. con 10 min; se observa la formación de 2 fases líquidas; para terminar la mezcla de reacción se vierte sobre hielo, se forma un sólido, se deja reposar 10 hrs. Posteriormente se lava con agua mediante filtración. Se obtuvo 8.1164 g de producto que equivale a un 96% de rendimiento.

El método de purificación del monómero es por cristalización con una mezcla de etanol/agua (40:60) usando carbón activado, obteniéndose un sólido color blanco; el rendimiento de la cristalización es de 78.96% (Se pesaron 2.9994 g y se obtuvieron 2.3682 g después de la cristalización).

3.3.2. Síntesis de 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metilindol-2-ona

En la figura 19 se observa la ruta de síntesis del 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metilindol-2-ona, y al cual nombraremos bisfenol M2.

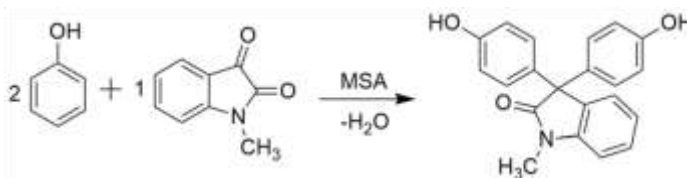


Figura 19. Ruta de síntesis del 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metilindol-2-ona.

En un matraz de bola de 100 ml con agitación magnética, se adicionaron 7.8089g (0.08298 mol) de fenol, 4.9993g (0.03105mol) de metilisatina, 36.0 ml de diclorometano, por último, se adiciono gota a gota 12.2 ml MSA; La reacción se

mantiene en agitación a temperatura ambiente por 4 hrs., se observa la formación de 2 fases líquidas. Al término de la reacción se vierte sobre hielo formándose un sólido color blanco, se deja reposar 10 hrs. Posteriormente se lava con agua mediante filtración. Se obtuvo 10.7570 g de producto (sólido color blanco) el cual equivale a un 94.79 % de rendimiento.

El método de purificación del monómero es por cristalización con una mezcla de etanol/agua (70:30), se obtuvo un sólido color blanco; el rendimiento de la cristalización es de 93.97 % (Se pesaron 11.4104 g y se obtuvieron 10.4104 g después de la cristalización).

3.3.3. Síntesis de 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diyl)difenol

En la figura 20 se observa la ruta de síntesis del 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diyl)difenol, al cual llamaremos bisfenol M3.

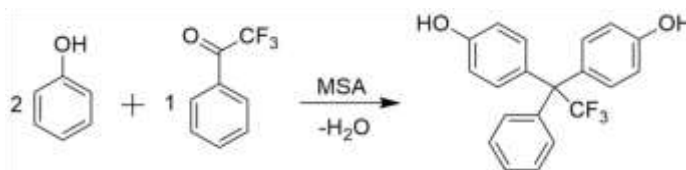


Figura 20. Ruta de síntesis del 4,4'-(2,2,2-trifluoro-1-feniletano-1,1-diyl)difenol.

En un matraz de bola con agitación magnética, se adicionaron 7.5828 g de fenol (8×10^{-2} mol) y 6.964 g de 2,2,2,-trifluoroacetofenona (4×10^{-2} mol), 15 ml diclorometano a 10 °C, bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 5 min de agitación se agregó 15 ml de MSA (22.2 g) gota a gota. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en agitación mecánica a temperatura ambiente durante 6 hrs. El precipitado formado (sólido blanco) fue colectado por filtración y se purificó lavándose con agua destilada y recristalización en etanol. Se obtuvo el producto deseado como un sólido blanco con rendimiento de 95% (13.76g).

3.3.4. Síntesis de 2,2,-bis(4-hidroxifenil)acenaftilen-1(2H)-ona

En la figura 21 se muestra el método de síntesis del 2,2,-bis(4-hidroxifenil)acenaftilen-1(2H)-ona, al que llamaremos bisfenol M4.

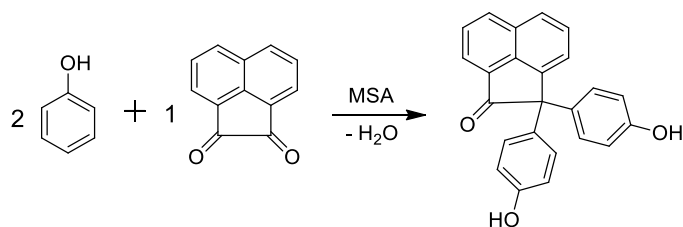


Figura 21. Ruta de síntesis de 2,2,-bis(4-hidroxifenil)acenaftilen-1(2H)-ona.

En un matraz de bola de 10 ml se adiciono 0.5194 g de fenol (5.2×10^{-3} mol), 0.4505 g de 1,2-acenaftenediona (2.5×10^{-3} mol), 3.0 ml de diclorometano, por último con una adición gota a gota de 1.0 ml de MSA; la reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 23 hrs., en este lapso de tiempo se observa sólido suspendido en la mezcla de reacción. Al término de la reacción se vierte sobre hielo obteniéndose un sólido el cual se deja reposar 10 hrs.; posteriormente se lava con agua mediante filtración. Se obtuvo 0.8776 g de producto que equivale a un 100% de rendimiento

El método de purificación del monómero es por cristalización con una mezcla de metanol/agua (75:25) usando carbón activado, se obtuvo un sólido color amarillo claro; el rendimiento de la cristalización es de 89.97 % (Se pesaron 1.514 g y se obtuvieron 1.3621 g después de la cristalización).

3.4. Síntesis y caracterización de los polímeros

En la síntesis de los polímeros se ocuparon matraces Erlenmeyer de 5 o 10ml, como disolvente se usó diclorometano, en la mayoría de los casos se utilizó el ácido trifluorometanosulfónico como catalizador, el catalizador siempre se agregó al último. Para terminar las reacciones de polimerización se vertía la mezcla de reacción sobre un vaso de precipitados que contenía agua o metanol.

Para la caracterización de los polímeros se tomaron espectros de Infrarrojo de transformada de Fourier (IR), Análisis termogravimétrico (TGA) y Espectroscopía de resonancia Magnética Nuclear (RMN), además a cada polímero se le determino la η_{inh}

3.4.1. Policondensación de fenol con isatina

La síntesis del polímero se realizó por 2 rutas, mencionadas a continuación:

Ruta 1 (one pot)

Se colocaron en un matraz 0.2353 g de fenol (2.5×10^{-3} mol), 0.5524 g de isatina (3.76×10^{-3} mol), 2 ml de diclorometano y por último 3 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 26 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1) y se deja reposar alrededor de 10 hrs.; posteriormente el producto obtenido se lava con metanol y se deja secar al aire por lo menos un día, para realizar las pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.4170 g (74.75 %) fibras pequeñas blancas.

Ruta 2

Se colocaron en un matraz 0.2334 g de fenol (2.5×10^{-3} mol), 0.1835 g (1.25×10^{-3} mol), 2.5 ml de diclorometano, 2.5 ml de MSA, la reacción procede con agitación a temperatura ambiente y después de 2 hrs. de reacción se le adiciona 2.2 ml de TFSA; el tiempo de reacción total es de 3 días. Se obtuvieron 0.5035 g (91.00 %) fibras pequeñas blancas.

3.4.2. Policondensación de fenol con metilisatina

Se colocaron en un matraz 0.2635 g de fenol (2.8×10^{-3} mol), 0.6762 g de metilisatina (4.2×10^{-3} mol) y 4 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 3 días, después de los cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.6273 g (94.50 %) fibras pequeñas blancas.

3.4.3. Policondensación de m-cresol con isatina

Se colocaron en un matraz 0.3 ml de m-cresol (2.9×10^{-3} mol), 0.5490 g de isatina (3.7×10^{-3} mol), 4 ml de diclorometano y al último 1 ml de TFSA. La reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 1:40 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.5502 g (81.21 %) sólido gris.

3.4.4. Policondensación de m-cresol con metilisatina

Se colocaron en un matraz 0.3 ml de m-cresol (2.9×10^{-3} mol), 0.6497 g de metilisatina (4.0×10^{-3} mol), 3 ml de diclorometano y al último 2 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 3 días, después de las

cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.7175 g (99.99 %) sólido café claro.

3.4.5. Policondensación de m-cresol con 2,2,2-trifluoroacetona

Se colocaron en un matraz 0.3 ml de m-cresol (2.9×10^{-3} mol), 0.4868 g de 2,2,2-trifluoroacetona (4.3×10^{-3} mol), 0.5 ml de diclorometano y al último 3.2 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 3 días, después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene agua. El producto obtenido se lava con agua, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.5263 g (99.99 %) sólido amarillo claro.

3.4.6. Policondensación de o-clorofenol con isatina

Se colocaron en un matraz 0.25 ml de o-clorofenol (2.4×10^{-3} mol), 0.5532 g de isatina (3.8×10^{-3} mol), 3 ml de diclorometano y al final 2 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 4 días, después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene agua. El producto obtenido se lava con agua, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.6309 g (99.99 %) sólido color crema.

3.4.7. Policondensación de bisfenol M1 con isatina

Se colocaron en un matraz 0.4763 g de bisfenol M1 (1.5×10^{-3} mol), 0.3313 g de isatina (2.2×10^{-3} mol), 1ml de diclorometano y 2 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 4:30 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.5361 g (80.03 %) fibras pequeñas blancas.

3.4.8. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetofenona

Se colocaron en un matraz 0.4749 g de bisfenol I (1.5×10^{-3} mol), 0.3 ml de 2,2,2-trifluoroacetofenona (2.1×10^{-3} mol), 0.5 ml de diclorometano y 2.2 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 28 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene agua. El producto obtenido se lava con agua, posteriormente se deja secar al aire y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.4100 g (57.83 %) sólido color crema.

3.4.9. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetona

Se colocaron en un matraz 0.4752 g de bisfenol I (1.5×10^{-3} mol), 0.3141 g de 2,2,2-trifluoroacetona (2.8×10^{-3} mol), 0.5 ml de diclorometano y 2.5 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 25 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene agua. El producto obtenido se lava con agua, posteriormente se deja secar y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.6159 g (90.99 %) fibras pequeñas blancas.

3.4.10. Policondensación de bisfenol M2 con metilisatina

Se colocaron en un matraz 0.6888 g de bisfenol MI (2.1×10^{-3} mol), 0.5023 g de metilisatina (3.1×10^{-3} mol) y 4ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 26 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.9306 g (94.35 %) fibras pequeñas blancas.

3.4.11. Policondensación de bisfenol M3 con metilisatina

Se colocaron en un matraz 0.2990 g (8.7×10^{-4} mol), 0.1954 g de metilisatina (1.2×10^{-3} mol), 1.7 ml de diclorometano y 0.3 ml de TFSA; la reacción procede con agitación a temperatura ambiente por 2:40 hrs., después de las cuales la mezcla de reacción se vierte sobre un recipiente que contiene mezcla etanol / agua (1:1). El producto obtenido se lava con metanol, posteriormente se deja secar y se le realizan pruebas de caracterización. Se obtuvieron 0.3748 g (87.78 %) fibras pequeñas blancas.

4. Resultados y discusión

4.1. Bisfenoles

Los bisfenoles fueron sintetizados mediante reacciones de hidroxialquilación, en donde se obtiene como subproducto agua. Esto justifica la formación de 2 fases, en las mezclas de reacción de los monómeros (descrito en la sección de desarrollo experimental), en donde la fase superior es agua y la inferior contiene el diclorometano, que es más denso que el agua, se supone que la fase inferior también contiene al bisfenol, ya que en las condiciones de reacción el bisfenol no puede estar protonado, por lo que no será soluble en la fase acuosa (es el caso de los bisfenols M1 y M2); en el caso de los bisfenoles M3 y M4, al no ser solubles en diclorometano, el bisfenol se precipita (se observa solido en el medio de reacción).

4.1.1. Bisfenol M1

En la figura 22 se muestra la ruta de síntesis del bisfenol M1.

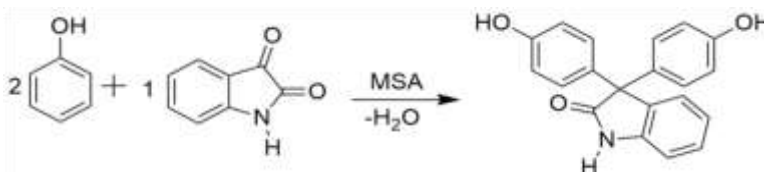


Figura 22. Ruta de síntesis del bisfenol M1.

En la síntesis cuando se adicionó el superácido, la mezcla de reacción adquirió una coloración más oscura (de rojo a rojo oscuro), la coloración se debe a la formación de especies catiónicas en el medio. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente y después del tiempo de 3 hrs. con 10 min., se observa la formación de 2 fases líquidas, la superior es incolora y la inferior presenta una ligera tonalidad naranja; la fase superior corresponde al agua, producida como subproducto de la reacción; y la fase inferior contiene al monómero y una pequeña cantidad de reactivo que no reacciono, así como al disolvente. Para terminar, la reacción se vierte sobre hielo, formándose un sólido con ligera tonalidad amarilla, el hecho de que el sólido precipite hace más fácil su purificación, en este caso es por recristalización con carbón activado.

Para este monómero, se estudió el efecto del exceso de fenol en la síntesis del bisfenol M1, para lo cual la concentración de isatina se mantuvo constante (0.62 M), al igual que el volumen total de reacción (42.4 ml), el volumen de MSA empleado y el tiempo de reacción (3 hrs.). En la tabla 1 se presentan las condiciones experimentales empleadas.

Tabla 1. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de M1.

Clave	Exceso de fenol	Bisfenol M1 (g)	Rendimiento
PLG-14	0.03 %	7.1757	85.00 %
PLG-16	7.00 %	8.1164	96.00 %

Se observa que cuando se usa un exceso del 7 % de fenol el rendimiento de reacción se incrementa. En la figura 23 se muestra el espectro FT-IR correspondiente al bisfenol M1 sintetizado.

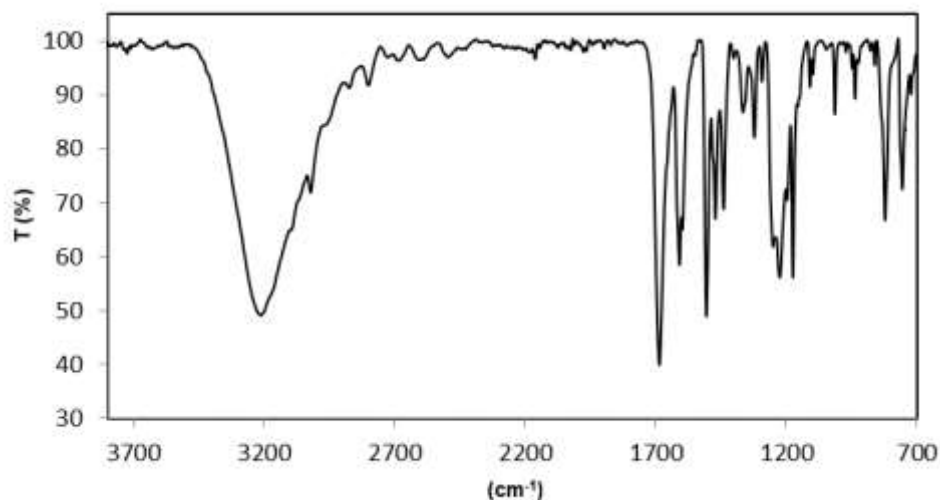


Figura 23. FT-IR del bisfenol M1.

En la figura 23 se observa el espectro de FT-IR, el cual presenta señales bien definidas; se observa la señal del grupo hidroxilo a 3200 cm^{-1} , la del grupo carbonilo (señal intensa en 1680 cm^{-1}); las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1672 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} y 1471 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 819 cm^{-1} y 753 cm^{-1} . Todas estas bandas corresponden a los grupos funcionales presentes en la estructura del bisfenol M1.

En las figuras 24 y 25 se observan los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono, con sus respectivas asignaciones; el disolvente deuterado usado fue acetona- d_6 .

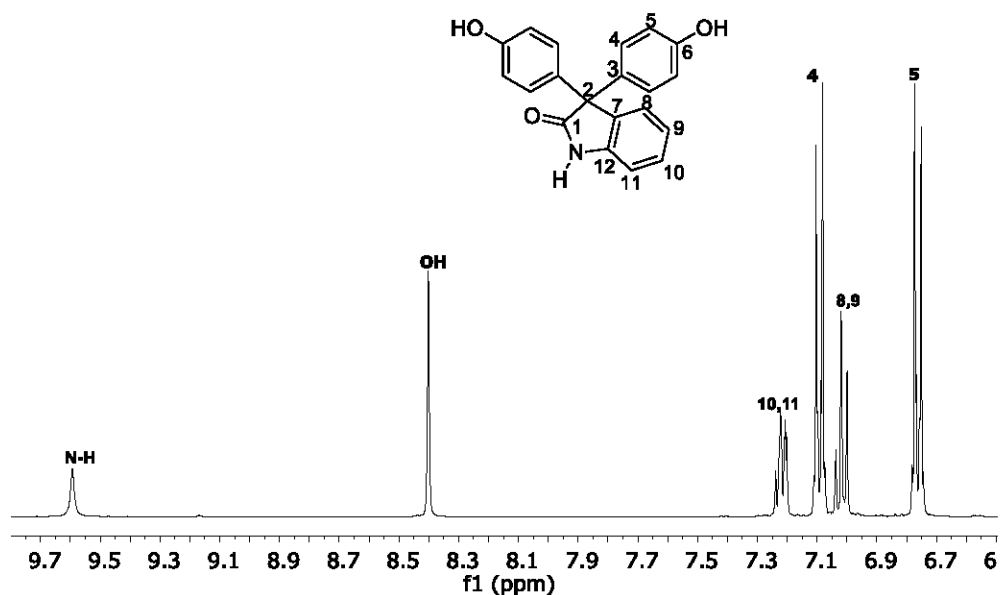


Figura 24. Espectro de RMN de ¹H del bisfenol M1(400 MHz, acetona-d₆)

En la figura 24 se aprecia el espectro de ¹H, en donde se aprecian las señales bien definidas correspondientes a los protones aromáticos en la región de 6.7 ppm-7.3 ppm, en 8.4 ppm encontramos la señal correspondiente al grupo hidroxilo del bisfenol y en 9.6 ppm está presente la señal del protón de la isatina.

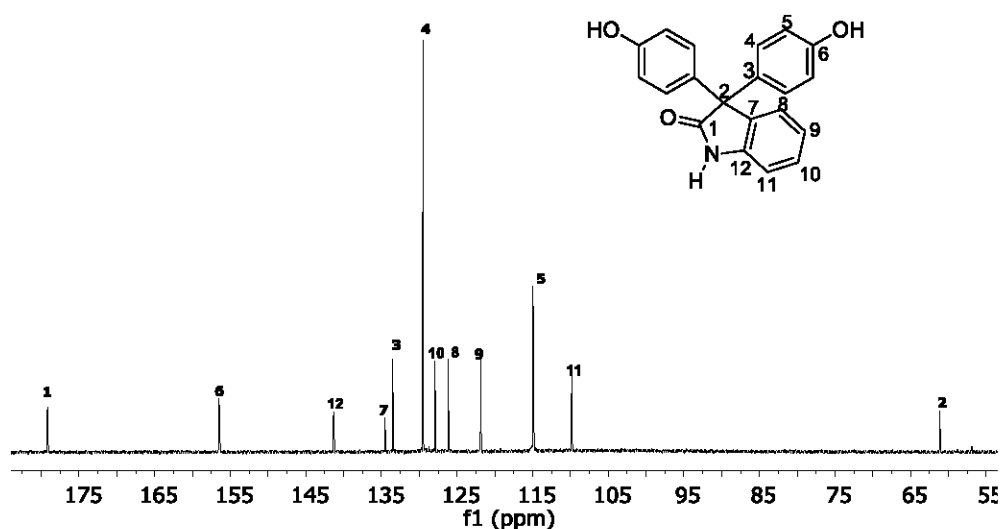


Figura 25. Espectro de ¹³C del bisfenol M1 (100 MHz, acetona-d₆)

En la figura 25 se aprecia el espectro de ^{13}C , se observan todas las señales correspondientes a los carbonos de la estructura propuesta, la señal del grupo carbonilo está en 179.17 ppm; la del carbono aromático unido al grupo hidroxilo (6), en 156.46 ppm; los demás carbonos aromáticos se encuentran en la región de 142 ppm- 110 ppm; la única señal de carbono alifático que se tiene (2) se encuentra en 61.14 ppm.

Por medio del análisis del espectro de IR (figura 23), de los espectros de RMN de protón y de carbono (figura 24) y debido a que las señales asignadas corresponden con la estructura del monómero propuesto, se infiere que se tiene la estructura presente en la figura 22.

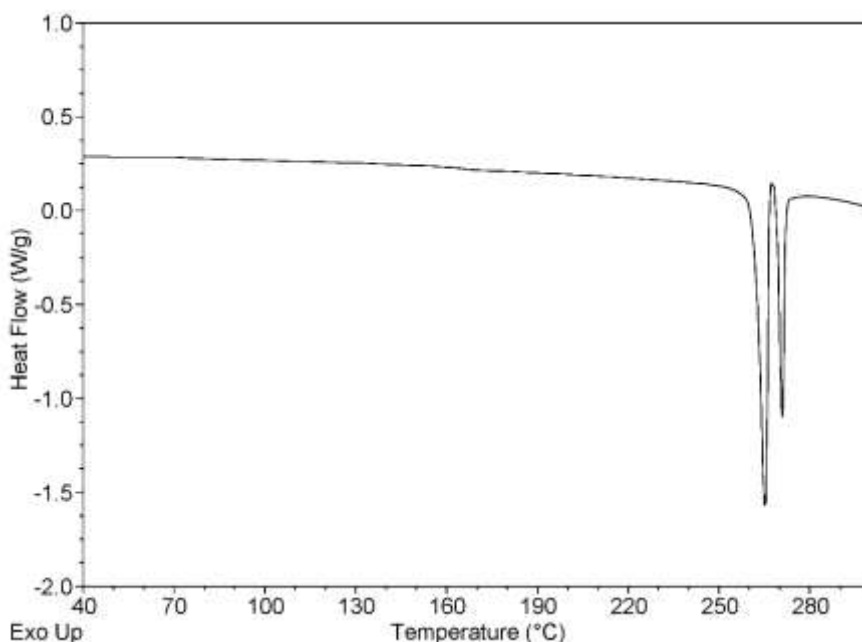


Figura 26. DSC del bisfenol M1.

En la figura 26 se muestra el DSC obtenido experimentalmente del bisfenol M1. En el estudio térmico de la figura 26 es posible observar dos endotermas, uno de los casos más comunes al obtener más de 1 pico en DSC, es la existencia de alguna impureza, pero como se observó en los espectros de RMN, no se observa la presencia de impurezas; debido a esto se afirma que efectivamente se tienen 2 puntos de fusión, correspondientes a estructuras cristalinas diferentes. El punto de fusión de la primera estructura cristalina: 265.17 °C; punto de fusión de la segunda estructura cristalina: 270.92 °C.

Es relevante mencionar que este monómero tiene importancia industrial como reactivo en la elaboración de fármacos, debido a esto existen otros métodos de

síntesis, en el artículo de Song²⁶ lo sintetizan por 3 métodos a partir de fenol e isatina, los cuales se mencionan en la tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores empleados.

Catalizador	Rendimiento %
CF ₃ COOH	70
AcOH/AlCl ₃ (2 equivalentes)	84
AcOH/H ₂ SO ₄ (2 equivalentes)	86

Todos los métodos que ellos emplearon requieren un calentamiento de 80-90 °C, el tiempo de reacción en todos los casos fue de 2 hrs. Con nuestra metodología de síntesis el tiempo de reacción se incrementa en 1hr con 10 min más, pero se obtiene un mayor rendimiento y no se requiere calentamiento ya que procede a temperatura ambiente.

4.1.2. Bisfenol M2

En la figura 27 se muestra la ruta de síntesis del bisfenol M2.

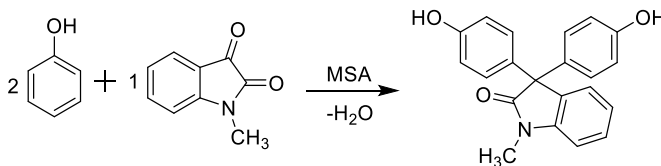


Figura 27. Ruta de síntesis del bisfenol M2

Esta síntesis es muy parecida a la de M1 y tanto la síntesis como lo observable durante esta es muy parecido, y como la diferencia consiste en solo un grupo metilo unido a la isatina, por esto se tomaron las condiciones óptimas del estudio con M1 y se dejó reaccionar por 1 hora más. De la misma manera que en M1, con la adición del ácido la mezcla de reacción adquiere una coloración de rojo vino a rojo más oscuro, después del tiempo de reacción se forman 2 fases una acuosa superior que contiene agua y la fase inferior que contiene disolvente, producto y reactivo que no reacciono, al término de la reacción en hielo se obtiene un sólido blanco, el cual se purifica de manera análoga de M1.

En la figura 28 se muestra el espectro FT-IR correspondiente al bisfenol M2 sintetizado, con el cual se puede determinar los grupos funcionales presentes en la molécula.

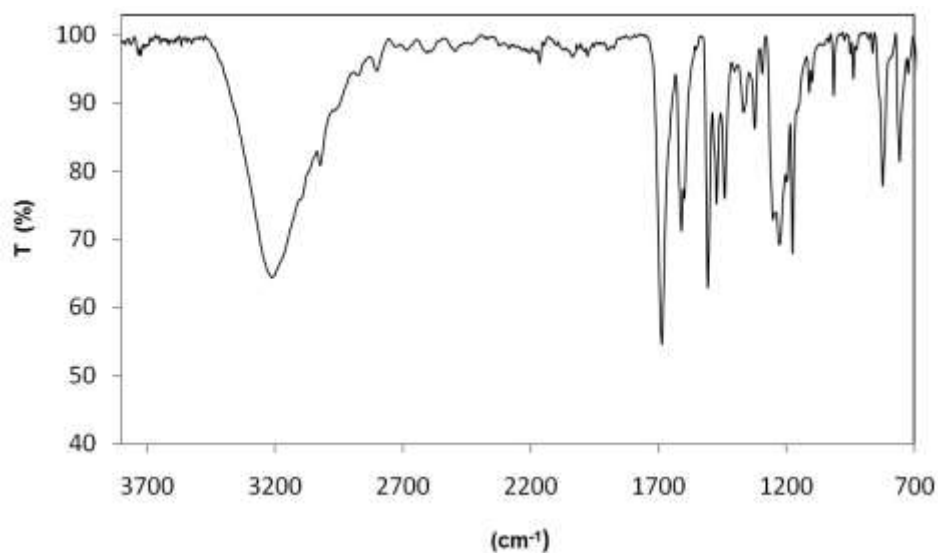


Figura 28. FT-IR del bisfenol M2.

En la figura 28 se muestra el espectro FT-IR, en el cual se pueden distinguir todas las señales de interés; se observan las bandas de absorción en el infrarrojo, del grupo hidroxilo (señal en 3096 cm^{-1}), el grupo alifático (señal 3330 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal intensa en 1664 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1605 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} y 1466 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 819 cm^{-1} y 753 cm^{-1} . Todas estas bandas corresponden a los grupos funcionales presentes en la estructura del bisfenol M2.

En la figura 29 se muestra el DSC experimental del bisfenol M2.

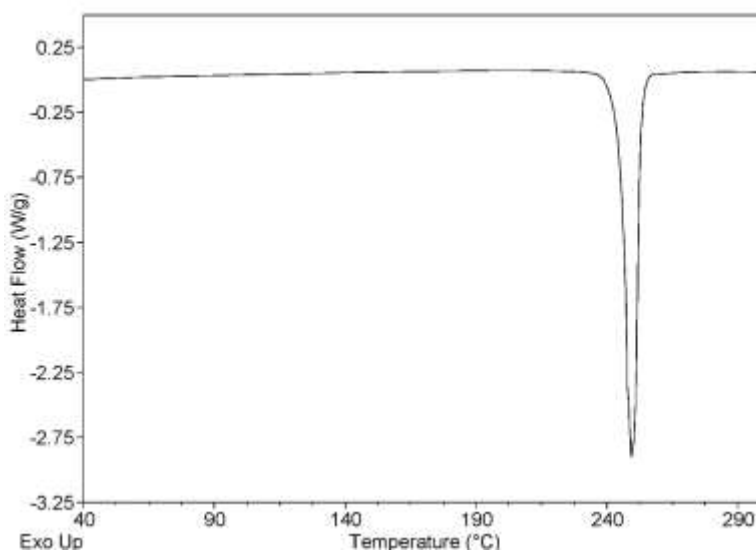


Figura 29. DSC del bisfenol M2.

En el análisis térmico mostrado en la figura 29 se observa un solo pico angosto, la presencia de una sola señal, es evidencia de la pureza del material y representa el punto de fusión del bisfenol M2 y el valor es: 249.41 °C.

En las figuras 30 y 31 se muestran los espectros de RMN de ^1H y DEPT-Q; como disolvente deuterado se utilizó dimetilformamida-d7.

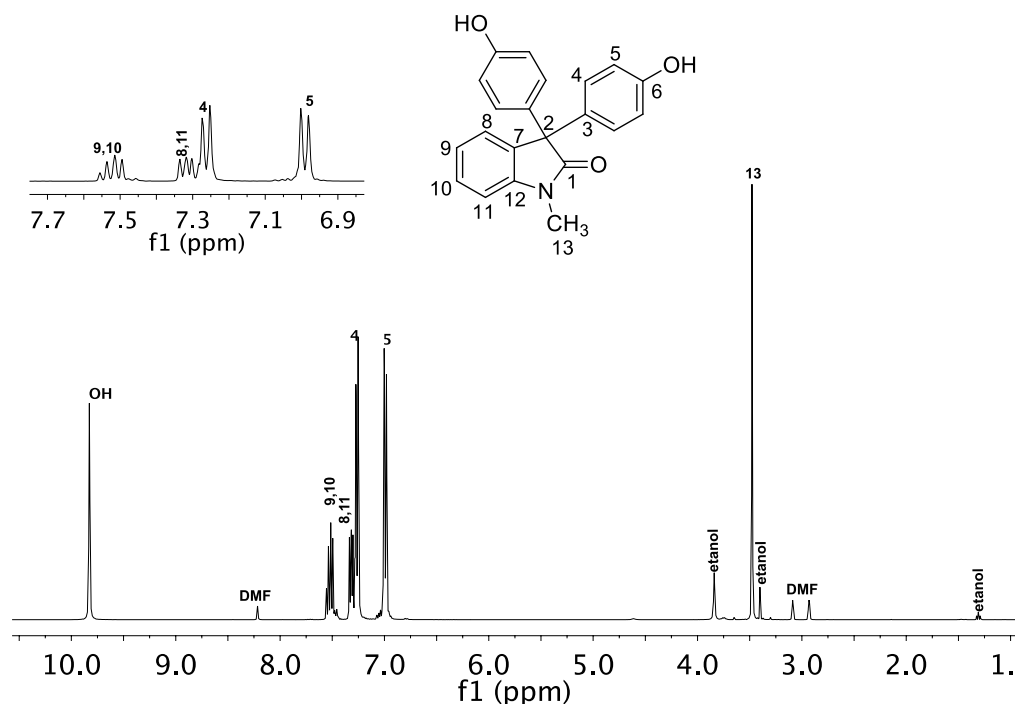


Figura 30. Espectro de ^1H del bisfenol M2 (400 MHz, DMF-d7)

En la figura 30 se aprecia el espectro de ^1H , el cual presenta las señales de los protones bien definidas y con la multiplicidad esperada. Se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos en la región de 6.9 ppm- 7.6 ppm, en 9.82 ppm encontramos la señal correspondiente al grupo hidroxilo del bisfenol, la señal de los protones del grupo metilo se encuentran en 3.48 ppm. Las otras señales corresponden a la poca proporción de DMF no protonada presente en el disolvente deuterado, las señales de etanol presentes en el espectro corresponden al disolvente residual en el proceso de la recristalización.

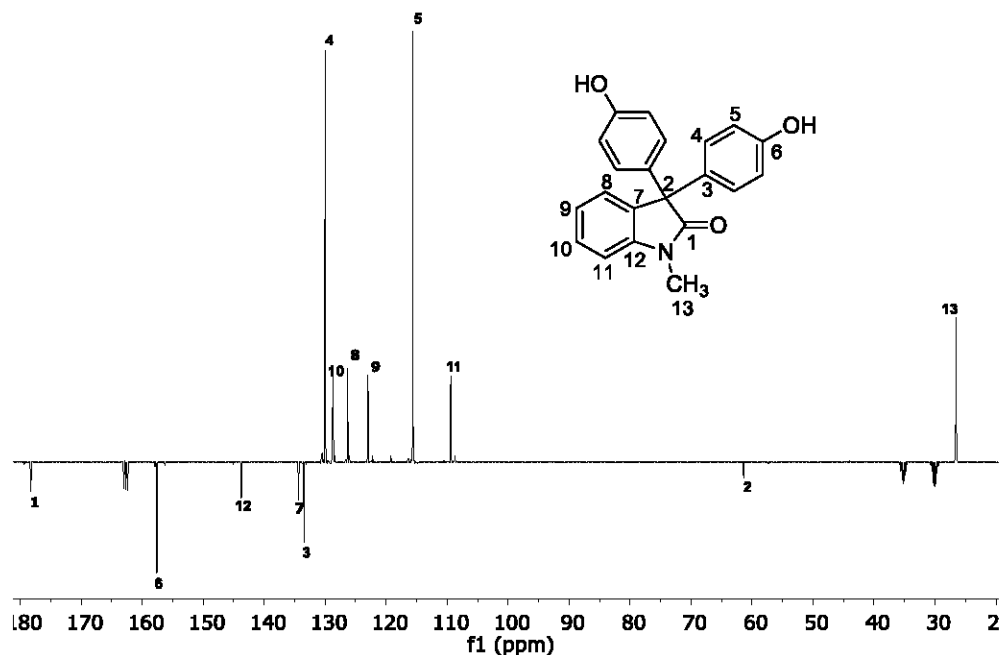


Figura 31. Espectro DEPT-Q del bisfenol M2 (100 MHz, DMF-d7)

En la figura 31 se aprecia el espectro de DEPT-Q, en donde todas las señales son finas; en este espectro las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios y a los CH₂, se observan debajo de la línea base del espectro; y en la parte superior se observan los correspondientes a CH y CH₃. En el espectro se observa la señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo en 178.21 ppm; la del carbono aromático unido al grupo hidroxilo (6), en 157.47 ppm; los demás carbonos aromáticos se encuentran en la región de 142 ppm- 109 ppm; la señal del carbono cuaternario alifático (2) se encuentra en 61.37 ppm; la señal del carbono del metilo (13) se encuentra en 26.5 ppm.

Mediante los análisis de IR (figura 28) y de RMN de protón y de DEPT-Q (figuras 30 y 31) y debido a que las señales asignadas corresponden con la estructura del monómero propuesto, se infiere que se tiene la estructura mencionada en la figura 27.

4.1.3. Bisfenol M3

En la figura 32 se muestra la ruta de síntesis del bisfenol M3.

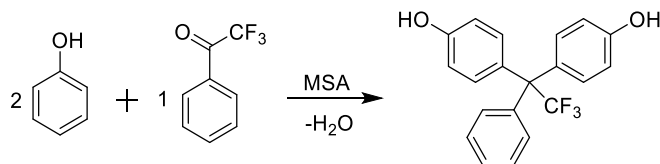


Figura 32. Ruta de síntesis del bisfenol M3.

En estas síntesis cuando se adiciona el MSA a la reacción esta adquiere una tonalidad café claro, después del tiempo de reacción se observa un sólido suspendido, esto es debido a que el monómero no es soluble en el diclorometano por eso precipita. El que sea insoluble presenta ventajas tecnológicas en su purificación.

En las síntesis realizadas se estudió el efecto del exceso de fenol, la cantidad de MSA empleado y la concentración de partida de los monómeros (tabla 3).

Tabla 3. Condiciones de reacción empleadas.

Clave	[C.C.]	[MSA]/[C.C.]	Exceso de fenol (%)	Tiempo	Rendimiento (%)
PLG-29	0.51	7.2	14.36	22 hrs	97.53
PRM-1	1.1	5.8	1.02	6 hrs	95.00

Como se observa en la tabla 3, lo que más afecta la rapidez de la reacción es la concentración inicial de los monómeros, reduciendo el tiempo de reacción a menos de un tercio; el exceso de fenol no representa una mejora apreciable.

En la figura 33 se muestra el espectro FT-IR correspondiente al bisfenol M3 sintetizado, con el cual se puede determinar los grupos funcionales presentes en la molécula.

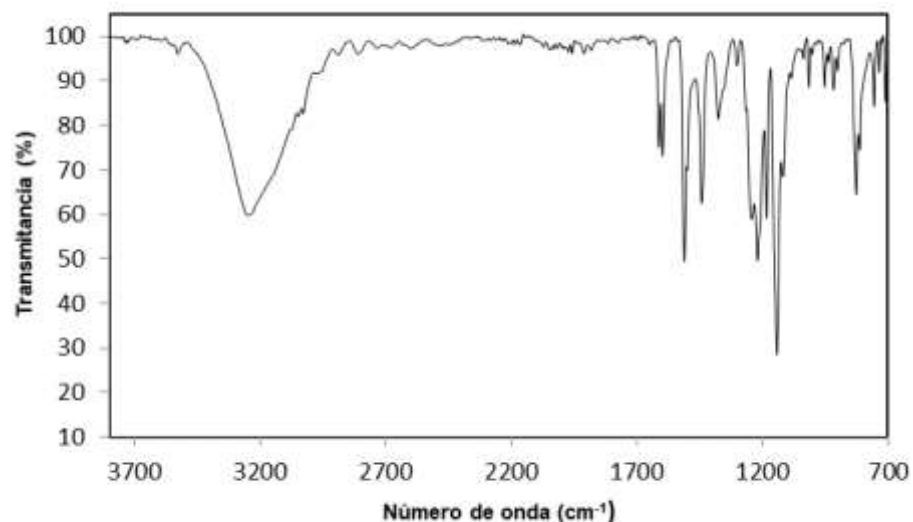


Figura 33. FT-IR del bisfenol M3.

La figura 33 que muestra el espectro de FT-IR, presenta señales finas y bien definidas; se observan las bandas de absorción en el infrarrojo, del grupo hidroxilo (señal 3234 cm^{-1}), el grupo trifluorometilo (señal 1116 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1594 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} y 1438 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 828 cm^{-1} y 755 cm^{-1} . Todas estas bandas corresponden a los grupos funcionales presentes en la estructura del bisfenol M3.

En la figura 34 se muestra el DSC experimental del bisfenol M3.

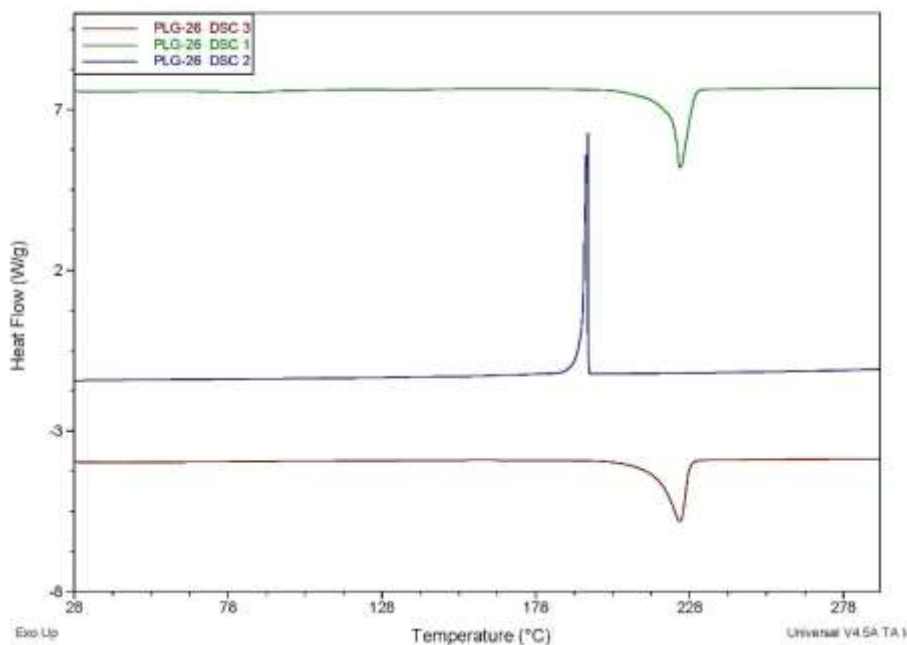


Figura 34. DSC del bisfenol M3.

La metodología empleada para obtener los DSC fue:

1. Calentamiento desde T_{amb} hasta 300 °C.
2. Enfriamiento de 300 °C hasta T_{amb} .
3. Calentamiento desde T_{amb} hasta 300 °C.

En el DSC mostrado en la figura 34; en el ciclo 2 se observa la señal del punto de cristalización muy fino e intenso en 194.24 °C, lo que indica que cristaliza casi todo a la misma temperatura. En los ciclos 1 y 3, los dos puntos de fusión son muy parecidos, y caen en el valor de 225 °C, probablemente la diferencia en el punto de cristalización con respecto al punto de fusión sea debido a la velocidad de calentamiento (10 °C/min.), relativamente alta y por ello el punto de fusión sufre un desplazamiento a mayor temperatura. En conclusión, al obtener tanto los puntos de fusión como el de cristalización, nos indica que el bisfenol M3 no se descompone a los 300 °C.

En las figuras 35, 36 y 37 se observan los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F del bisfenol M3 obtenido experimentalmente; el disolvente empleado fue dimetilsulfóxido- d_6 .

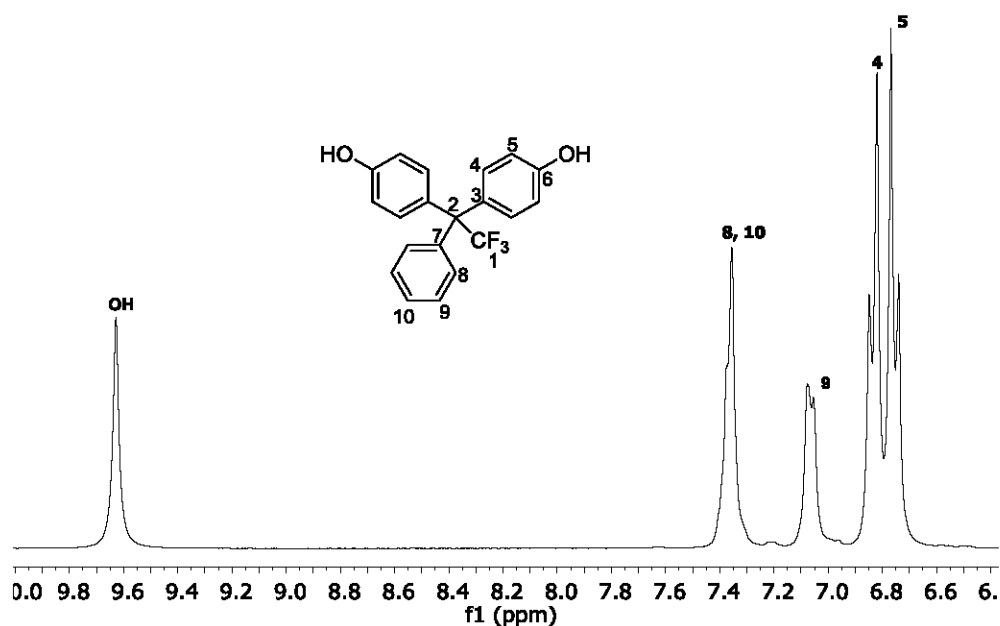


Figura 35. Espectro de ^1H del bisfenol M3 (400 MHz, DMSO-d₆)

En la figura 35 se muestra el espectro de ^1H , en donde se puede observar en la región de 6.7ppm-7.5ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos. En los 9.6 ppm se observa la señal correspondiente al grupo hidroxilo del bisfenol.

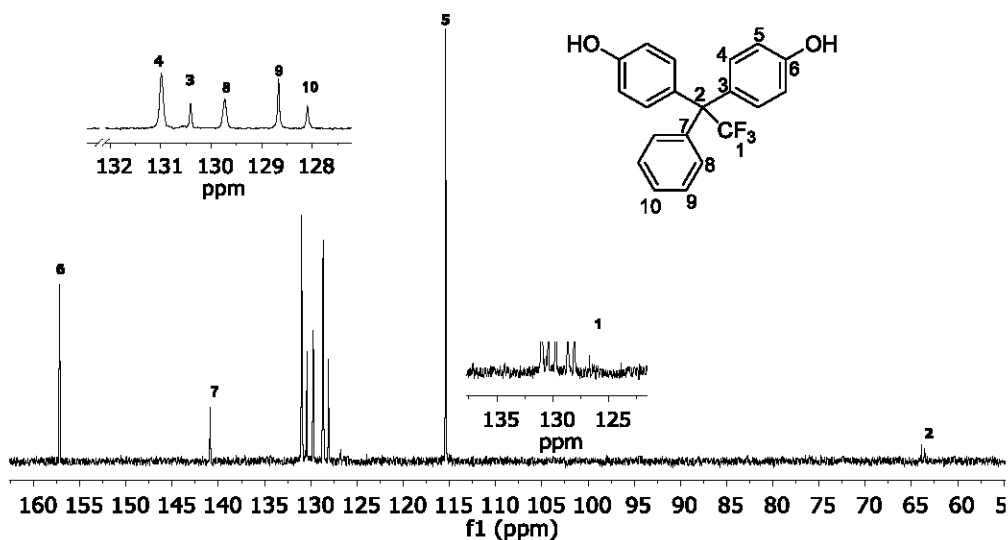


Figura 36. Espectro de ^{13}C del bisfenol M3 (100 MHz, DMSO-d₆)

En la figura 36 se aprecia el espectro de ^{13}C ; se observan las señales esperadas como la del carbono aromático unido al grupo hidroxilo (6), en 157.19 ppm; los

demás carbonos aromáticos se encuentran en la región de 141 ppm- 115 ppm; la señal correspondiente al trifluorometilo (1) se encuentra en 126.74 ppm; la señal del carbono cuaternario unido al grupo trifluorometilo (2) se encuentra en la región de los 64 ppm-63 ppm.

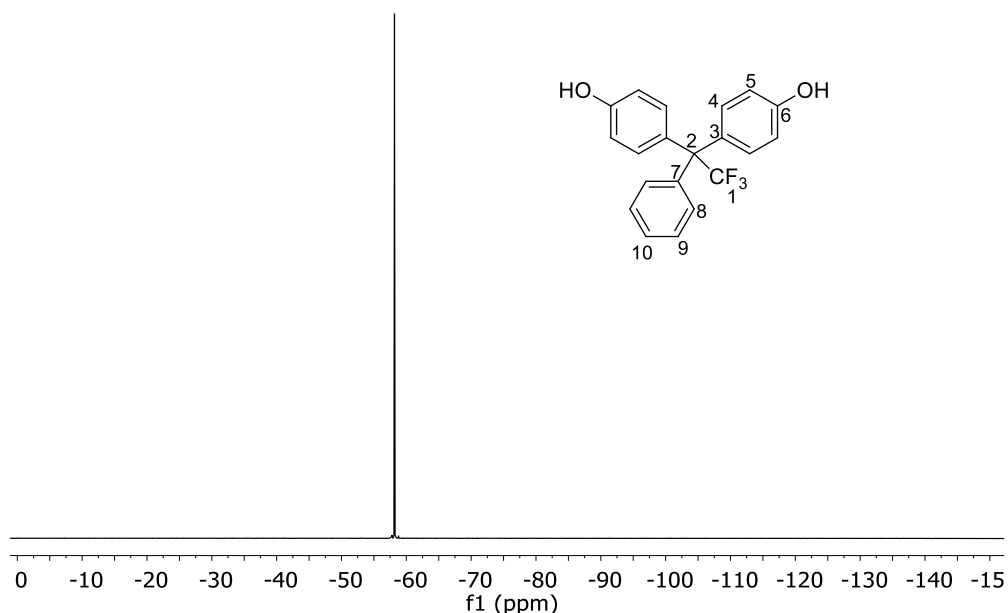


Figura 37. Espectro de ^{19}F del bisfenol M3 (376 MHz, DMSO-d_6)

En la figura 37 se observa el espectro de ^{19}F del bisfenol M3, en este solo se observa la presencia de una señal en -58.17 ppm y que corresponde a los átomos de flúor del grupo trifluorometano presente en la molécula, la cual es intensa y delgada.

Como en el espectro de IR, se observan todas las señales de los grupos funcionales presentes en la molécula, de igual manera todas las señales en los espectros de RMN coinciden con la estructura propuesta, se llega a la conclusión de que se tiene la estructura mostrada en la figura 32.

4.1.4. Bisfenol M4

En la figura 38 se muestra la ruta de síntesis del bisfenol M4.

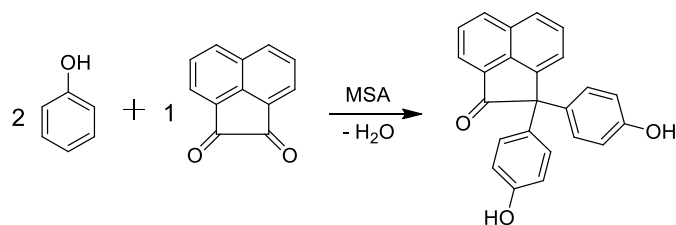


Figura 38. Ruta de síntesis del bisfenol M4.

En estas reacciones cuando se le agrega el catalizador, la mezcla de reacción adquiere un coloración rojiza, procedente de la formación de especies cationicas, después del tiempo de reacción se observa la formación de un sólido colora verde, que al verterlo sobre hielo adquiere una coloración azul, el posible cambio de color se debe a que la estructura en la mezcla de reacción interactuó con el catalizador o con su sal dándole el color verde, la purificación consiste en una recristalización con carbón activado, después de la cual se obtiene un sólido cristalino color crema.

La variable que se estudio fue: el efecto del exceso de los reactivos, para lo cual solo se varió la concentración del fenol reaccionante, la concentración de la acenafteñoquinona fue constante (0.62 M). Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de reacción empleadas

Clave	[MSA]/[C.C.]	Exceso (%)	Tiempo	Rendimiento (%)
PLG-131	5.2	14.23 C.C.	21 hrs	44.69
PLG-139	5.9	11.59 Fenol	21 hrs	100

Como se observa en la tabla 4, un exceso de fenol provoca un mayor rendimiento, que un exceso de compuesto carbonílico.

En la figura 39 se muestra el espectro FT-IR correspondiente al bisfenol M4 sintetizado, en el cual se observan las señales correspondientes a los grupos funcionales.

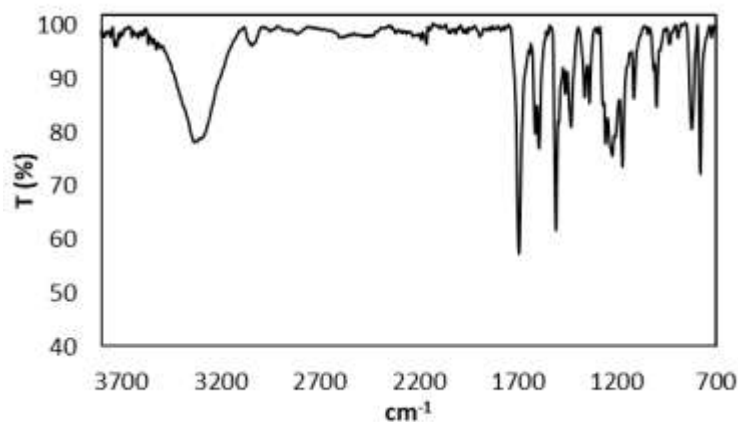


Figura 39. FT-IR del bisfenol M4.

En la figura 38 se muestra el espectro de FT-IR, en el cual presenta bandas finas y definidas; se observan las bandas de absorción en el infrarrojo, del grupo hidroxilo (señal 3293 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal 1691 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1589 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} y 1421 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 823 cm^{-1} y 782 cm^{-1} . Todas estas bandas corresponden a los grupos funcionales presentes en la estructura del bisfenol M4.

En la figura 40 se muestra el DSC experimental del bisfenol M4.

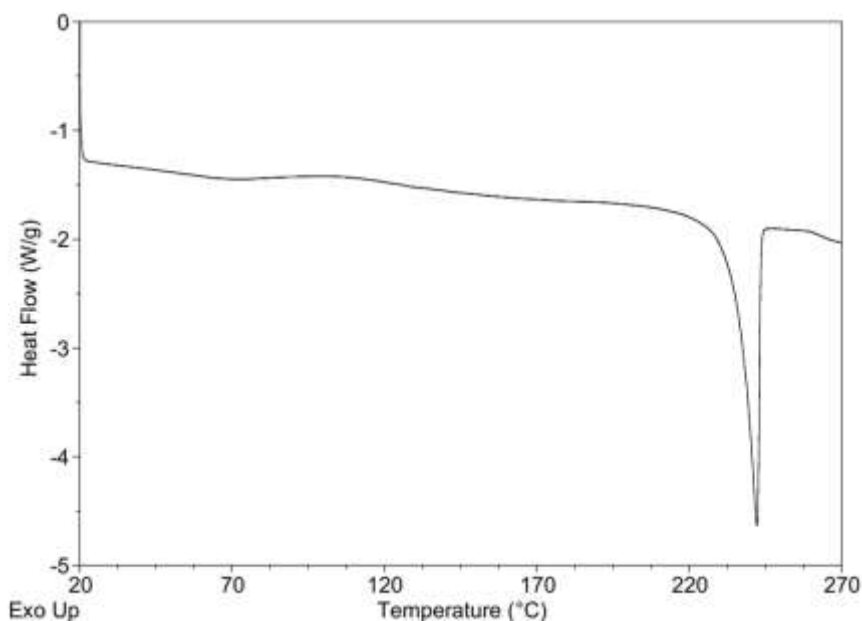


Figura 40. DSC del bisfenol M4.

En el termograma mostrado en la figura 40 se observa un solo pico endotérmico el cual no es muy fino, pero si es intenso; representa el punto de fusión del bisfenol M4 y su valor es: 242.36 °C.

En las figuras 41 y 42 se observan los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono, con sus respectivas asignaciones; el disolvente empleado fue acetona-d6.

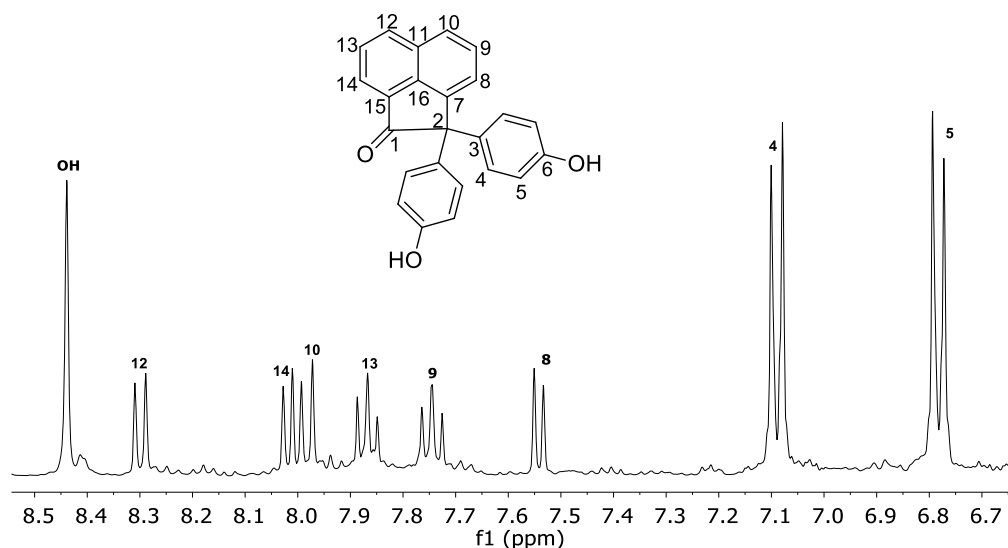


Figura 41. Espectro de ^1H del bisfenol M4 (400 MHz, acetona-d6).

En la figura 41 se observa el espectro de RMN de ^1H , las señales de interés están bien definidas y con la multiplicidad esperada, presenta un poco de ruido, debido a las impurezas presentes en la muestra. Se observa la señal del protón del fenol en 8.44 ppm, los protones aromáticos se encuentran en la región de 8.3 ppm-6.7 ppm.

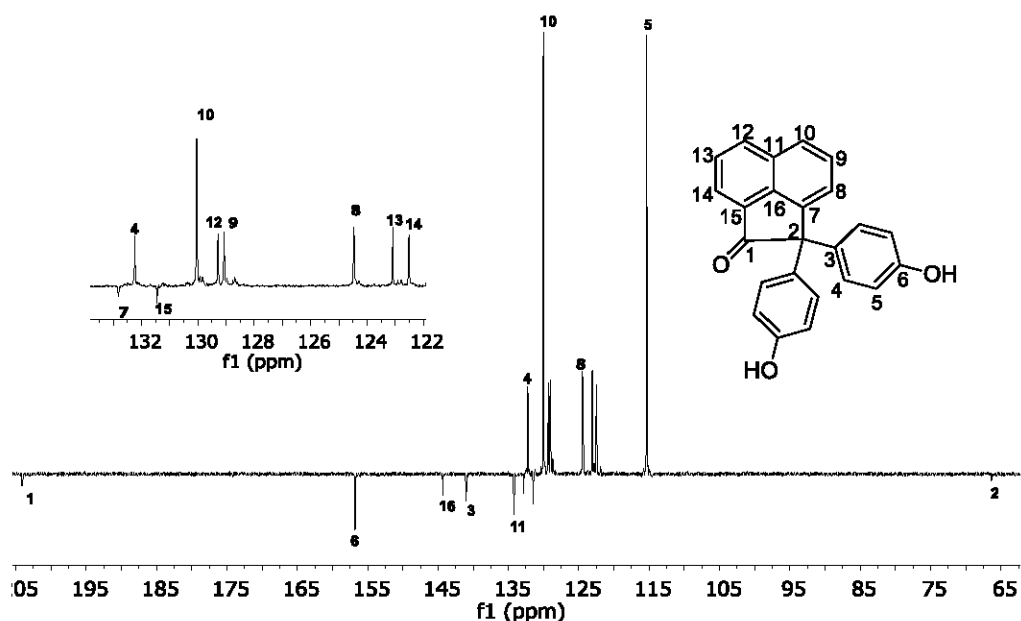


Figura 42. Espectro DEPT-Q del bisfenol M4 (100MHz, acetona-d6).

En la figura 42 se observa el espectro DEPT-Q, todas las señales son finas y no presentan traslape. En este espectro se observan los carbonos cuaternarios y CH₂ en la parte inferior de la línea base, en la parte superior se observan los CH y los CH₃ presentes en la molécula. La señal del carbonilo se encuentra en 204.08 ppm; el carbono aromático unido al grupo alcohol (6) está en 156.80 ppm; las señales de los carbonos aromáticos restantes se encuentran en la región de los 145 ppm-115 ppm.

Debido a que las señales esperadas se obtuvieron, tanto en IR como en RMN se confirma que se tiene la estructura mencionada en la figura 38.

Es relevante mencionar que la síntesis de este producto ya ha sido reportada en una patente,²⁷ en donde lo sintetizan en 2 pasos, en el primero usan como catalizador el ácido metanosulfónico, el tiempo de reacción es de 4 hrs. y con una temperatura de 75 °C, el producto obtenido es filtrado y purificado por cromatografía, el segundo paso consiste en tratar el producto obtenido en el primer paso con ácido trifluorosulfónico, con una temperatura constante de 75 °C por 7 hrs. En ambos pasos se utiliza el aditivo 1-dodecanotiol.

Nuestro método tiene la ventaja de proceder a temperatura ambiente, ser una metodología one-pot, la purificación consiste en una cristalización con carbón

activado, además se usa solo un catalizador, el ácido metanosulfónico y no se usan aditivos.

4.2. Polímeros.

4.2.1. Policondensación de fenol con isatina (P 1)

Ruta 1. Formación de polímeros P 1.1.

El esquema de síntesis de los polímeros P 1.3 se muestra en la figura 43.

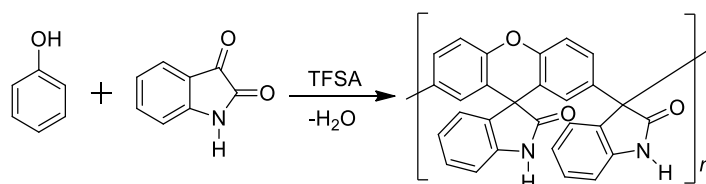


Figura 43. Esquema de síntesis de los polímeros P 1.1.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot), lo que significa que los reactivos se adicionan junto al catalizador, se espera un tiempo de reacción y se obtiene el polímero. Para determinar las condiciones óptimas para la polimerización se vario: la cantidad de isatina agregada, la cantidad de catalizador empleado, el tiempo de reacción. Para lo cual la concentración de fenol fue constante (0.5 M) al igual que el volumen de reacción. En la tabla 5 se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados. Donde C.C. es compuesto carbonílico.

Tabla 5. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 1.1.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-2	2	3	28.93 de C.C.	2 días	77.56	0.94
PLG-3	1	4	30.04 de C.C.	5 días	78.84	-
PLG-46	2	3	50.30 de C.C.	26 hrs.	74.75	0.77
PLG-141	2	3	25.00 de Fenol	6 días	67.56	0.38
PLG-145	2	3	0.50 de C.C.	3 días	88.25	0.43

Tomando en cuenta los datos de la tabla 5, la cantidad óptima de catalizador empleado es de 3 ml, ya que en el caso del polímero PLG-3 en el sistema de limpieza (reprecipitación del polímero), se encontraron porciones gelicas en el polímero; para disminuir el tiempo de reacción se procedió a variar el exceso de isatina, llegándose a disminuir en 26 hrs cuando se tiene un 50% de exceso del compuesto carbonílico. También se estudió el caso de tener un exceso de compuesto aromático (PLG-141) y se obtuvo un tiempo de reacción mayor, menor rendimiento y con menor peso molecular como se ve reflejado en la viscosidad inherente. PLG-145 representa la reacción casi estequiométrica (un ligero exceso de isatina), se obtuvo un tiempo de reacción intermedio, un mayor rendimiento y una viscosidad baja solo mayor que la obtenida con PLG-141.

La cantidad óptima TFSA es de 3 ml, un exceso de compuesto aromático hace que la reacción proceda más lentamente y promueva la formación de oligómeros, en su contraparte un exceso de compuesto carbonílico reduce el tiempo de reacción.

En la figura 44 se muestra un espectro de IR característico de los polímeros P.1.1.

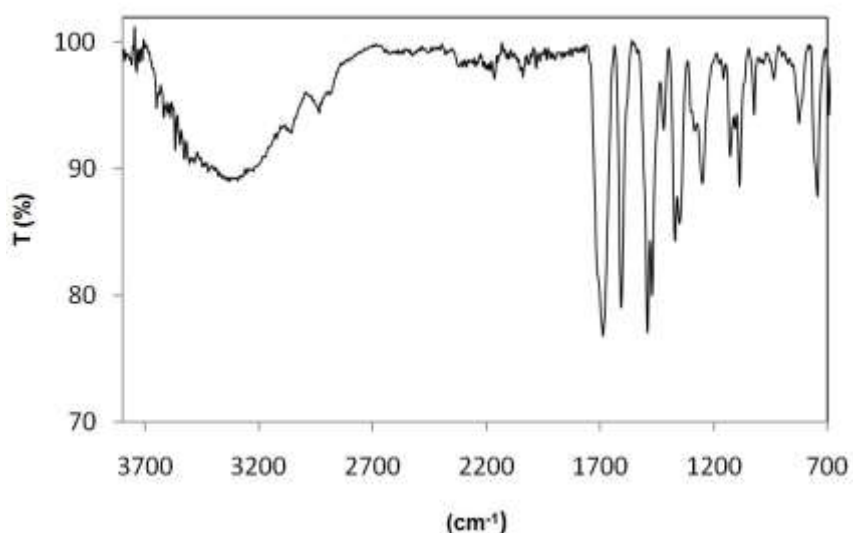


Figura 44. Espectro FT-IR de los polímeros P.1.1.

En la figura 44 se presenta el espectro de FT-IR, las señales están definidas, se observan las bandas de interés, como la señal del grupo hidroxilo (señal en 3276 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal intensa en 1679 cm^{-1}), la señal en 1603 cm^{-1} perteneciente al grupo amida, las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1605 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 934 cm^{-1} , 815 cm^{-1} y 735 cm^{-1} .

En las figuras 45, 46 y 47 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT-135. El disolvente deuterado empleado fue N,N-dimetilformamida-d7.

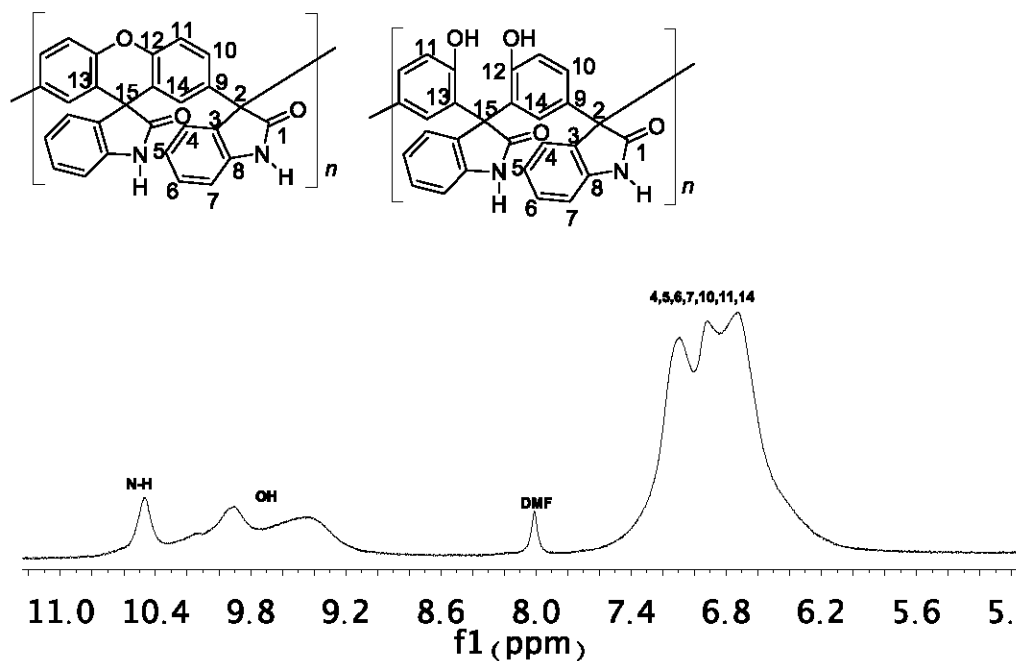


Figura 45. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMF-d7).

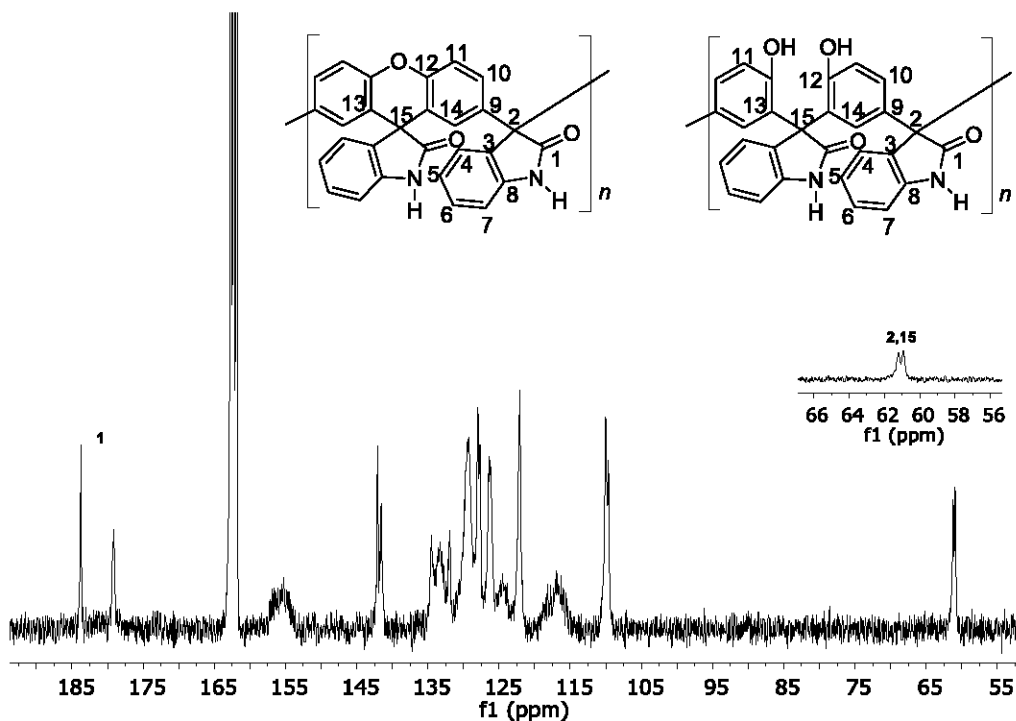


Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMF-d7).

En la figura 45 se muestra el espectro de RMN de ^1H , en donde las señales presentan traslape por eso se observan bandas muy anchas y no definidas en regiones de 6.2 ppm-7.5 ppm, se encuentran todas las señales correspondientes a

los protones aromáticos; en la región de los 9.2 ppm-10.5 ppm se encuentran las señales correspondientes de los hidrógenos unidos a oxígeno y a nitrógeno.

En la figura 46 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C , en el cual se observan las señales anchas; las señales correspondientes a los grupos carbonílicos (1) se encuentran en 183.74 ppm y en 173.13 ppm; en la región de los 156 ppm- 109 ppm se encuentran las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, en donde la señal ancha en 155 ppm pertenece a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno (12); las dos señales en 61.20 ppm y 60.93 ppm corresponden a los carbonos alifáticos 2 y 15.

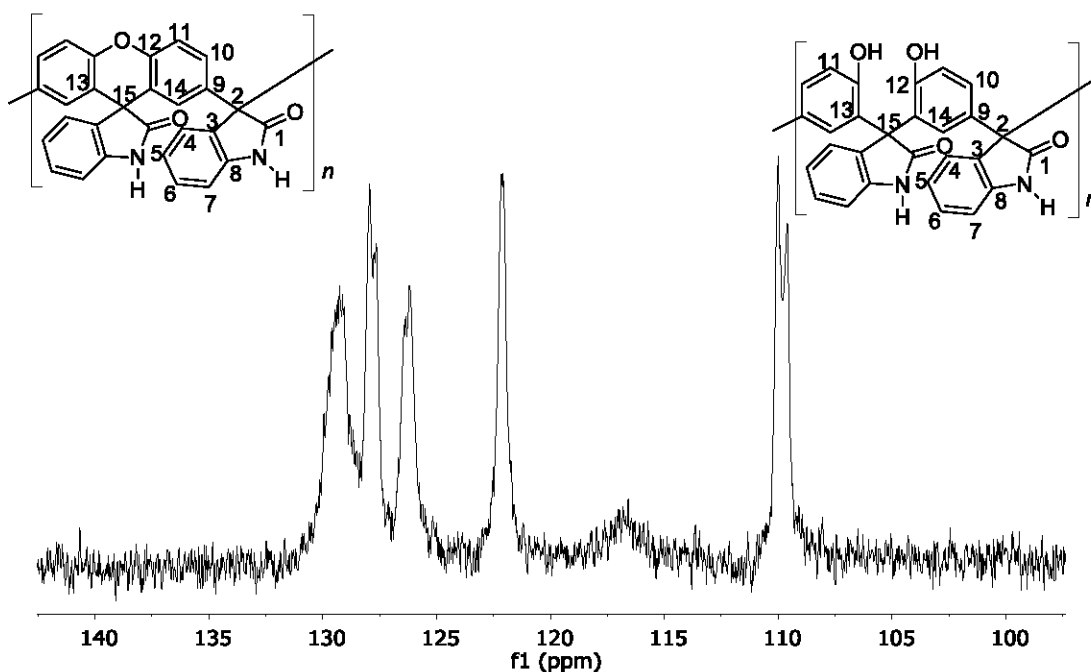


Figura 47. Espectro DEPT-135 (75 MHz, DMF-d7).

En la figura 47 se muestra el espectro de RMN DEPT-135, al igual que en carbono las señales presentes son anchas, es relevante apreciar que en este espectro en particular solo se alcanza a apreciar los CH y son las señales correspondientes a los carbonos 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 14.

El espectro de IR nos indica la presencia de grupos hidroxilos presentes en la molécula, por lo cual la reacción de deshidratación para formar la estructura xanténica no se ve favorecida; esto no implica que no exista ninguna en el polímero y como las estructuras no difieren sustancialmente no se puede afirmar la inexistencia de la estructura tipo xanténica.

Ruta 2. Formación de polímeros P 1.2

El esquema de síntesis de los polímeros P 1.2 se muestra en la figura 48.

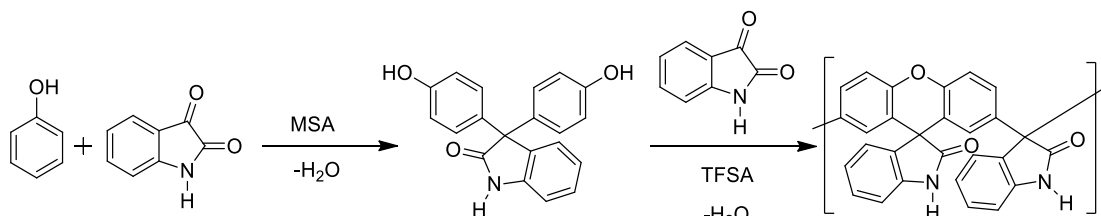


Figura 48. Esquema de síntesis de los polímeros 1.2.

La reacción procede en 2 pasos, en el primero se busca formar el bisfenol para lo cual se le agrega de forma estequiométrica 2 moles de bisfenol por mol de isatina y MSA como catalizador, se deja reaccionar por media hora; el segundo paso consiste en agregarle a la reacción 1.5 o 1.8 mol de isatina por cada mol de bisfenol formado y TFSA para favorecer la polimerización. La cantidad de MSA fue constante (0.3 ml). Las condiciones de reacción empleadas se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 1.2.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-6	2.5	2.2	58.82	3 días	91.00	0.70
PLG-9	1.5	3.0	78.50	3 días	72.11	-

PLG-9 se entrecruza por lo que no se le pudo determinar su viscosidad. La ruta 2 es más lenta que la ruta 1, puede ser debido a que cuando se adiciona el TFSA, un poco de la humedad del ambiente se introduce en el sistema, inactivando al catalizador, también la sal del ácido metanosulfónico puede consumir parte de TFSA, disminuyendo de esta manera su cantidad en el medio de reacción.

En la figura 49 se muestra un espectro de IR característico de los polímeros P.1.2.

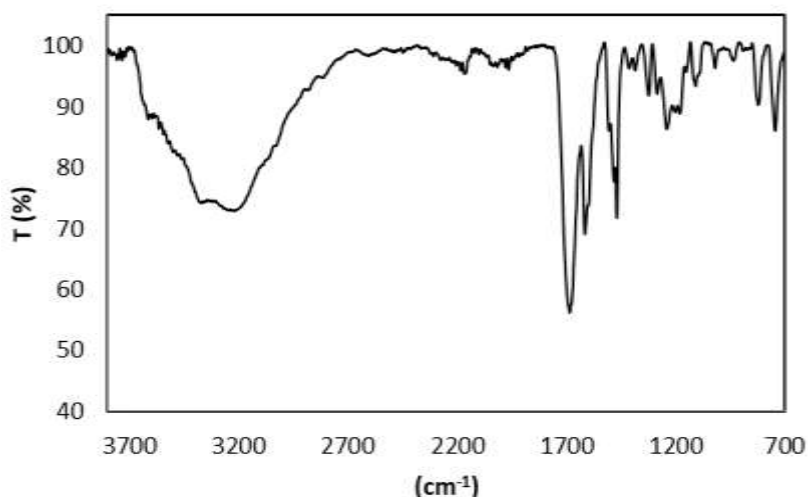


Figura 49. Espectro FT-IR característico de los polímeros PLG-6.

En la figura 49 se observa el espectro FT-IR, en donde se ven las bandas bien definidas; se observa la banda del grupo hidroxilo (señal en 3194 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal intensa en 1677 cm^{-1}), la señal en 1608 cm^{-1} perteneciente al grupo amida, las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1621 cm^{-1} y 1469 cm^{-1} , las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 840 cm^{-1} y 754 cm^{-1} .

Esta ruta de síntesis es más complicada (implica 2 pasos), por los datos obtenidos se muestra que es más tardada que la ruta 1 y además se obtienen polímeros con menor peso molecular en un lapso de tiempo mayor.

4.2.2. Policondensación de bisfenol M1 con isatina (P 1.3)

El esquema de síntesis de los polímeros P 1.3 se muestra en la figura 50.

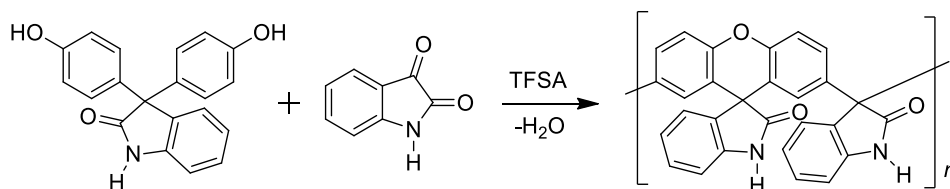


Figura 50. Esquema de síntesis de los polímeros 1.3.

En esta síntesis se partió del bisfenol sintetizado y caracterizado previamente. Las condiciones de reacción empleadas se muestran en la tabla 7. La concentración de bisfenol empleada fue fija (0.5M). Donde C.C. es compuesto carbonílico.

Tabla 7. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 1.3.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-13	0.8	2.2	30.07	1 día	98.25	-
PLG-15	1	2	29.82	5 hrs.	74.20	0.77
PLG-17	1	2	30.11	4 hrs	74.28	0.51
PLG-18	1	2	29.91	5hrs. 30 min.	78.5	0.99
PLG-51	1	2	50.10	4hrs. 25 min.	80.03	0.55

No se pudo obtener la viscosidad de PLG-13 porque presentaba partículas gelicas, un exceso de isatina acelera la reacción, pero como se observa en la tabla 7, un exceso del 50% (PLG-51) no presenta una mejora significativa comparada con solo un 30% de exceso (PLG-18); se encontró que el tiempo óptimo de reacción son de 5 horas con 30 minutos (comparación entre PLG-15, 17 y 18).

En la figura 51 se muestra un espectro de IR característico de los polímeros P1.3.

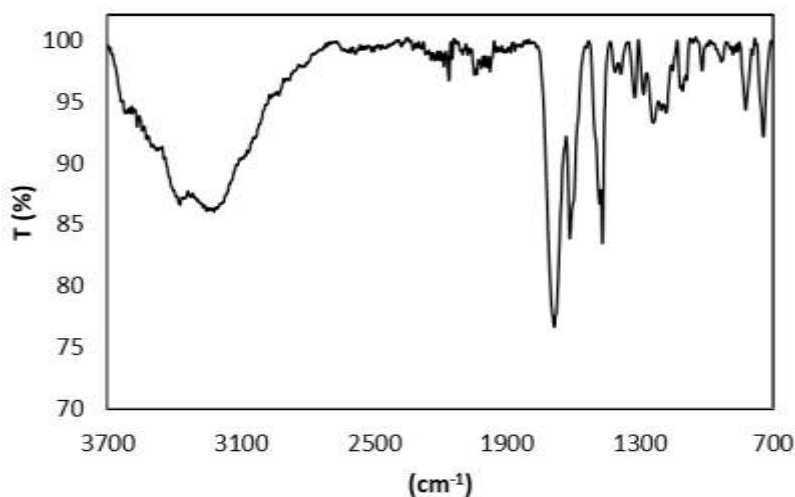


Figura 51. FT-IR característico de los polímeros P1.3.

En el espectro FT-IR de la figura 51 se observan las bandas de absorción bien definidas, se observa la señal del grupo hidroxilo en 3193 cm^{-1} , la del grupo carbonilo (señal intensa en 1676 cm^{-1}), la señal en 1608 cm^{-1} perteneciente al grupo amida, las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en

1615 cm^{-1} y 1468 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 756 cm^{-1} y 651 cm^{-1} .

En las figuras 52, 53 y 54 se muestran los espectro de RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT-135; el disolvente empleado fue N,N-dimetilformamida-d7.

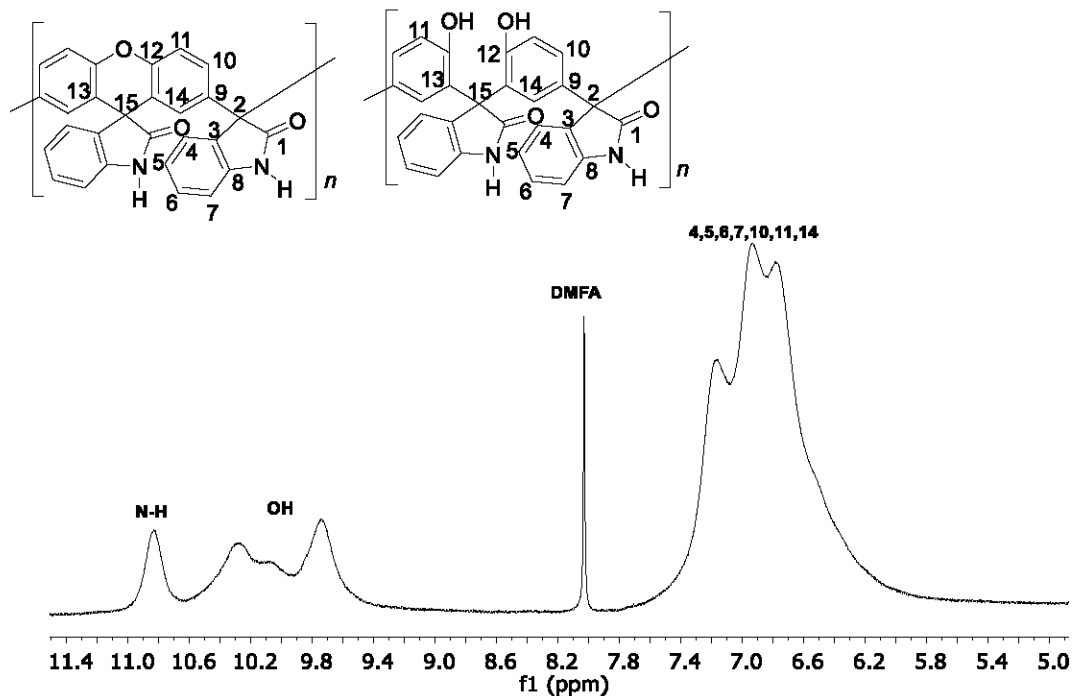


Figura 52. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMF-d7).

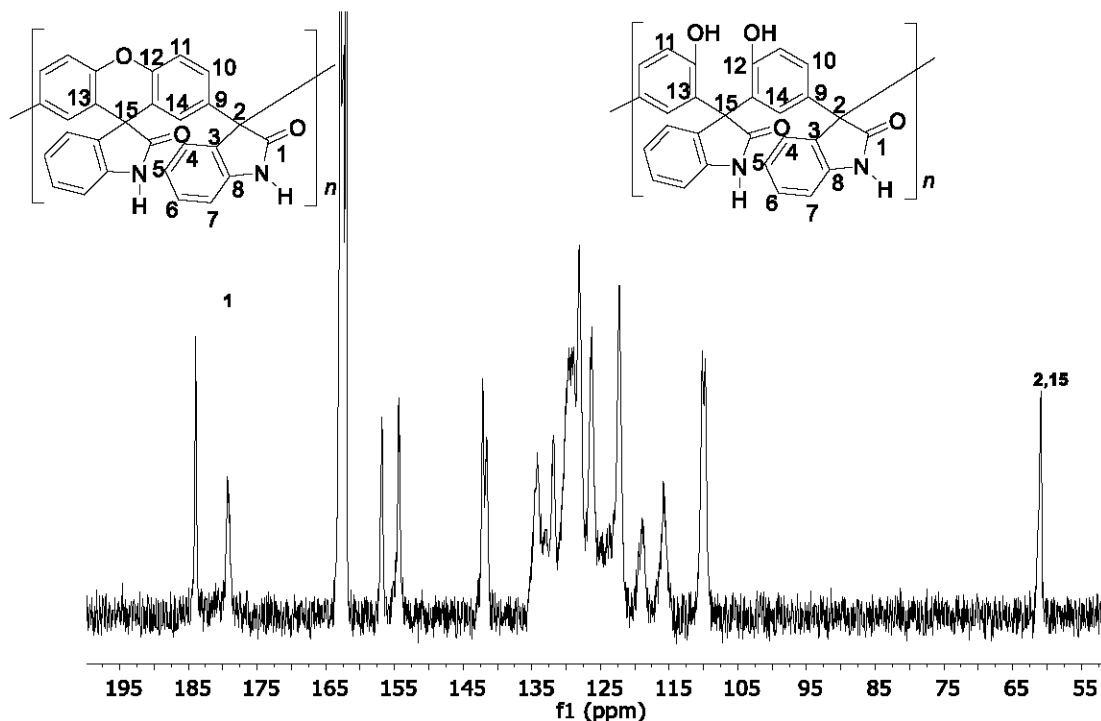


Figura 53. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMF-d7).

En la figura 52 se muestra el espectro de RMN de ^1H , en donde las señales presentan traslape por eso se observan bandas muy anchas y no definidas en regiones de 6.2 ppm-7.5 ppm, se encuentran todas las señales correspondientes a los protones aromáticos; en la región de los 9.4 ppm-11 ppm se encuentran las señales correspondientes de los hidrógenos unidos a oxígeno y a nitrógeno.

En la figura 53 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C , en el cual se observan las señales anchas; las señales correspondientes a los grupos carbonílicos (1) se encuentran en 184 ppm y en 179 ppm; en la región de los 157 ppm- 109 ppm se encuentran las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, en donde la señal ancha en 155 ppm pertenece a los carbonos aromáticos unidos a oxígeno (12); la señal en 61.66 ppm corresponde a los carbonos alifáticos 2 y 15.

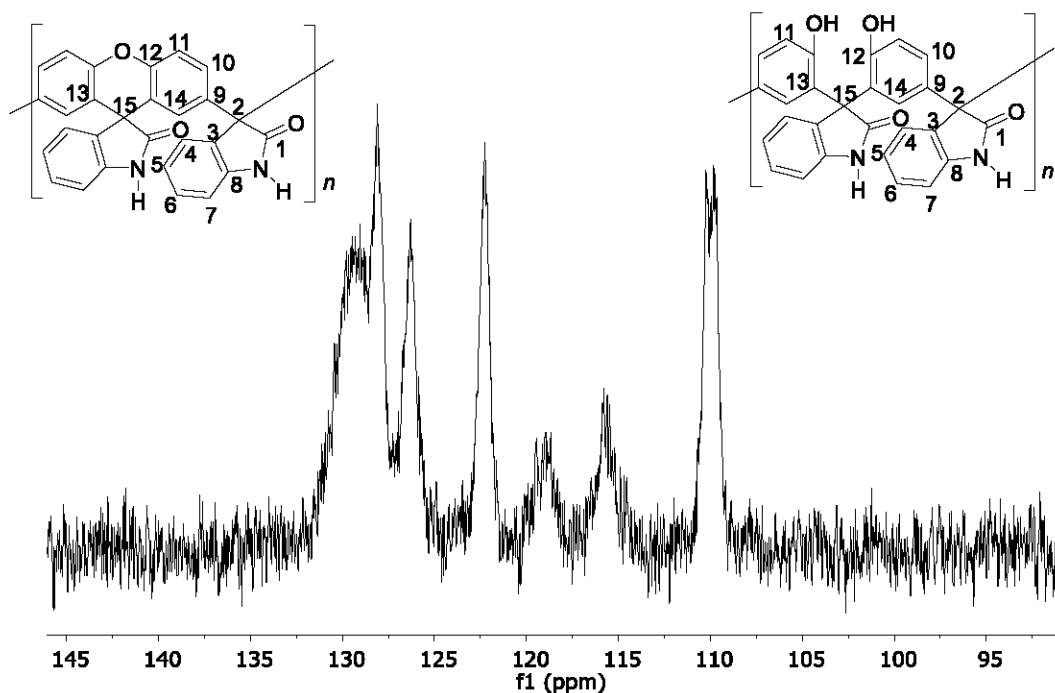


Figura 54. Espectro de RMN de DEPT-135 (75 MHz, DMF-d $_7$).

En la figura 54 se muestra el espectro de RMN DEPT-135, al igual que en carbono las señales presentes son anchas, es relevante apreciar que en este espectro en particular solo se alcanza a apreciar los CH y son las señales correspondientes a los carbonos 4, 5, 6, 7, 10, 11 y 14.

Como en los casos anteriores la reacción de deshidratación para formar ciclización tipo xanténica no es eficiente. Es la ruta más eficiente de las tres estudiadas.

4.2.3. Policondensación de fenol con metilisatina (P 2.1)

El esquema de síntesis de los polímeros P 2.1 se muestra en la figura 55.

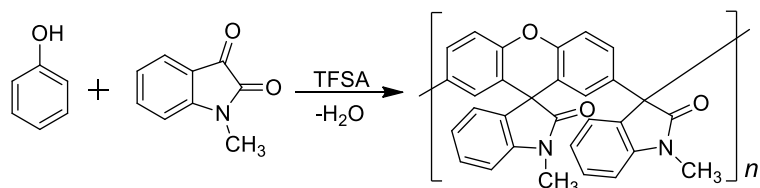


Figura 55. Esquema de síntesis de los polímeros P 2.1.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot); la concentración de fenol fue constante (0.7 M) al igual que el volumen de reacción. En la tabla 8 se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados.

Tabla 8. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 2.1.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-34	1	3	27.38	11 días	93.94	0.85
PLG-36	0	4	16.80	2 días	91	0.43
PLG-92	0	4	48.59	3 días	94.5	0.48

Como se aprecia en la tabla 8, la reacción es lenta por lo que se aumentó la cantidad de TFSA (PLG-36), al no observar una gran mejora se aumentó también el exceso de metilisatina (PLG-92) pero no se obtuvo una mejoría apreciable con respecto a PLG-36.

En la figura 56 se muestra un espectro IR característico del polímero en estudio.

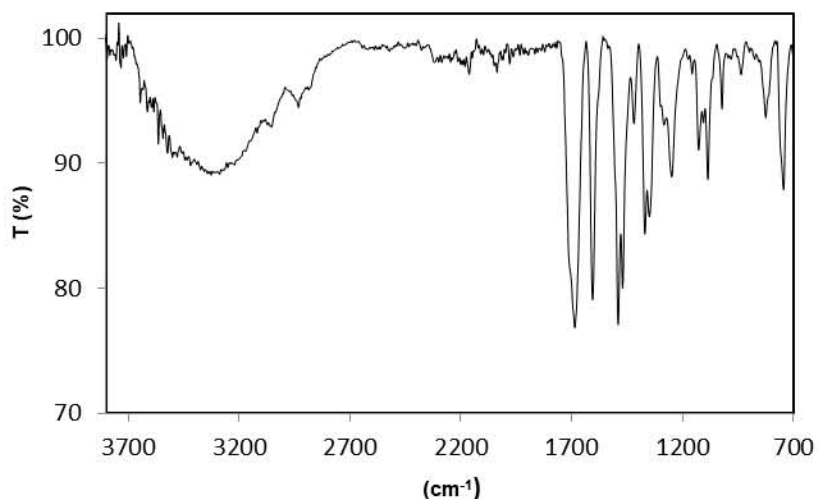


Figura 56. IR de los polímeros P 2.1.

El espectro de FT-IR de la figura 56, presenta bandas bien definidas, se observan las señales de interés descritas a continuación, el grupo hidroxilo (señal en 3160 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal intensa en 1676 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1650 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} y 1461 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 822 cm^{-1} y 744 cm^{-1} .

En las figuras 57 y 58 se muestran los espectros de ^1H y de ^{13}C del polímero PLG-34; el disolvente empleado fue dimetilsulfóxido- d_6 .

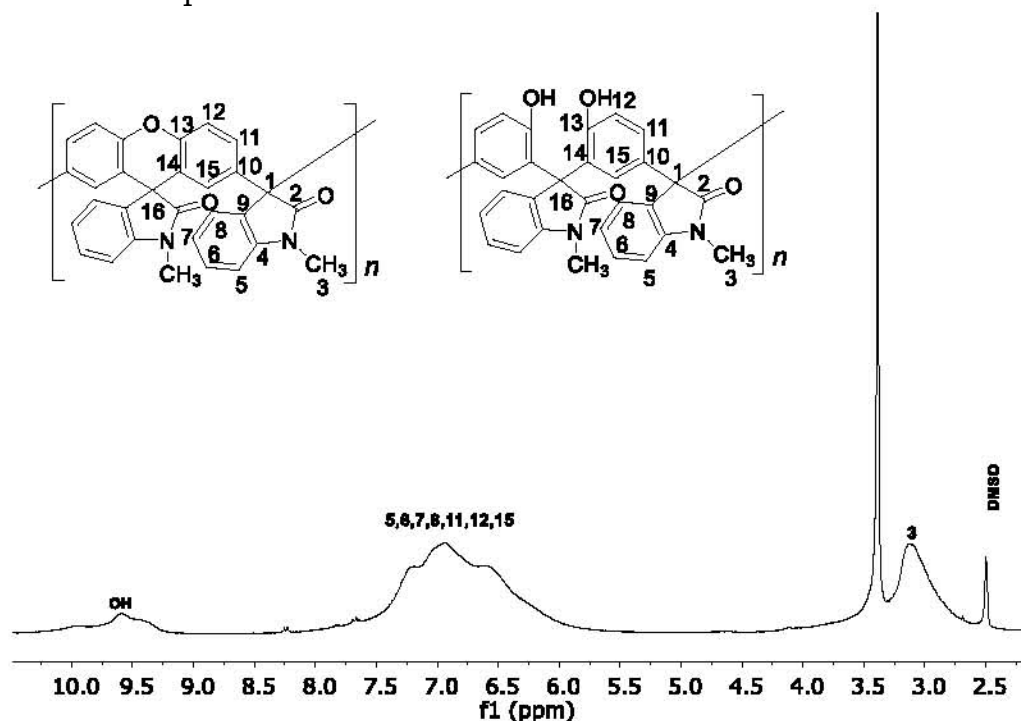


Figura 57. Espectro de ^1H de PLG-34 (300 MHz, DMSO- d_6).

En la figura 57 se observa el espectro de ^1H del polímero PLG-34, en el cual se observa un traslape en las señales de los hidrógenos aromáticos (región de 7.5 ppm-6.0 ppm), se observa una señal pequeña alrededor de 9.59 ppm perteneciente a los grupos hidroxilo; alrededor de los 3.1 ppm se observa una banda ancha perteneciente a los grupos metilo del polímero.

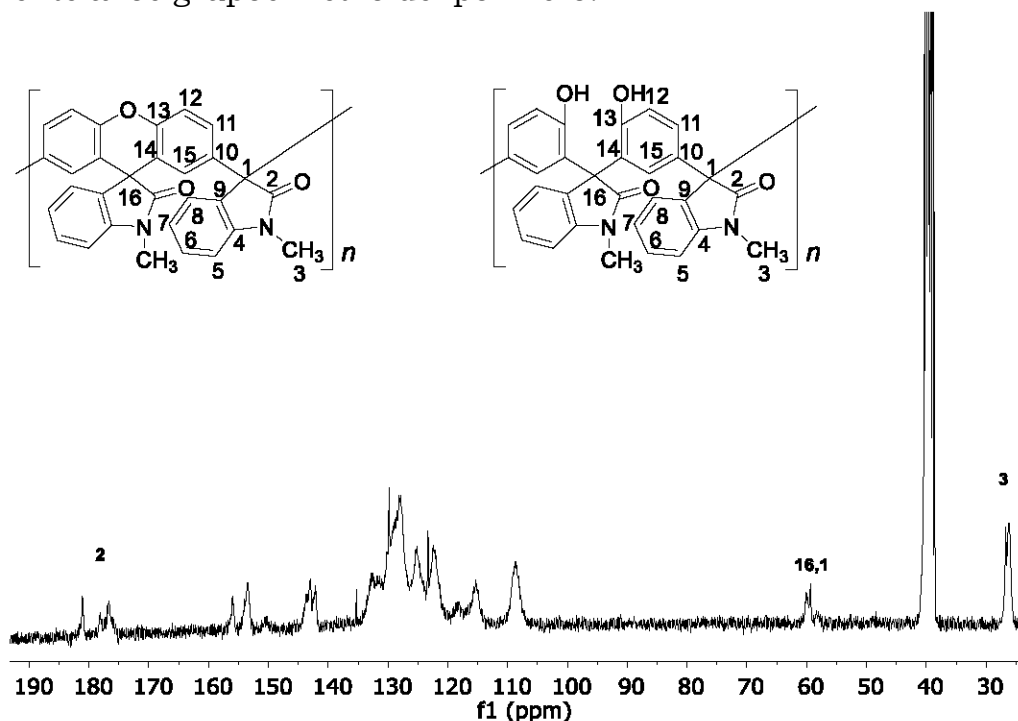


Figura 58. Espectro de ^{13}C de PLG-34 (75 MHz, DMSO- d_6).

En la figura 58 se observa el espectro de ^{13}C , en el cual se observan las señales anchas. Tres señales son atribuibles al grupo carbonílico: 181.02 ppm, 178.07 ppm y 176.77 ppm; este efecto puede deberse, a que el grupo carbonilo que se encuentra adyacente al carbono 1, es un poco diferente al que se encuentra adyacente al carbono 16, a su vez este carbonilo es diferente si se encuentra en una estructura ciclada o abierta. En la región de 157 ppm a 105 ppm se encuentran los carbonos correspondientes a los carbonos aromáticos; en 60.25 ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono 16, y en 59.24 ppm se observa la señal del carbono 1. La señal del grupo metilo se encuentra en 26.28 ppm.

Por los análisis de los espectros de IR, y de RMN, se llega a la conclusión de que el polímero presenta fragmentos no ciclados y fragmentos ciclados. La síntesis a partir de fenol requiere de condiciones extremas.

4.2.4. Policondensación de bisfenol M2 con metilisatina (P 2.3)

El esquema de síntesis de los polímeros P 1.3 se muestra en la figura 59.

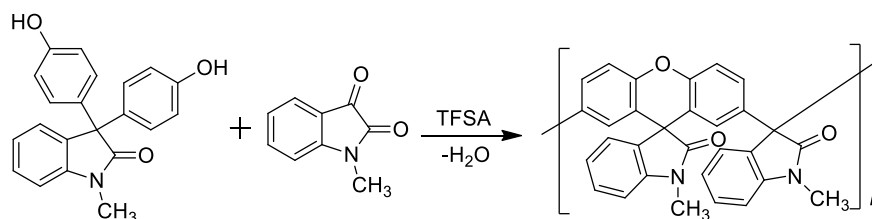


Figura 59. Ruta de síntesis de los polímeros P 2.3.

En esta síntesis se partió del bisfenol sintetizado y caracterizado previamente. Las condiciones de reacción empleadas se muestran en la tabla 9. La concentración de bisfenol empleada fue fija (0.52 M).

Tabla 9. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 2.3.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-37	1	2	26.89	6 días	99.02	0.39
PLG-39	0	3	23.86	29 hrs	97.67	0.42
PLG-53	0	3	50.35	23hrs. 30 min	90.69	0.64
PLG-89	0	4	49.92	26 hrs	94.35	0.66

De los datos de la tabla 9 se puede afirmar que la reacción es lenta (experimento PLG-37), por lo que se procedió a realizar la síntesis solo con TFSA, el cual fungió como catalizador y disolvente, se obtuvo una reducción en el tiempo de reacción y un ligero aumento en la viscosidad inherente (experimento PLG-39); para acelerar aún más la reacción se le agregó más exceso de metilisatina (Experimentos PLG-53 y 89), obteniéndose un aumento apreciable en la viscosidad, lo que implica en un mayor tamaño de las estructuras poliméricas.

En la figura 60 se muestra el espectro FT-IR característico de los polímeros P 2.3

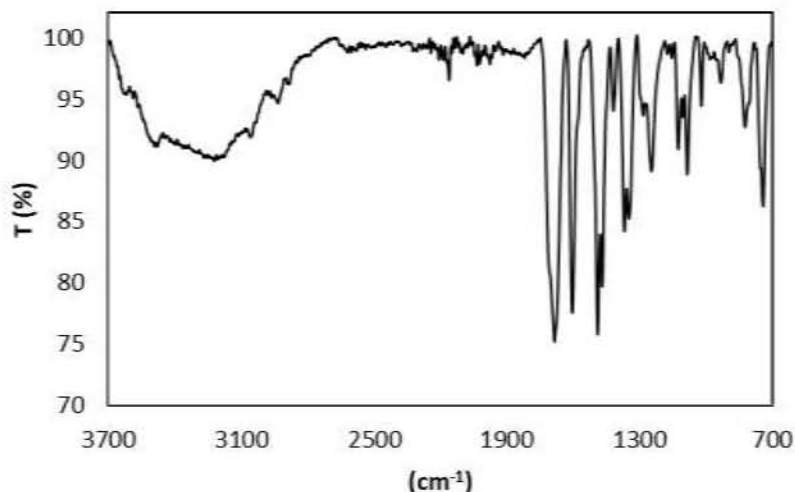


Figura 60. FT-IR característico de los polímeros P 2.3.

El espectro de FT-IR de la figura 60, presenta bandas bien definidas, se observan las señales de interés descritas a continuación, el grupo hidroxilo (señal en 3200 cm^{-1}), el grupo carbonilo (señal intensa en 1675 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1609 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} y 1485 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 825 cm^{-1} y 742 cm^{-1} .

En las figuras 61 y 62 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C ; el disolvente deuterado utilizado fue DMSO- d_6 .

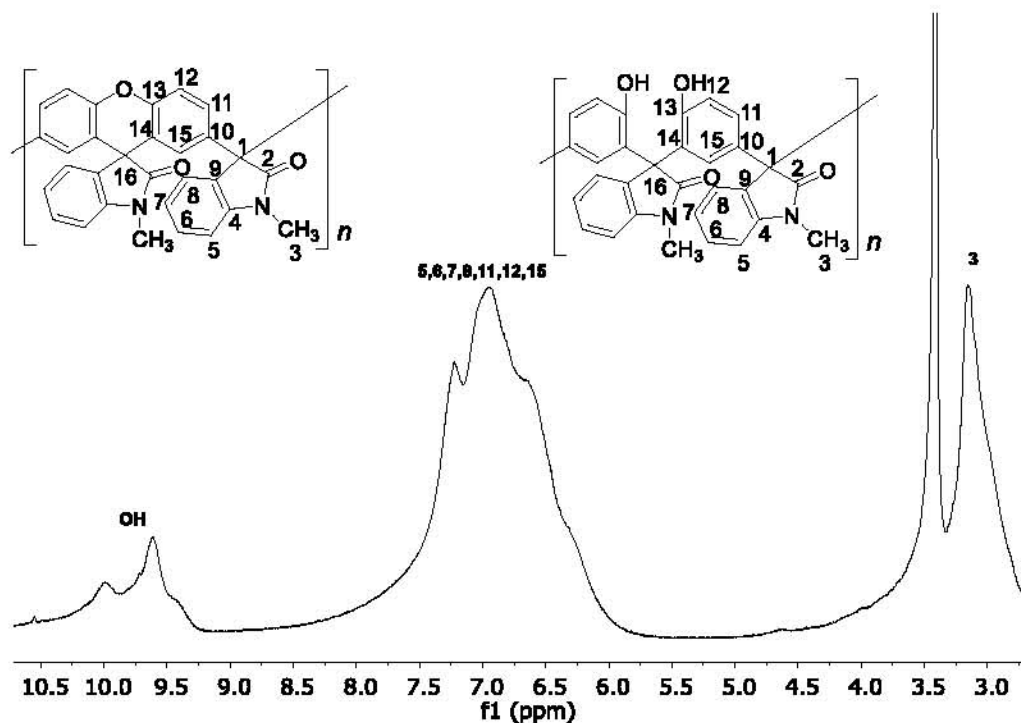


Figura 61. RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6).

En la figura 61 se observa el espectro de ^1H , en el cual se observan señales anchas y no bien definidas, las señales de los hidrógenos aromáticos están en la región de 7.8 ppm-6.2 ppm, se observan dos señales anchas en 10.97 ppm y 9.62 ppm pertenecientes a los grupos hidroxilo; en 3.1 ppm se observa una banda ancha perteneciente a los grupos metilo del polímero.

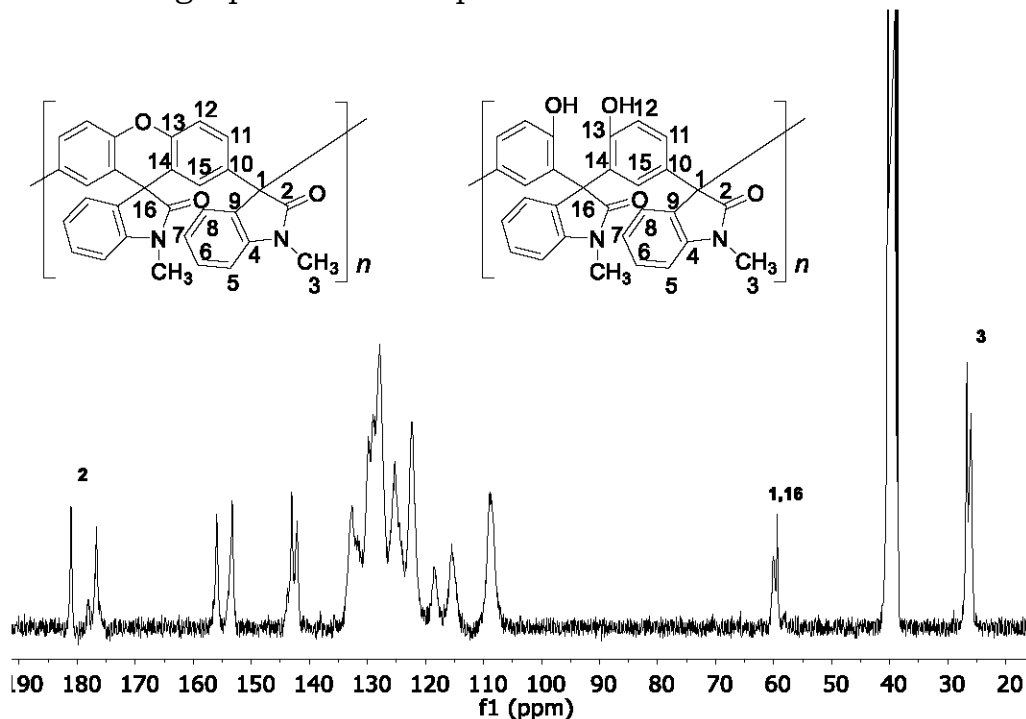


Figura 62. RMN de ^{13}C (300 MHz, DMSO- d_6).

En la figura 62 se observa el espectro de ^{13}C , en el cual se observan las señales anchas. Dos señales son atribuibles al grupo carbonílico: 181.08 ppm y 176.68 ppm; este efecto puede deberse, a que el grupo carbonilo que se encuentra adyacente al carbono 1, es un poco diferente al que se encuentra adyacente al carbono 16; en la región de 157 ppm a 108 ppm se encuentran los carbonos correspondientes a los carbonos aromáticos; en 60.12 ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono 16, y en 59.38 ppm se observa la señal del carbono 1. La señal del grupo metilo se encuentra en 26 ppm.

Por el análisis mediante las espectroscopias FT-IR y de RMN, se puede concluir que la estructura del polímero es tanto abierta como cerrada, se observa también que esta ruta es más eficiente que la ruta 1.

4.2.5. Policondensación de m-cresol con isatina (P 3)

El esquema de síntesis de los polímeros P 3 se muestra en la figura 63.

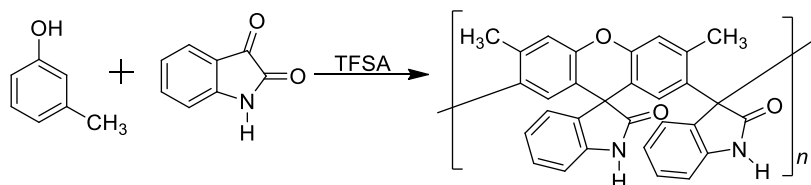


Figura 63. Ruta de síntesis de los polímeros P 3.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot); la concentración de m-cresol fue constante (0.54 M) al igual que el volumen de reacción. En la tabla 10 se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados.

Tabla 10. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los polímeros P 3.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-54	4	1	31.17	4 hrs.	122	-
PLG-59	4	1	30.53	1hr. 40min.	81.21	0.30

El polímero PLG-54 se entrecruzó, por lo que se procedió a realizar otra síntesis con las mismas condiciones de reacción, pero en un lapso de tiempo menor, se obtuvo un polímero no entrecruzado, pero de bajo peso molecular (deducido a partir de la baja viscosidad intrínseca obtenida). A este polímero se le realizaron todas las pruebas de caracterización.

Hay que tener en consideración que la reacción de m-cresol con isatina puede formar por lo menos 6 tipos de bisfenoles, los cuales se muestran en la figura 64.

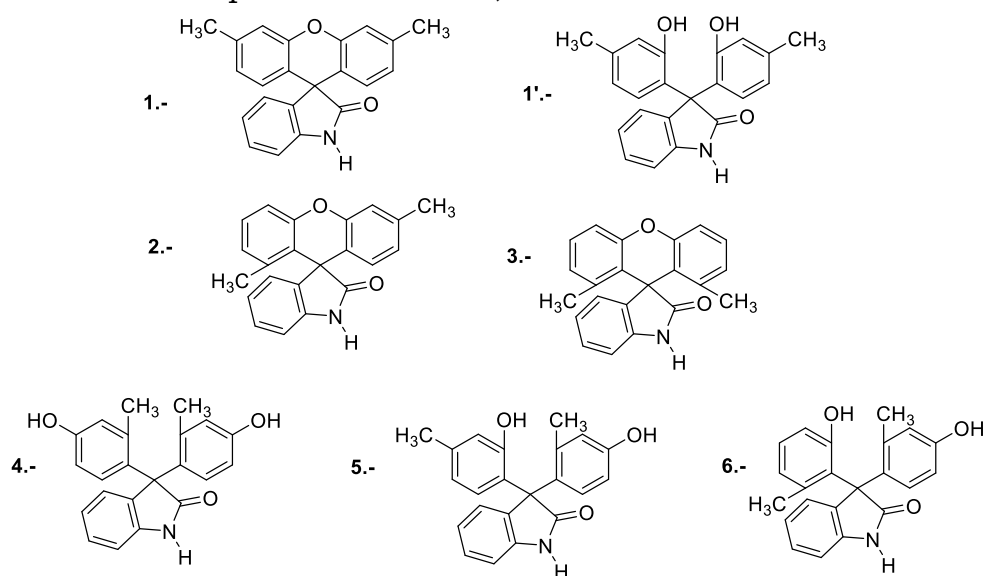


Figura 64. Bisfenoles que pueden resultar de la reacción entre m-cresol e isatina.

En principio el polímero puede estar constituido por la combinación de estos seis isómeros. Las primeras 3 estructura pueden tener su versión no ciclada (ejemplo estructura 1').

En la figura 65 se muestra el espectro de FT-IR del polímero PLG-59.

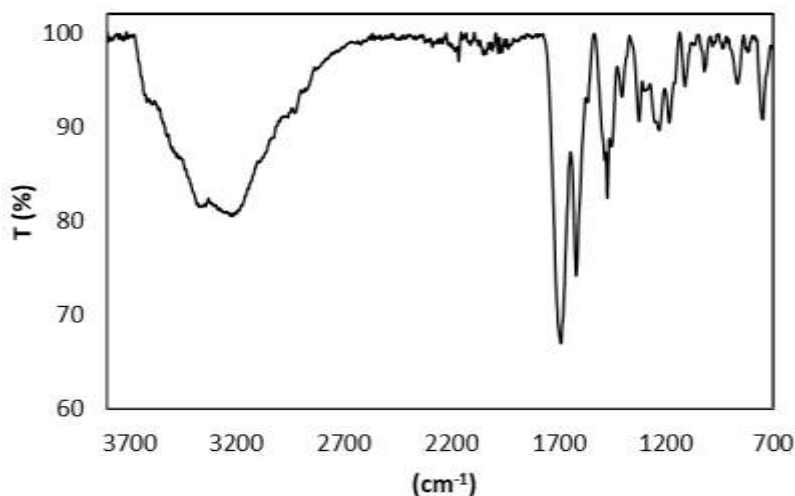


Figura 65. FT-IR del polímero PLG-59.

En la figura se observa la banda ancha del grupo hidroxilo (señal en 3192 cm^{-1}) y las señales angostas de: el grupo carbonilo (señal intensa en 1679 cm^{-1}), la señal en 1611 cm^{-1} perteneciente a la amida, las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1620 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 860 cm^{-1} y 753 cm^{-1} .

En las figuras 66 y 67 se muestran los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C ; el disolvente deuterado utilizado fue dimetilsulfóxido-d6.

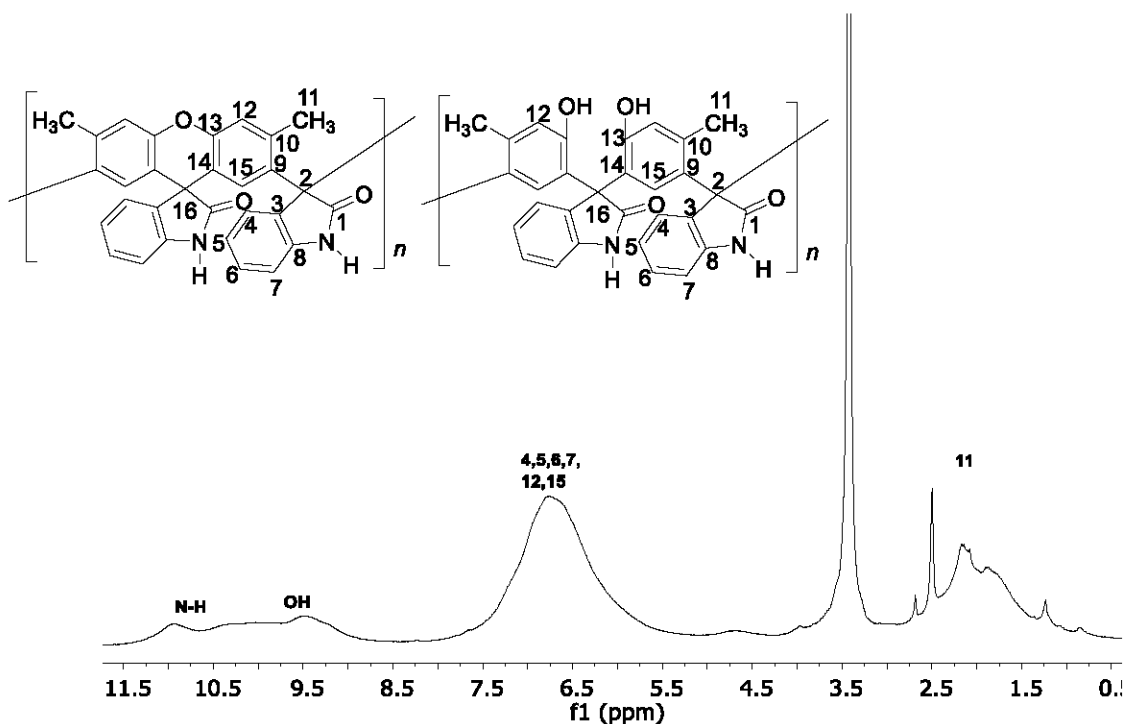


Figura 66. Espectro de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6).

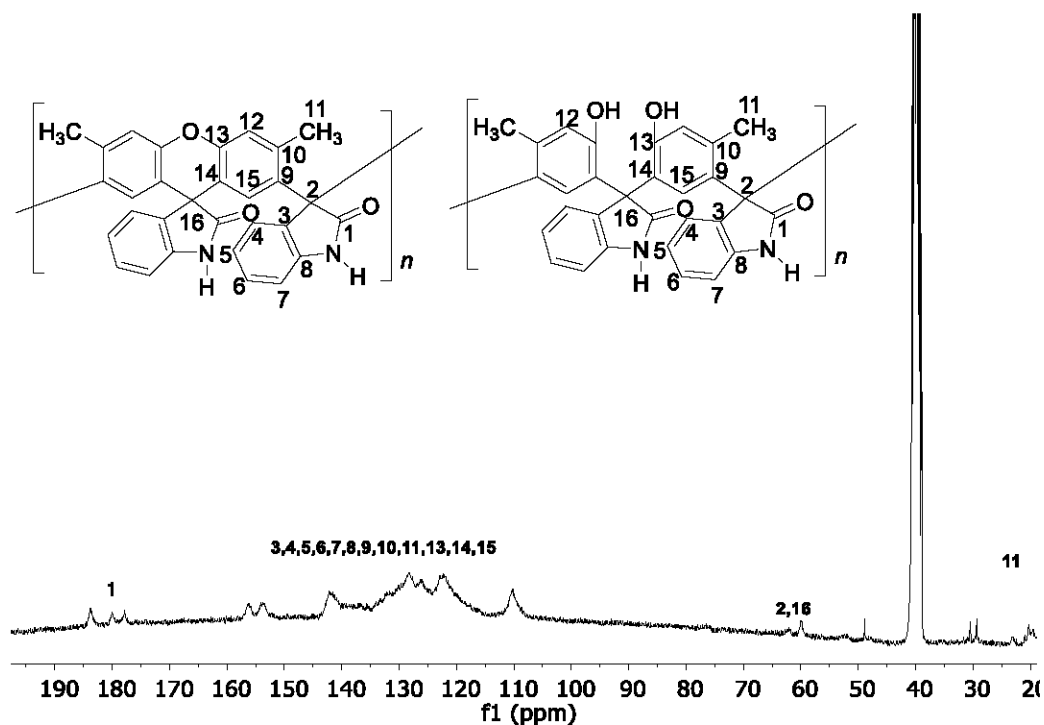


Figura 67. Espectro de ^{13}C de PLG-59 (75 MHz, DMSO- d_6)

En la figura 66 se observa el espectro de ^1H ; en donde se observan las señales no bien definidas en 11.5 ppm-9.0 ppm, correspondientes a los hidrógenos unidos a nitrógeno y a oxígeno; en la región de 7.5 ppm-5.5 ppm se observa una señal ancha debido al traslape de las señales correspondientes a los hidrógenos

aromáticos; en la región de los 2.6 ppm-1.4 ppm se 3 señales singuletes y dos señales anchas, estas señales corresponden a los hidrógenos de los grupos metilos, procedentes del m-cresol.

En la figura 67 se observa el espectro de ^{13}C , en donde se observan las señales anchas y pequeñas; hay tres señales correspondientes a los carbonos de carbonilo y están en 183.39 ppm, 179.62 ppm y 178.17 ppm; las señales que están en el rango de 157 ppm-109 ppm corresponden a las señales de los carbonos aromáticos, las señales en 62.07 ppm y 59.13 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios alifáticos 2 y 16, la señal ancha en 19.88 ppm corresponde a los carbonos alifáticos de los metilos (11).

Por la información que nos proporciona el espectro FT-IR, sabemos que el polímero contiene grupos hidroxilo en su estructura, el espectro de RMN de ^1H nos indica que hay isomería en la estructura polimérica por la presencia de tres señales finas y dos anchas en la zona de protones alifáticos, en el espectro de RMN de ^{13}C presenta tres señales atribuibles a carbonos de carbonilo, esto también nos indica la presencia de isomería; por lo tanto el polímero presenta isomería y los polímeros propuestos en los espectros son solo dos de ellos.

4.2.6. Policondensación de m-cresol con 2,2,2-trifluoroacetona (P 4)

En la figura se muestra la ruta de síntesis de los polímeros P4.

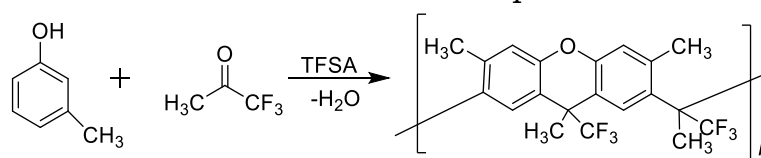


Figura 68. Ruta de síntesis de los polímeros P4.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot); la concentración de m-cresol fue constante (0.54 M) al igual que el volumen de reacción. En la tabla 11 se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados.

Tabla 11. Condiciones de reacción empleadas.

Clave	Disolvente (ml)	TFSa (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-91	3.4	0.3	48.61	5 días	89.96	0.13
PLG-103	0.5	3.2	53.51	3 días	90.13	0.28
PLG-143	1	2.7	56.07	4 días	91.16	0.33

Como se observa en la tabla 11, la reacción es lenta ya que como se observa los tiempos de reacción son grandes y se obtiene una viscosidad inherente pequeña; el aumentar la cantidad de catalizador afecta poco el crecimiento de las cadenas poliméricas.

En esta reacción como se verá más adelante en la caracterización se obtienen varios isómeros, para entender mejor se muestran en la figura los bisfenoles (trímeros) que pueden ser formados a partir de m-cresol y 2,2,2-trifluoroacetona.

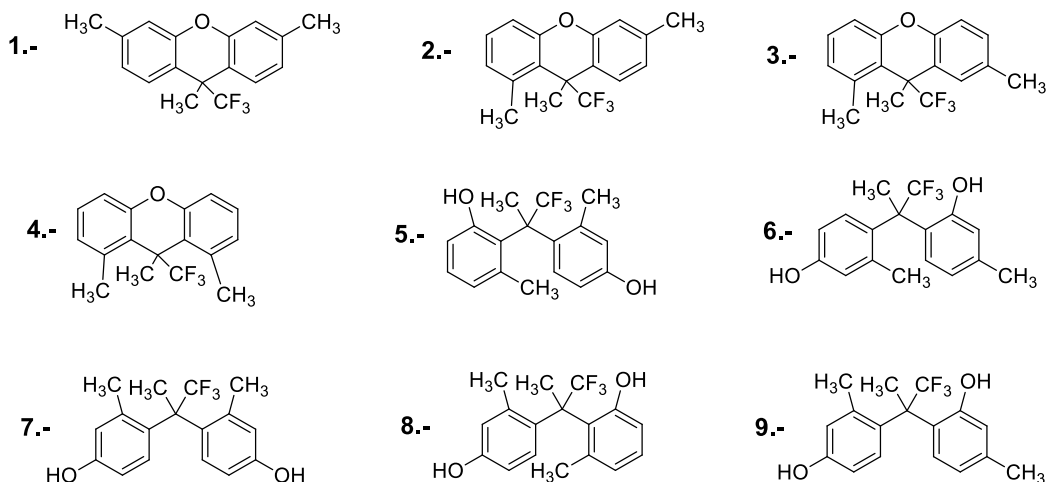


Figura 69. Bisfenoles que pueden formarse a partir de la reacción de m-cresol con 2,2,2-trifluoroacetona.

De los 9 bisfenoles, solo se considerarán los primeros cuatro, como se muestra en el espectro de infrarrojo de la figura 70, no se observa en los polímeros obtenidos la señal correspondiente al grupo hidroxilo.

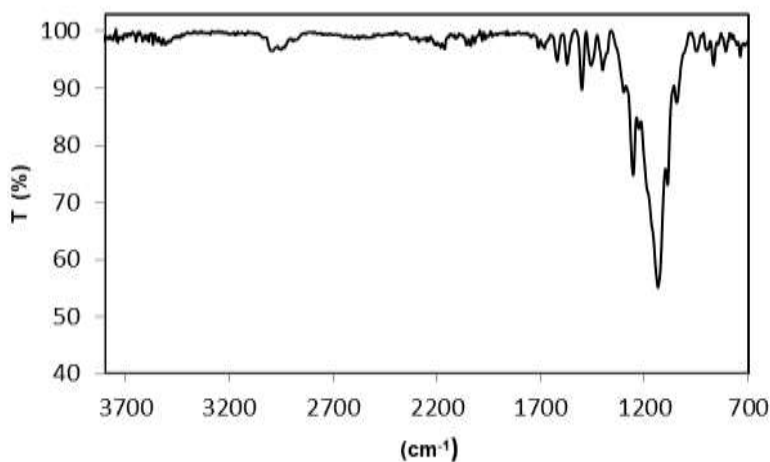


Figura 70. Espectro de infrarrojo de los polímeros P 4.

En el IR de la figura 70 se observan las señales correspondientes al grupo metilo (2974.18 cm^{-1}) con poca intensidad, las señales correspondientes al grupo trifluorometilo (125.60 cm^{-1} y 1139.7 cm^{-1}) son anchas y muy grandes.

Como la polimerización es catiónica esto implica que en un primer paso se favorece la formación de los bisfenoles, que en realidad son trímeros (esquematizado: ABA), estos trímeros reaccionaran con otros trímeros (ABA con ABA) para lo cual es necesario tener una molécula de compuesto carbonílico que los una formando heptámeros. Los heptámeros que pueden ser formados usando la combinación de los primeros 4 trímeros con ellos mismos se muestra en la figura 71 y los formados entre ellos se muestran en la figura 72.

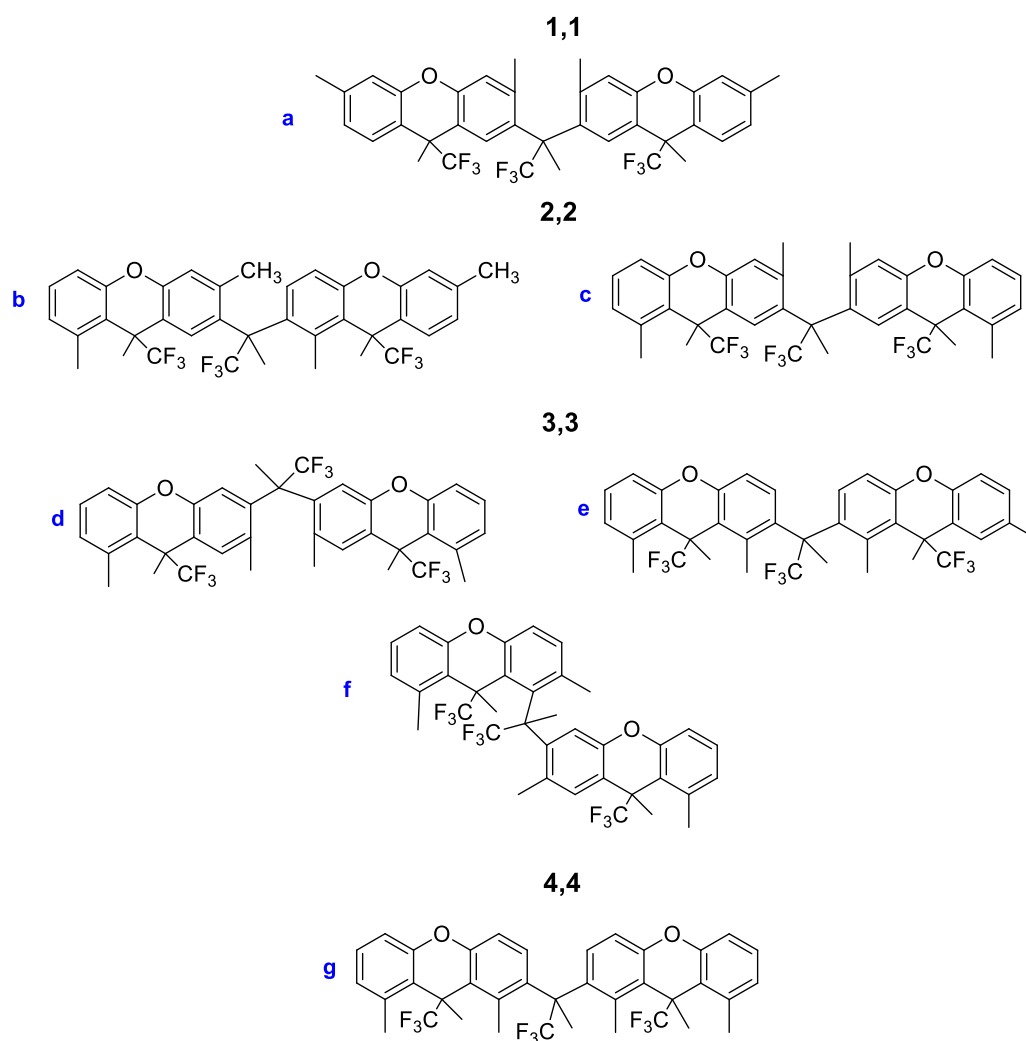


Figura 71. Heptámeros formados con la combinación de los trímeros con ellos mismos.

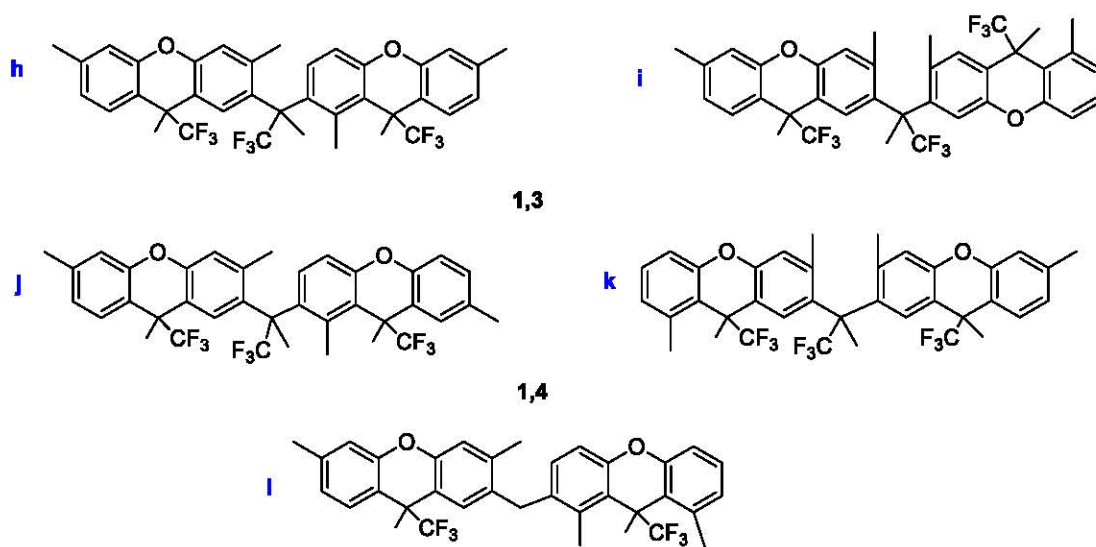


Figura 72. Heptámeros formados con la combinación entre trímeros.

La finalidad de mostrar los heptámeros que pueden formarse, es para demostrar que los trímeros pueden reaccionar dando 12 estructuras, en las que el ambiente químico de los átomos no necesariamente es el mismo, como se verá más adelante con los espectros de RMN, en donde se obtienen más señales de las esperadas que si se tuviera una sola estructura.

En las figuras 73, 74, 75 y 76 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT-135 y ^{19}F . Se colocaron estructuras hipotéticas en los espectros, ya que como se mencionó anteriormente, el polímero puede presentar diferentes arreglos espaciales en una misma cadena. El disolvente deuterado usado fue cloroformo-d.

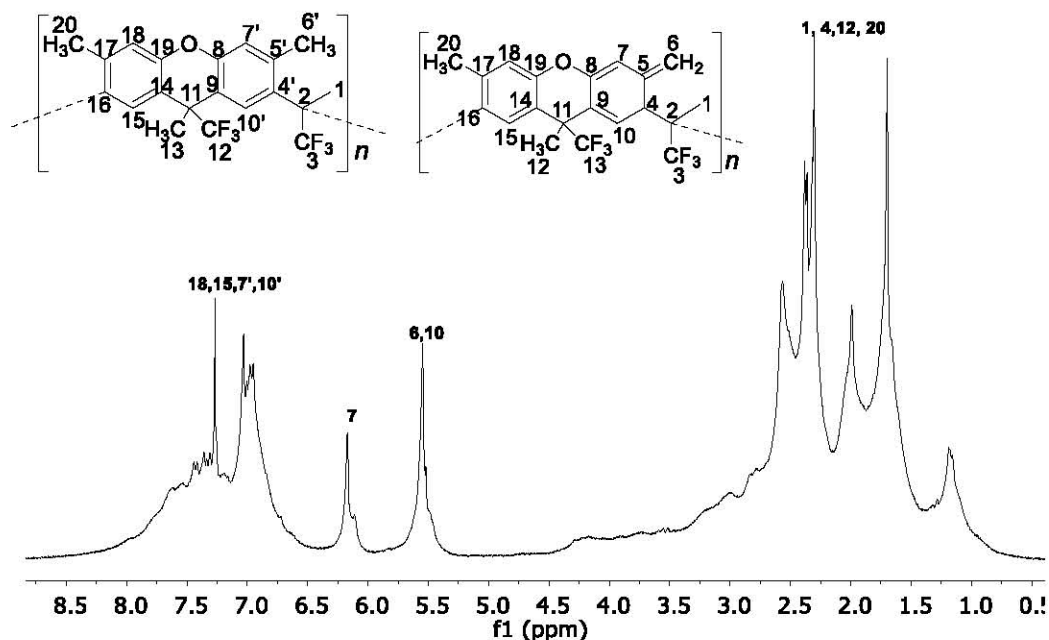


Figura 73. Espectro de ^1H de PLG-143 (300 MHz, CDCl_3)

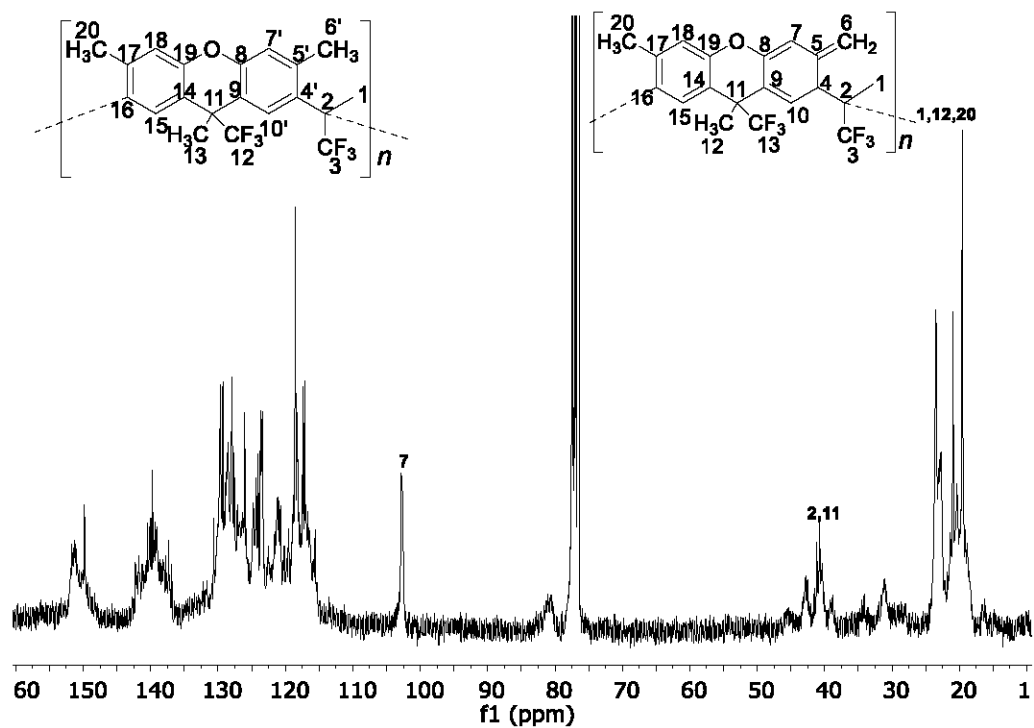


Figura 74. Espectro de ^{13}C de PLG-143 (75 MHz, CDCl_3).

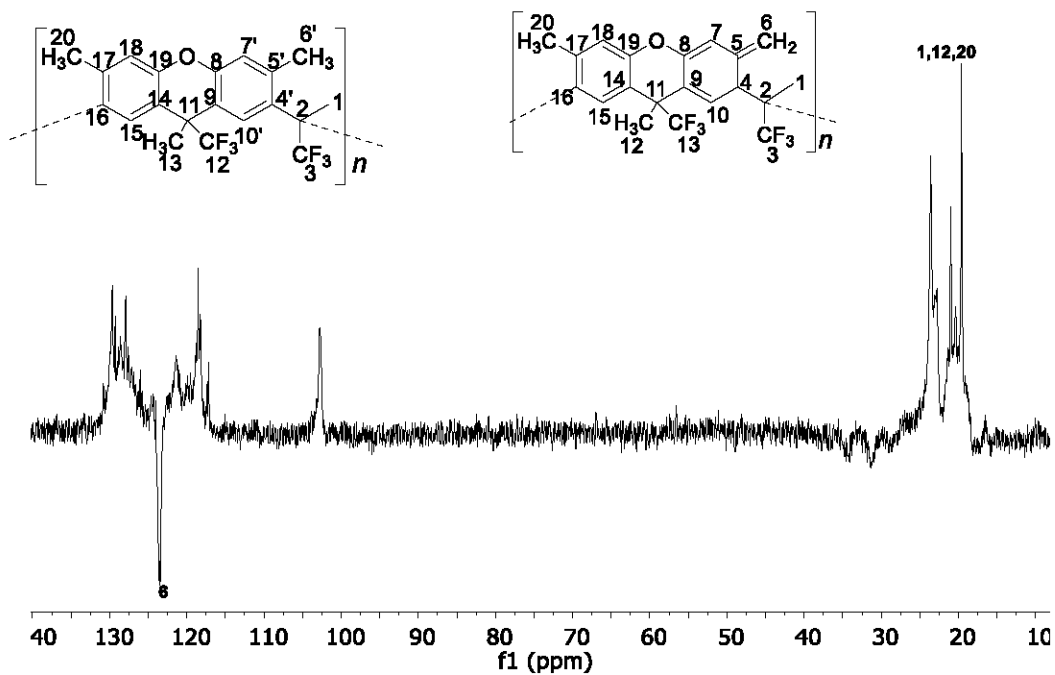


Figura 75. Espectro de DEPT-135 de PLG-143 (75 MHz, CDCl_3).

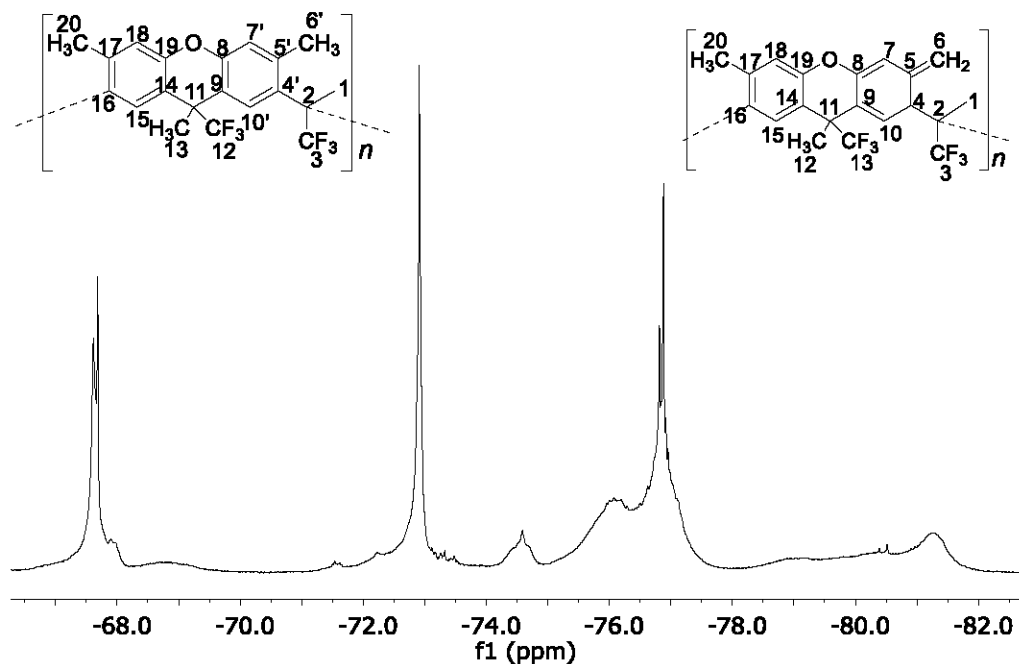


Figura 76. Espectro de ^{19}F de PLG-143 (282 MHz, CDCl_3).

En la figura 73 donde se muestra el espectro de protón, se observa una señal en 6.17 ppm y otra en 5.55 ppm, las que indican que existe un doble enlace, debido a esto se propuso la estructura de la derecha. Se observan también un conjunto de señales traslapadas de 7.64 ppm hasta 6.95 ppm, en este rango se encuentran todas las señales correspondientes a los protones aromáticos (18,15, 7',10'). La señal en 6.17 ppm fue asignada al protón del carbono 7. La señal en 5.55 ppm fue asignada a las señales de los protones en 6 y 10. El rango de señales de 2.56 ppm hasta 1.19 ppm corresponde a las señales de los protones de 1, 4, 12 y 20.

En la figura 74 donde se muestra el espectro de ^{13}C , se observan las señales de 151ppm-118 ppm pertenecientes a los carbonos aromáticos y al carbono cuaternario del doble enlace (5). En la región de los 42.80 ppm-40.76 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos unidos al grupo trifluorometilo (2,11). En la zona comprendida en 23.57ppm- 19.50 ppm se encuentran las señales de los carbonos alifáticos (1,12 y 20).

En la figura 75 donde se muestra el espectro DEPT-135, en donde se observan en la parte superior a la línea base las señales correspondientes a los CH_3 y los CH ; en la parte inferior se observan los CH_2 y los carbonos cuaternarios. Se observa una señal intensa en 123.70 ppm, a la cual se le asignó la señal de carbono 6.

En la figura 76 donde se muestra el espectro de ^{19}F , hay 3 señales grandes en -67.6 ppm, -72.92 ppm y -76.8 ppm; y 3 señales pequeñas en -74.58 ppm, -74.60 ppm y en -81.23 ppm. La gran cantidad de señales se debe a la isomería que tiene el polímero.

Del análisis de los espectros de IR y de RMN, se llega a la conclusión que el polímero tiene una estructura complicada, por el hecho de que en una misma cadena puede tener fragmentos con un arreglo espacial distinto.

La justificación de la estructura propuesta de la derecha se muestra en la figura 77.

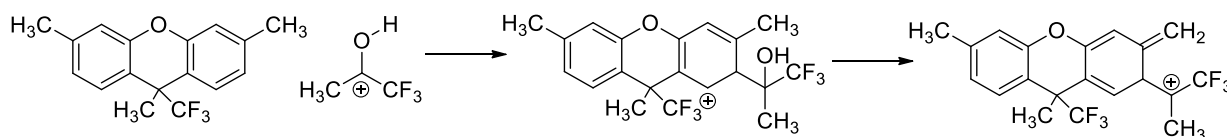


Figura 77. Esquema propuesto de deshidratación

En la figura 77 se da un ataque nucleofílico por parte de compuesto aromático hacia el carbocatión formado de la protonación del compuesto carbonílico, posteriormente se da la deshidratación del grupo metilo y la pérdida de la aromaticidad. Esta estructura propuesta no es predominante debido a que la pérdida de aromaticidad implica un gasto de energía, pero como se observa en el espectro de ^1H , si ocurre.

4.2.7. Policondensación de o-clorofenol con isatina (P 5)

La ruta de síntesis del polímero se esquematiza en la figura 78.

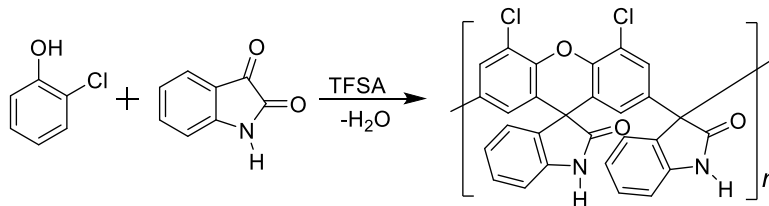


Figura 78. Ruta de síntesis de los polímeros P 5.

Se realizó solo una síntesis en donde la concentración del o-clorofenol fue de 0.47 M, el exceso de isatina fue de un 53.59 %, el volumen total fue de 5ml de los cuales 3 fueron de TFSA; el tiempo de reacción fue de 4 días. Se obtuvo un polímero de bajo peso molecular con un valor de viscosidad inherente de 0.14. Los datos obtenidos no son inesperados ya que el compuesto aromático contiene un grupo desactivante y esto se ve reflejado en el valor tan bajo de viscosidad obtenido.

En la figura 79 se muestra el espectro FT-IR del polímero P5.

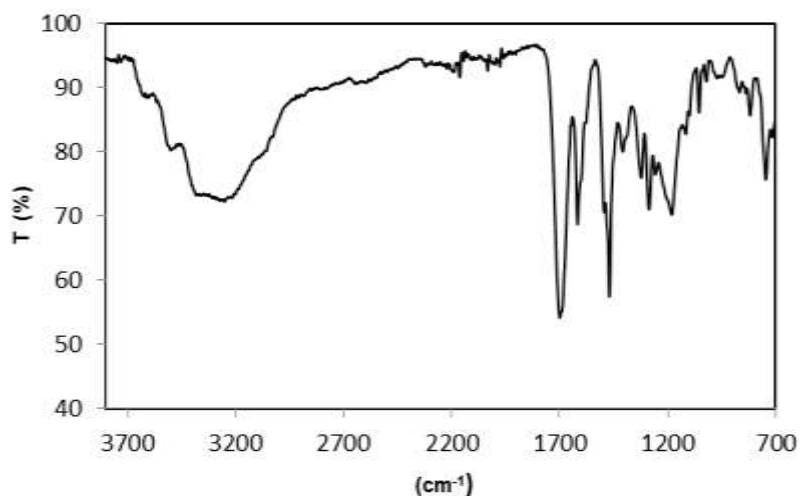


Figura 79. Espectro FT-IR del polímero P5.

La mayoría de las señales del espectro de la figura 79 están bien definidas; se observa la banda ancha del grupo hidroxilo (señal en 3216 cm^{-1}) y las señales angostas de: el grupo carbonilo (señal intensa en 1687 cm^{-1}), las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1619 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} ; una señal pequeña en 1054 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los cloros aromáticos; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 824 cm^{-1} y 742 cm^{-1} .

Pero en la reacción de síntesis de este polímero se pueden formar varios bisfenoles. En la figura 80 se muestran los bisfenoles que se pueden formar.

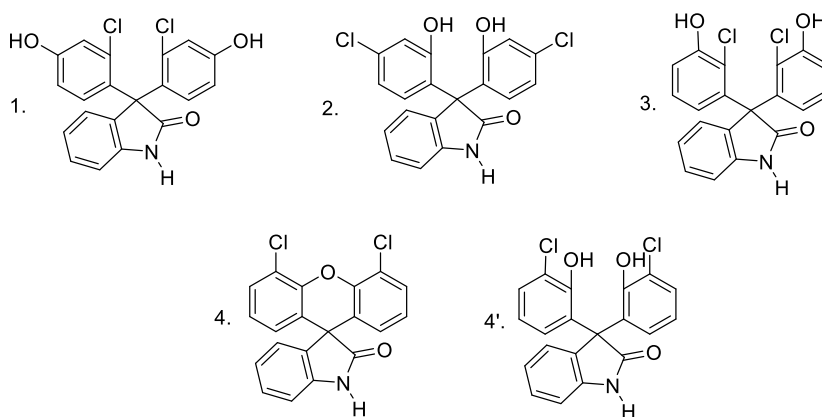


Figura 80. Posibles estructuras de bisfenoles formados.

Como se observa en la figura 80 son posibles formar 4 tipos de bisfenoles diferentes, debido a esto se puede tener una mezcla de polímeros o de fragmentos distintos en un propio polímero y esto se ve reflejado en la obtención de más señales que las esperadas en los espectros de RMN.

En las figuras 81, 82 y 83 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y DEPT-135, del polímero P6; el disolvente deuterado empleado fue acetona d-6.

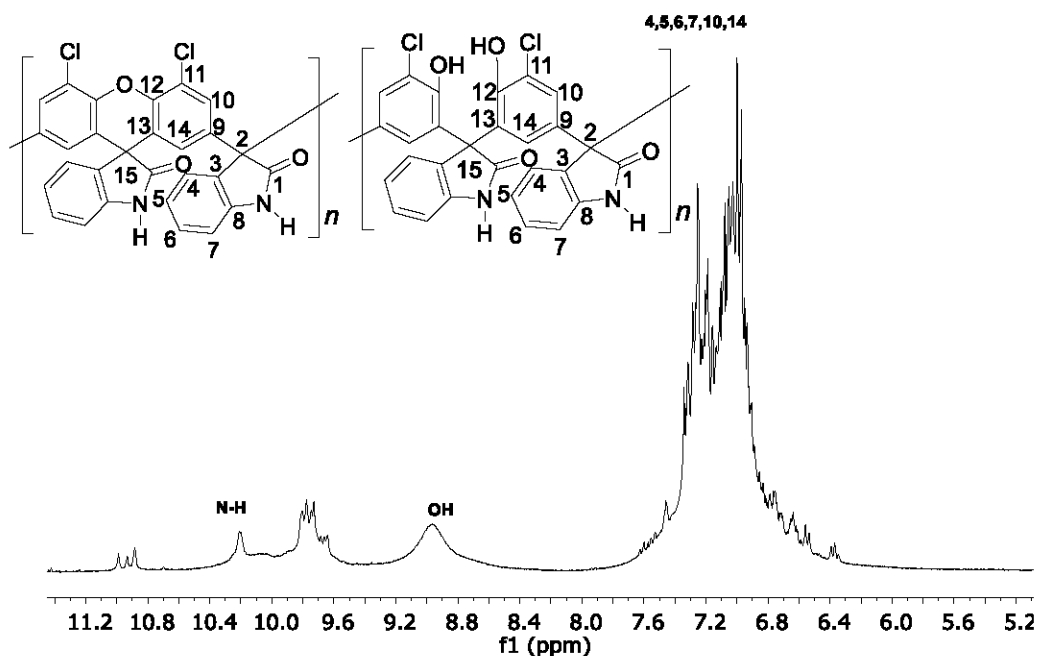


Figura 81. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona-d6).

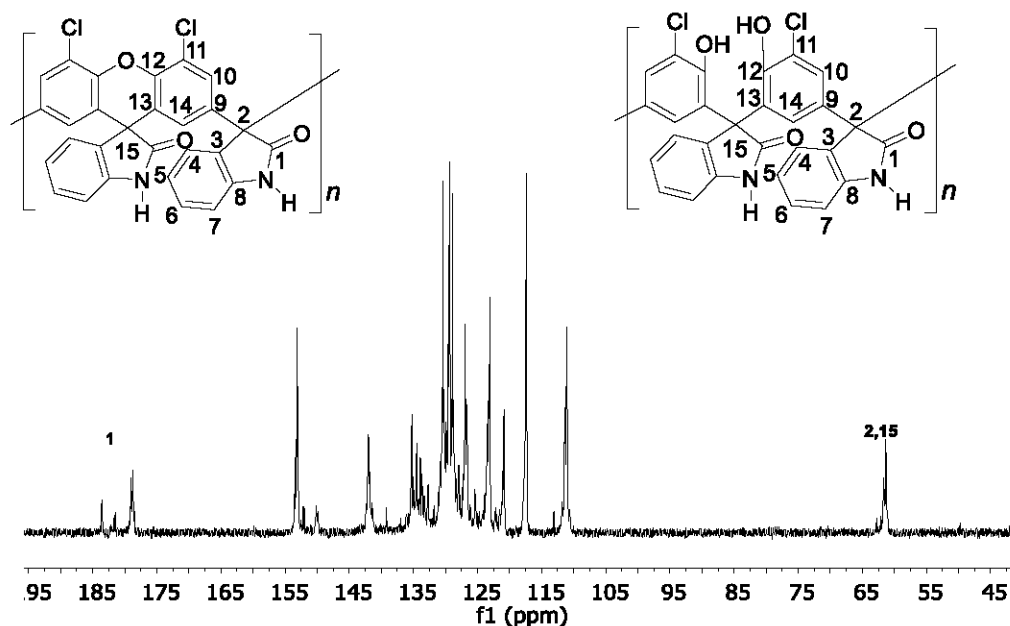


Figura 82. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, acetona-d6).

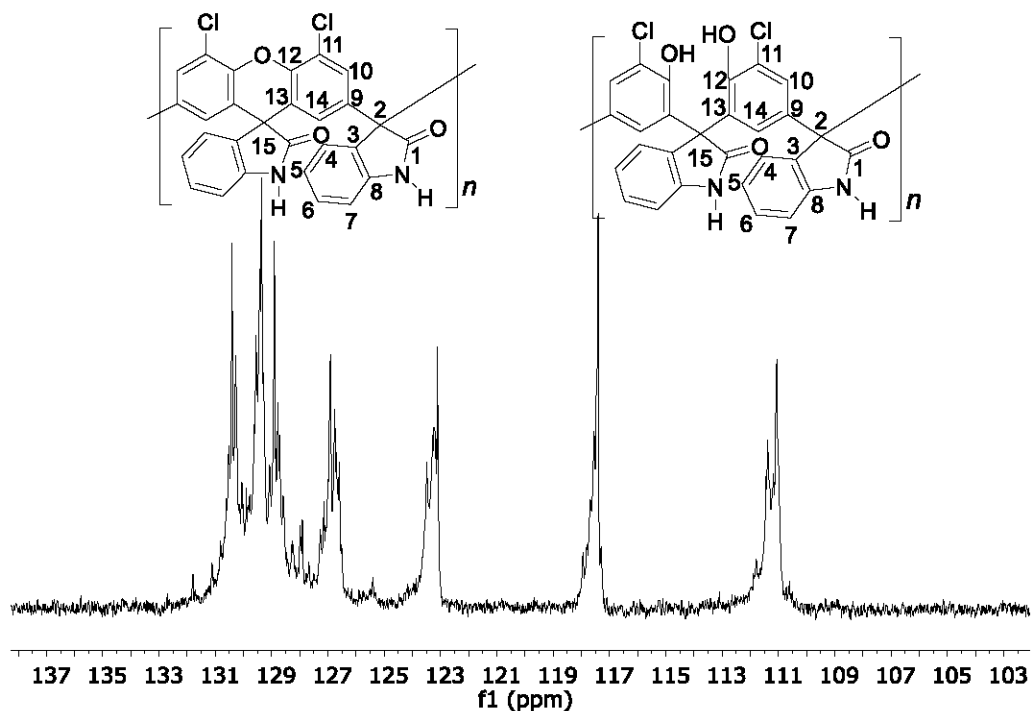


Figura 83. Espectro de RMN DEPT-135 (75 MHz, acetona-d6).

En la figura 81 en donde se muestra el espectro de ^1H del polímero, existe un gran traslape en la región de los 7.46 ppm-6.64 ppm, en la cual se encuentran las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos; en la región de 11.00 ppm-8.90 ppm se encuentran 7 señales que corresponden a los hidrógenos unidos a oxígeno y a nitrógeno.

En la figura 82 donde se muestra el espectro de ^{13}C , en el cual de manera sorprendente las señales de los carbonos, aparecen menos anchas que las observadas en los polímeros anteriores; se observan tres señales en 183.67 ppm, 181.41 ppm y 179.00 ppm atribuibles al grupo carbonilo (1); el rango de señales de 153 ppm- 111 ppm corresponden a los carbonos aromáticos de la estructura; las dos señales en 61.72 ppm y 61.31 ppm corresponden a los carbonos alifáticos 2 y 15.

En la figura 83 donde se muestra el espectro DEPT-135, se observa el traslape de señales, todas corresponden a los carbonos C-H de la estructura polimérica y se encuentran en la región de 130 ppm- 111 ppm.

Por el espectro de ^{13}C , al observarse 4 señales en la región donde aparecen los carbonos de carbonilo nos indica que hay isomería en el polímero, el espectro de

infrarrojo nos dice que se tienen grupos hidróxido en el polímero, por lo que la reacción de deshidratación no es eficiente.

4.2.8. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetofenona (P6)

La ruta de síntesis del polímero se esquematiza en la figura 84.

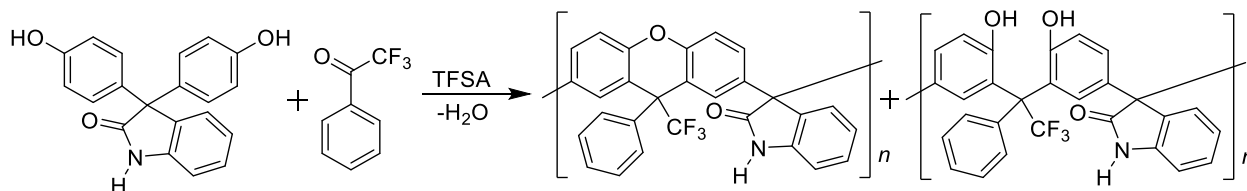


Figura 84. Ruta de síntesis del polímero P6.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot); la concentración del bisfenol M1 fue constante (0.5 M) al igual que el exceso de compuesto carbonílico (42.89 %). En la tabla se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados.

Tabla 12. Condiciones de reacción de los polímeros P6.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Tiempo	Rendimiento (%)	n_{inh}
PLG-132	0.0	3.0	2 días	105	-
PLG-136	0.5	2.2	28 hrs.	57.83	0.38

La viscosidad inherente del polímero PLG-132 no se pudo determinar debido a que el polímero se entrecruzó, debido a esto en la segunda prueba (PLG-136) se usó menos cantidad de TFSA y un lapso de tiempo menor, obteniéndose un polímero no entrecruzado, pero con un peso molecular no muy grande.

En la figura 85 se muestra el espectro FT-IR del polímero PLG-136.

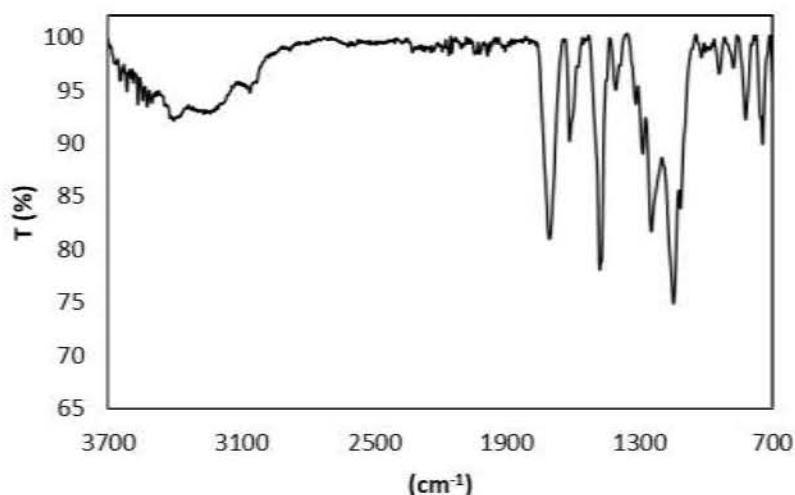


Figura 85. FT-IR del polímero PLG-136.

En el espectro de infrarrojo de la figura, se observan bien definidas la mayoría de las señales; el grupo hidroxilo está en 3240 cm^{-1} , el grupo carbonilo en 1712 cm^{-1} , el grupo trifluorometilo 1245 cm^{-1} y 1143 cm^{-1} , las señales correspondientes a la vibración C=C aromático, en 1622 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} y 1415 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, en 817 cm^{-1} y 744 cm^{-1}

En las figuras 86, 87 y 88 se observan los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F ; el disolvente deuterado empleado fue acetona- d_6 .

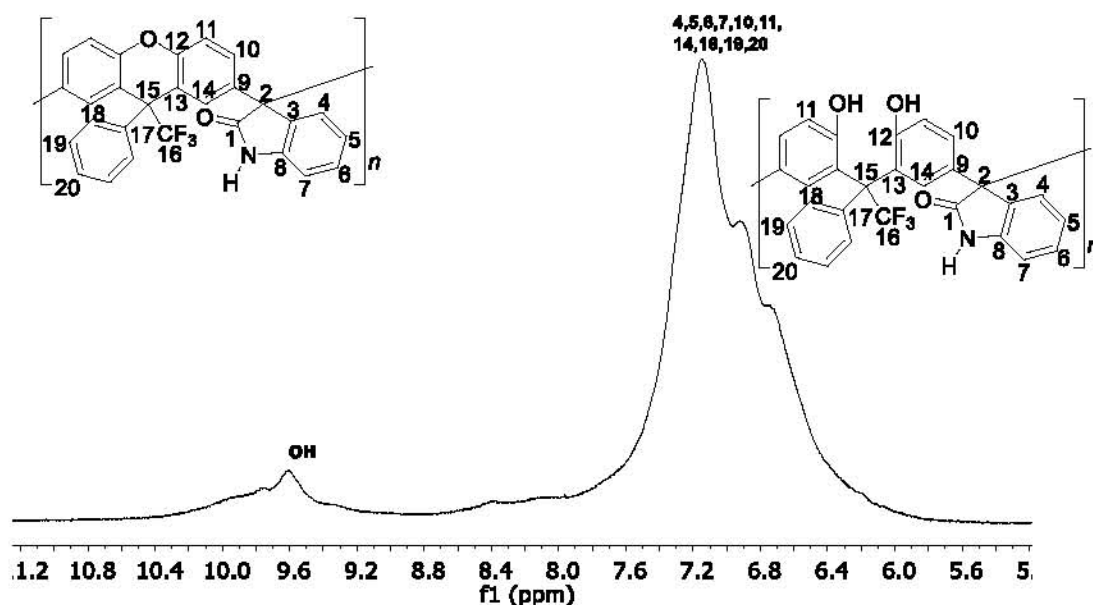


Figura 86. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6).

En la figura 86 en donde se muestra el espectro de ^1H de PLG-136, las señales no están bien definidas debido a los traslapes de estas en la región de los 6.5 ppm-8.5 ppm y corresponden a las señales de los hidrógenos aromáticos; también se observa una señal no bien definida en 9.6 ppm correspondiente a los hidrógenos unidos a oxígeno en el polímero.

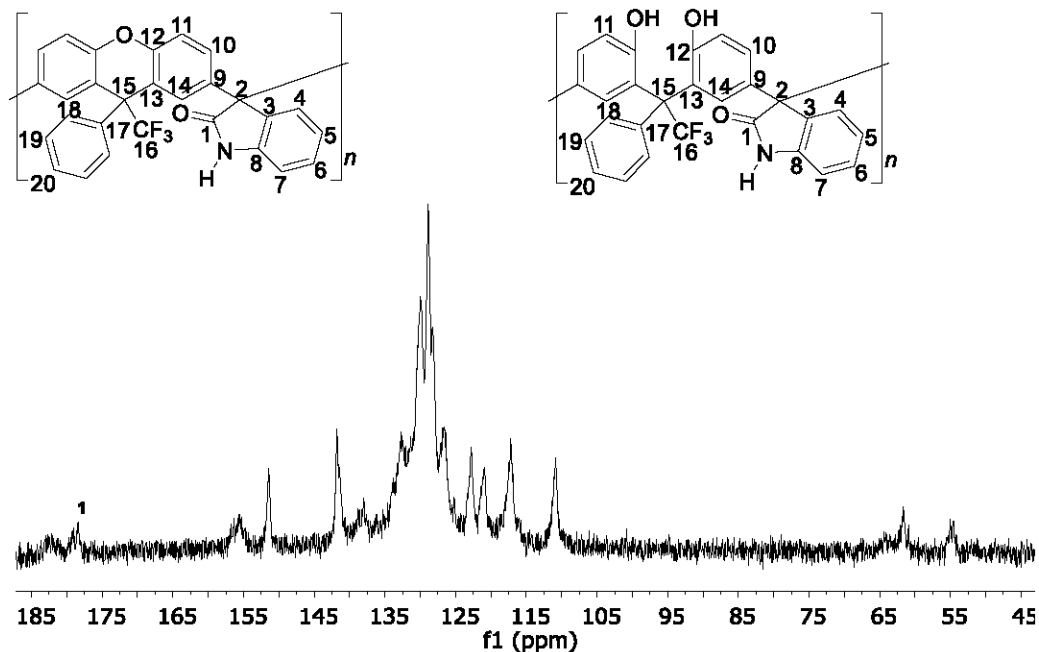


Figura 87. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, acetona- d_6).

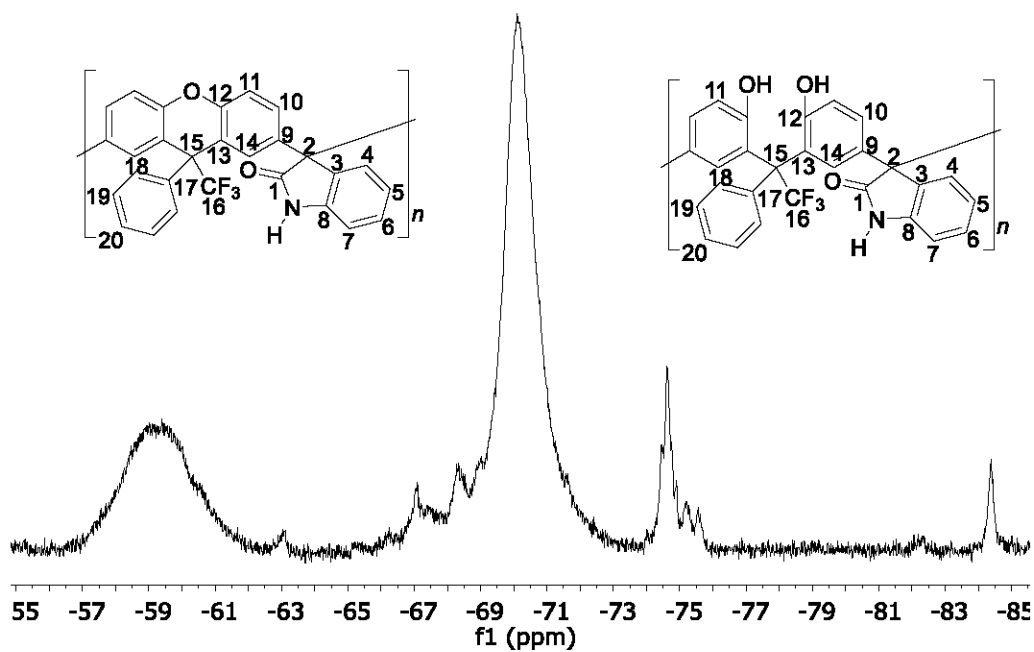


Figura 88. Espectro de RMN de ^{19}F (282 MHz, acetona- d_6).

En la figura 87 se observa el espectro de ^{13}C , las señales como en la mayoría de los polímeros estudiados son anchas; la señal en 178.41 ppm corresponde al carbono del carbonilo (1), el rango de señales de 156 ppm-110 ppm corresponde a los carbonos aromáticos de la molécula; las señales en 60.91 ppm y 54.55 ppm corresponden a los carbonos alifáticos 2 y 25.

En la figura 88 donde se muestra el espectro de ^{19}F , se observan más señales de las esperadas (una para la estructura cerrada y otra para la estructura abierta), algunas son anchas y grandes (señales en -59.31 ppm y -70.16 ppm) y otras delgadas y pequeñas (señales en -74.64 ppm y -84.41 ppm).

Se puede concluir que se tienen las dos estructuras: la abierta y la cerrada, la presencia de más de dos señales en el espectro de flúor es debido al arreglo espacial que estas estructuras pueden tener.

4.2.9. Policondensación de bisfenol M1 con 2,2,2-trifluoroacetona (P7)

La ruta de síntesis del polímero se esquematiza en la figura 89.

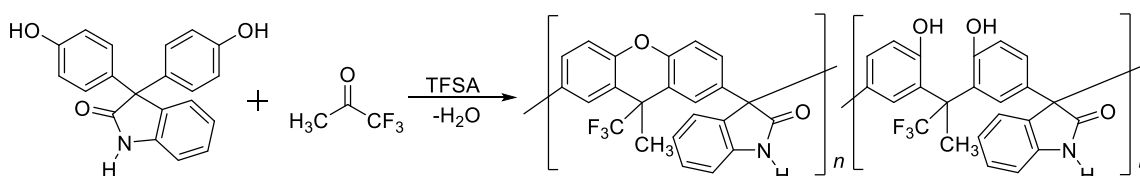


Figura 89. Ruta de síntesis de los polímeros P7.

La síntesis procede en un solo paso (one-pot); la concentración del bisfenol M1 fue constante (0.5 M). En la tabla se muestran las condiciones de reacción empleadas en los polímeros sintetizados.

Tabla 13. Condiciones de reacción de los polímeros P7.

Clave	Disolvente (ml)	TFSA (ml)	Exceso de C.C. (%)	Tiempo	Rendimiento (%)	η_{inh}
PLG-42	1	5	47	2 días	108	-
PLG-55	0.5	2.5	87.13	25hrs	112	0.22

En el polímero PLG-42 no se le pudo determinar la viscosidad, debido a que se obtuvo un gel. Por ello se repitió la síntesis aumentando solo la concentración del

compuesto carbonílico para que la reacción procediera en menor tiempo, se obtuvo un polímero de bajo peso molecular.

En la figura 90 se muestra el espectro de FT-IR del polímero PLG-55.

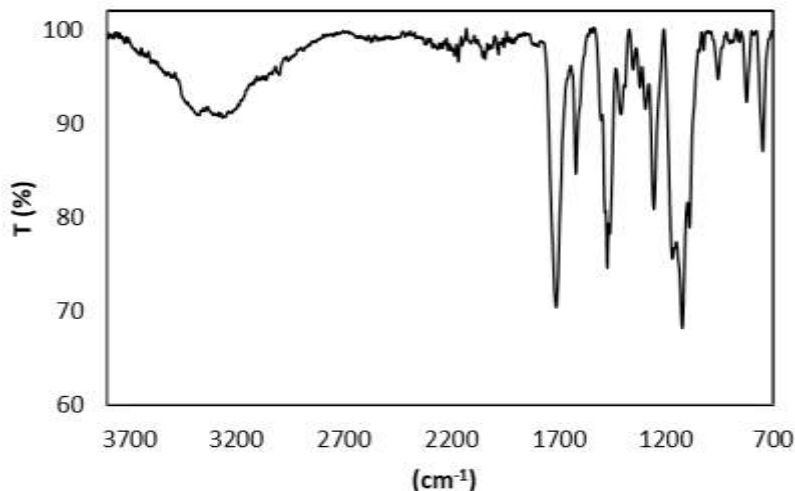


Figura 90. Espectro FT-IR del polímero PLG-55.

En el espectro de la figura 90 se observan las señales definidas; la señal correspondiente al grupo hidroxilo (3241 cm^{-1}) presenta poca intensidad; la señal del grupo carbonilo es fuerte y está en 1715 cm^{-1} , las señales del grupo trifluorometilo son intensas y están en 1160 cm^{-1} y 1128 cm^{-1} , las señales correspondientes a la vibración C=C aromático se encuentran en 1619 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} y 1463 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, están en 820 cm^{-1} y 752 cm^{-1}

En las figuras 91, 92 y 93 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F ; el disolvente deuterado empleado fue acetona- d_6 .

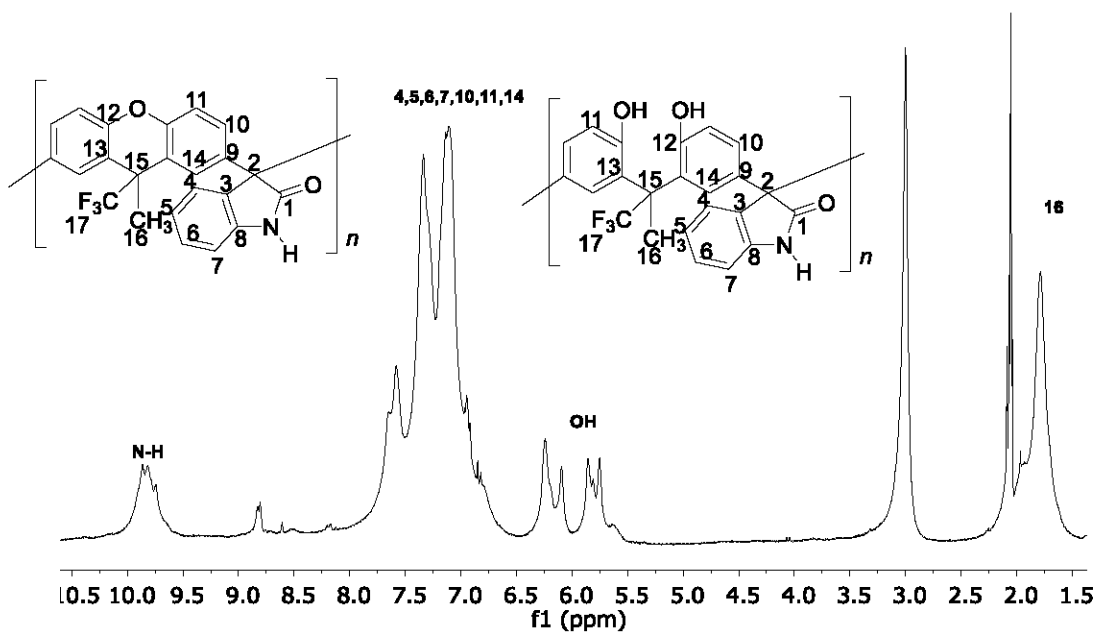


Figura 91. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona- d_6).

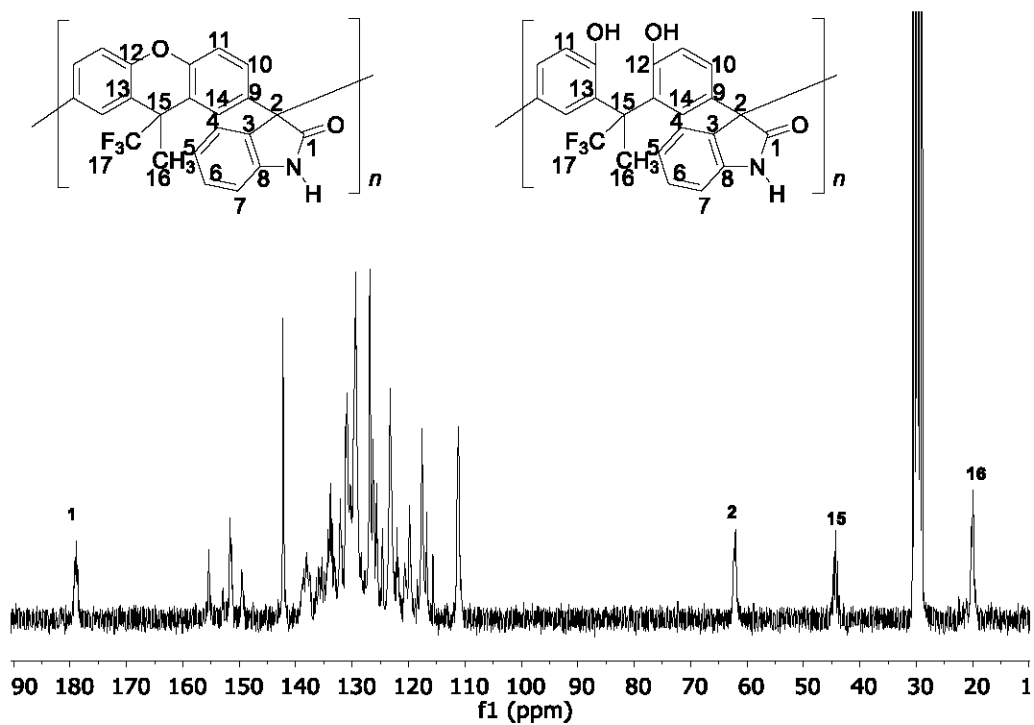


Figura 92. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, acetona- d_6).

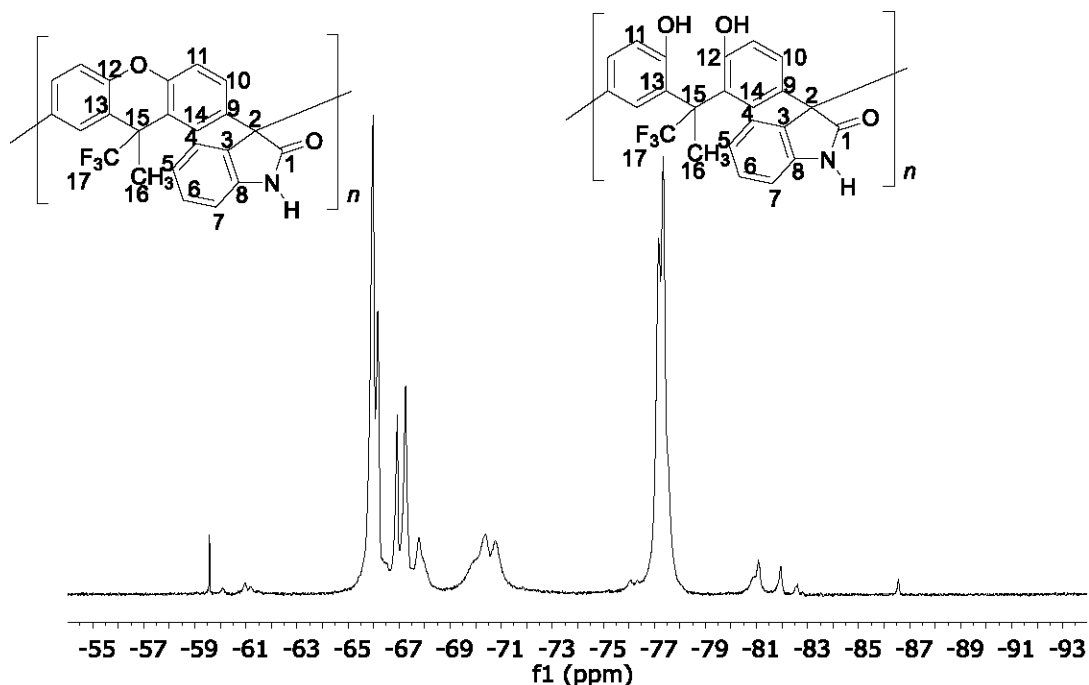


Figura 93. Espectro de RMN de ^{19}F (282 MHz, acetona- d_6).

En la figura 91 en donde se muestra el espectro de ^1H de PLG-55, se observan señales anchas y mucho traslape entre ellas; en el rango de 9.9 ppm a 9.7 ppm hay traslape de señales pertenecientes a los hidrógenos unidos a nitrógeno; en el rango de 7.6 ppm- 6.9 se encuentran las señales de los hidrógenos aromáticos; en la región de los 6.3 ppm- 5.7 ppm se encuentran cinco señales correspondientes a los hidrógenos unidos a oxígeno; la señal ancha en 1.78 ppm corresponde a los hidrógenos de los grupos metilo (16).

En la figura 92 se observa el espectro de ^{13}C , las señales son un poco anchas; la señal en 178 ppm corresponde al carbono del carbonilo (1), el rango de señales de 156 ppm-111 ppm corresponde a los carbonos aromáticos de la molécula; la señal en 62.05 ppm corresponde al carbono alifático (2), la señal en 44.30 ppm corresponde al carbono vecino al grupo trifluorometilo (15), la señal en 20.00 ppm pertenece al grupo metilo (16).

En la figura 93 donde se muestra el espectro de ^{19}F , se observan más señales de las esperadas (una para la estructura cerrada y otra para la estructura abierta), son angostas, las señales más grandes están en: -65.99 ppm, -66.17 ppm, -66.94 ppm, -67.26 ppm, -77.17 ppm y -77.35 ppm.

Se puede concluir que se tienen las dos estructuras: la abierta y la cerrada, la presencia de más de dos señales en el espectro de flúor es debido al arreglo espacial que estas estructuras pueden presentar.

4.2.10. Policondensación de bisfenol M3 con metilisatina (P8)

En la figura 94 se muestra la ruta de síntesis de los polímeros P8.

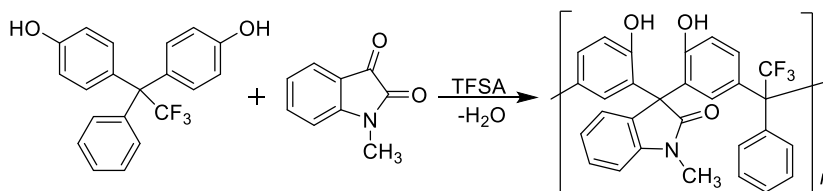


Figura 94. Ruta de síntesis de los polímeros P8.

Se realizó solo una síntesis en donde la concentración del bisfenol M3 fue de 0.43 M, el exceso de metilisatina fue de un 39.73 %, el volumen total fue de 2 ml de los cuales 0.3 fueron de TFSA; el tiempo de reacción fue de 2 hrs. 40 min.; el rendimiento de la reacción fue del 87.78 %, el polímero obtenido tiene una viscosidad inherente buena de 0.62.

En la figura 95 se muestra el espectro FT-IR del polímero.

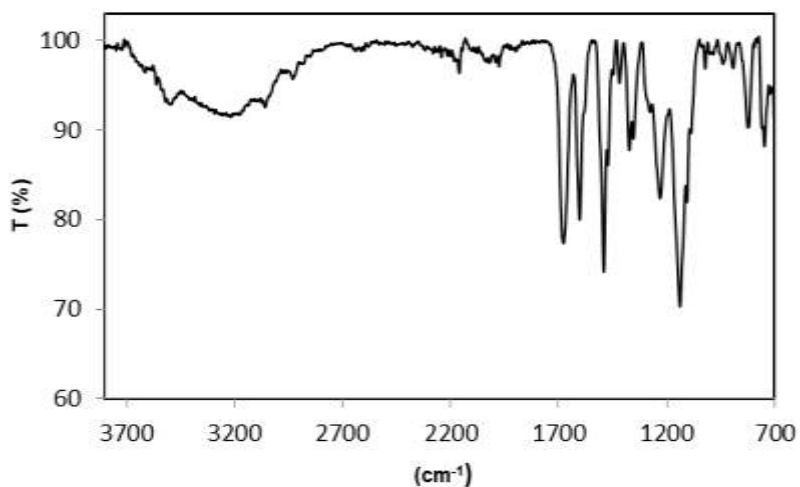


Figura 95. FT-IR del polímero P8.

En el espectro de la figura 95 se observan señales definidas y con intensidad grande; la señal correspondiente al grupo hidroxilo (3241 cm^{-1}) no es muy intensa; la señal del grupo carbonilo es fuerte y está en 1671 cm^{-1} , las señales del grupo trifluorometilo son intensas y están en 1224 cm^{-1} y 1138 cm^{-1} , las señales

correspondientes a la vibración C=C aromático se encuentran en 1603 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} y 1411 cm^{-1} ; las señales correspondientes a la vibración C-H aromático, están en 819 cm^{-1} y 746 cm^{-1}

En las figuras 96, 97, 98 y 99 se muestran los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT-135 y ^{19}F ; el disolvente deuterado empleado fue acetona d-6.

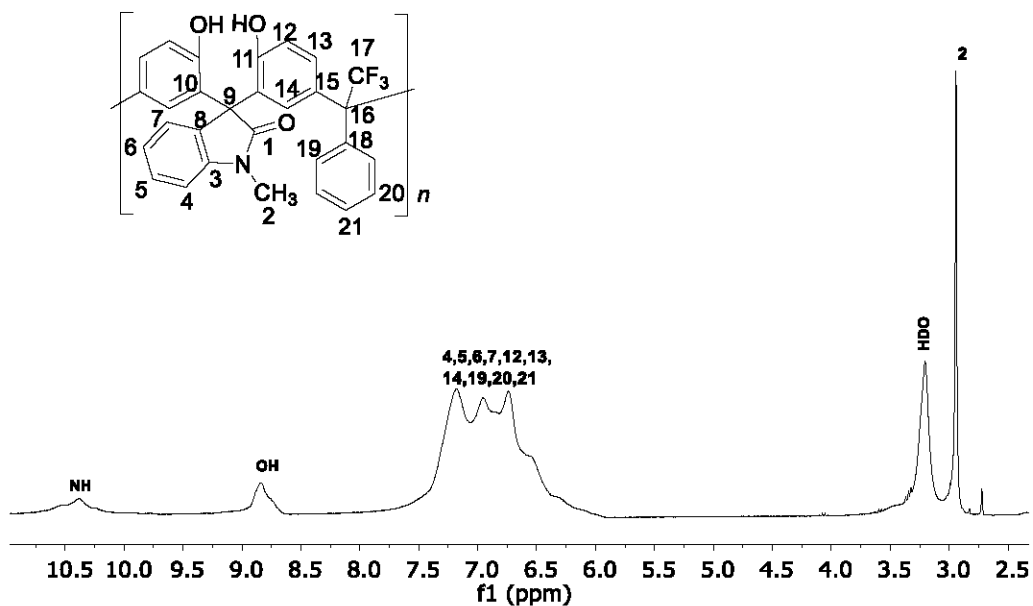


Figura 96. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, acetona-d6).

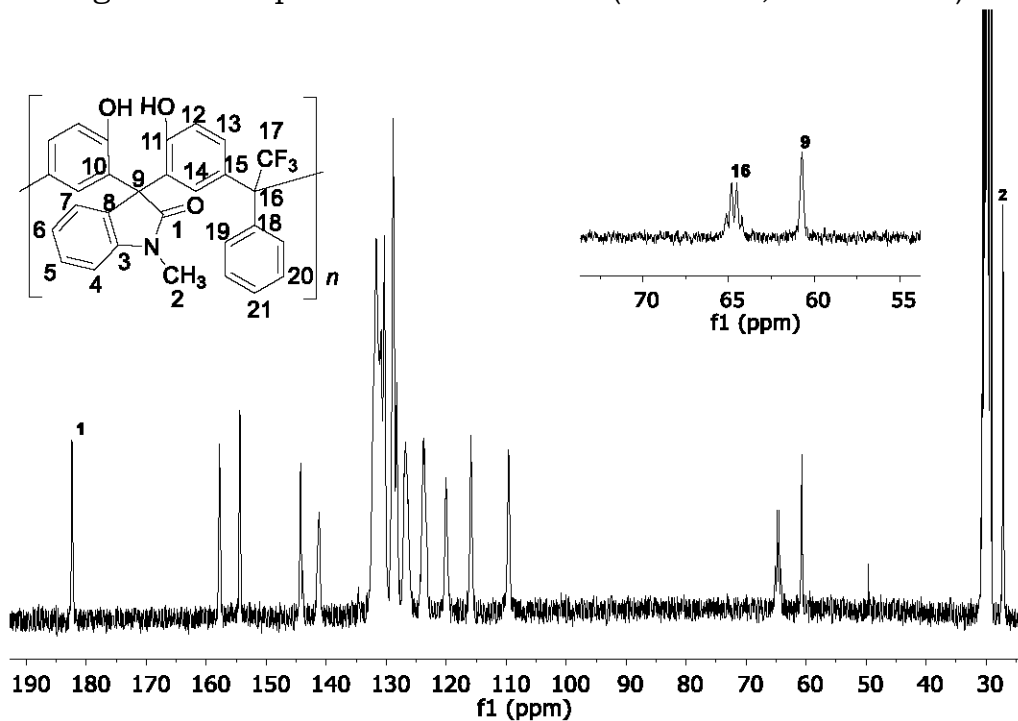


Figura 97. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, acetona-d6).

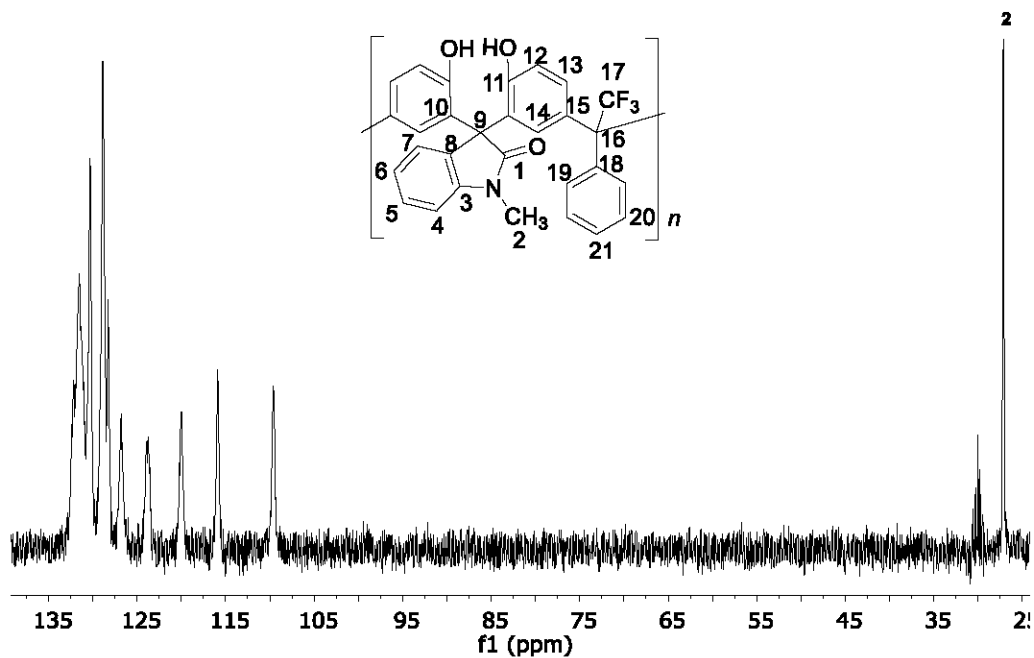


Figura 98. Espectro DEPT-135 (75 MHz, acetona-d6).

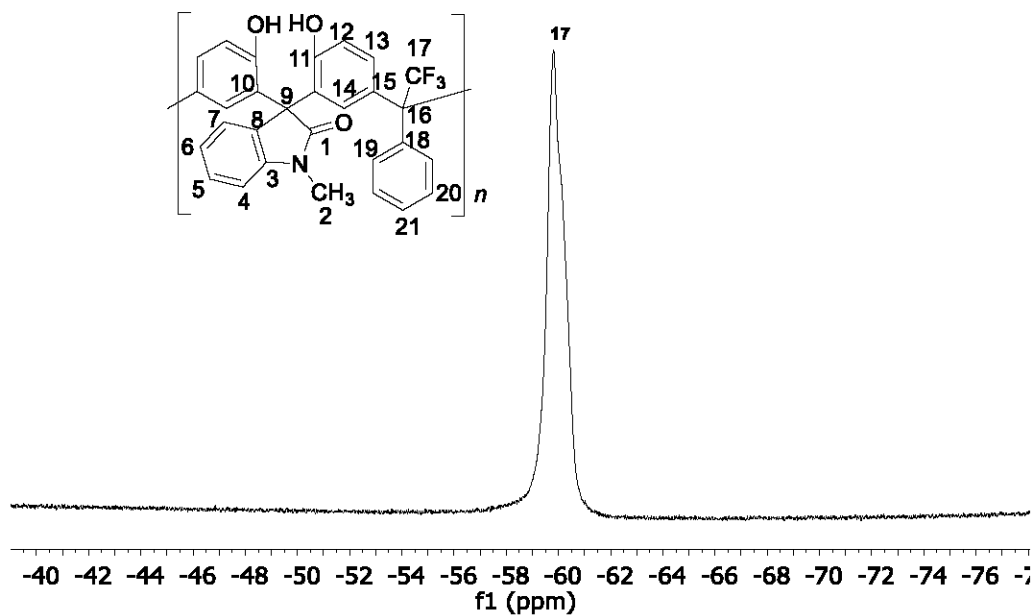


Figura 99. Espectro de RMN de ^{19}F (282 MHz, acetona-d6).

En la figura 96 en donde se muestra el espectro de ^1H del polímero P8, se observan señales anchas y mucho traslape entre las señales de los aromáticos (región de los 6.5 ppm-7.2 ppm), las señales correspondientes a los unidos con

oxígeno y nitrógeno están anchas y se encuentran en 10.38 ppm y 8.83 ppm, la señal correspondiente al grupo metilo (2) se encuentra en 2.94 ppm.

En la figura 97 se observa el espectro de ^{13}C , las señales son un poco anchas; la señal en 182.40 ppm corresponde al carbono del carbonilo (1), el rango de señales de 158 ppm-110 ppm corresponde a los carbonos aromáticos de la molécula; la señal tipo cuarteto en 64.60 ppm corresponde al carbono alifático (16), la señal en 60.69 ppm corresponde al carbono alifático (9), la señal en 18.23 ppm pertenece al grupo metilo (2).

En la figura 98 donde se observa el espectro DEPT-135, solo se observan los grupos CH y el grupo metilo presentes en el polímero, las señales pertenecientes a los carbonos aromáticos están en el rango de 132.2 ppm-109.5 ppm, el grupo metilo de la molécula se encuentra en 27.15 ppm.

En la figura 99 donde se muestra el espectro de ^{19}F , de manera sorprendente se observa solo una señal y además angosta en -59.81 ppm; esto nos indica que se tiene solo una estructura polimérica; por la presencia del grupo hidroxilo detectado en el espectro de FT-IR y por analogía de espectro de ^{19}F del monómero M3 el cual presenta una sola señal en -60 ppm, se concluye que la estructura polimérica obtenida es la abierta (la mostrada en los espectros).

4.3. Propiedades de los polímeros

4.3.1. Solubilidad

Se le realizaron pruebas de solubilidad a todos los polímeros, se encontró que los polímeros que fueron sintetizados por dos o más métodos diferentes poseen solubilidad en los mismos disolventes (P 1.1, P 1.2, P 1.3).

Tabla 14. Solubilidad cualitativa de los polímeros.

Disolvente	Polímeros										
	P1.1	P1.2	P1.3	P2.1	P2.3	P3	P4	P5	P6	P7	P8
NMP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMFA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMAAC	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
CHCl ₃	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Acetona	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+	+
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Donde: + es soluble y - es insoluble.

Se observa que el único polímero soluble en cloroformo es el que tiene solo estructuras cicladas (tipo xanténica), los demás polímeros al contener grupos hidroxilo no son solubles. Son destacables también los polímeros que son solubles en acetona, debido a que es un disolvente volátil, en principio estos polímeros podrían formar películas para membranas, por ejemplo: P4, P5, P7, P8; es relevante notar que estos poseen grupos halógeno en su estructura.

4.3.2. Propiedades térmicas

A todos los polímeros se les realizaron pruebas termogravimétricas (TGA). Se obtuvieron prácticamente los mismos termogramas cuando un polímero fue sintetizado por rutas distintas figuras 100 y 101; de hecho, se obtuvieron

prácticamente los mismos valores de Td. Una evidencia más de que por ambas rutas se llega al mismo producto.

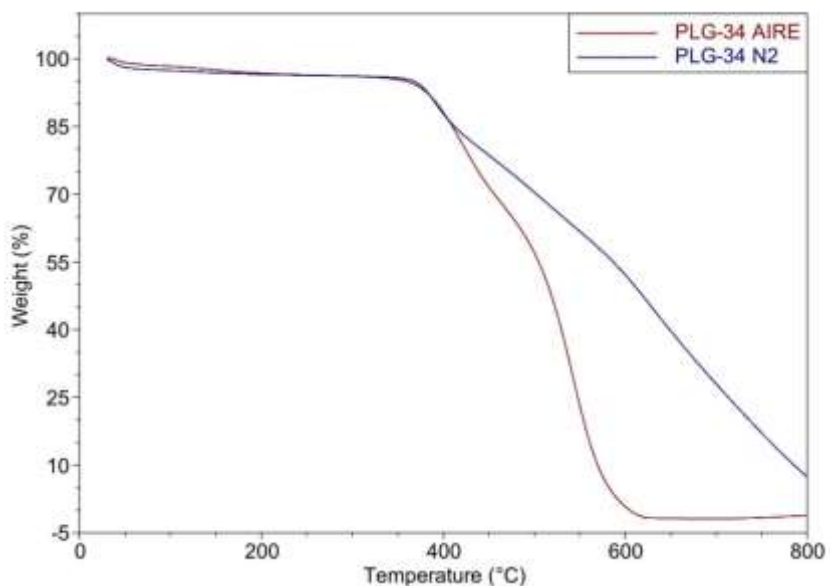


Figura 100. TGA de los polímeros P2.1.

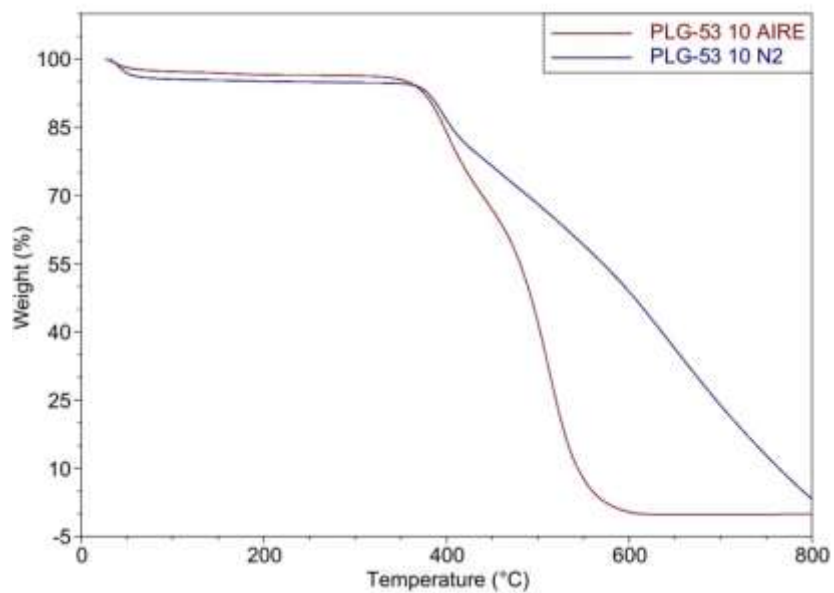


Figura 101. TGA de los polímeros P2.3.

Tabla 15. Propiedades térmicas de los polímeros.

Polímero	Td (onset), °C		Residuo a 800°C (wt%)
	N ₂	Aire	
P1.1	357.3	378.8	0.04
P1.3	378.3	359.7	0.04
P2.1	374.4	376.1	7.53
P2.3	377.2	373.2	3.33
P3	372.9	335.1	0.49
P4	78.28	77.56	5.13
P5	322.2	322.5	0.00
P6	370.0	380.8	59.78
P7	448.7	446.5	26.79
P8	379.4	362.8	46.36

Como se observa en la tabla 15, las temperaturas onset (es la temperatura donde se empieza a descomponer el polímero) varían dependiendo del polímero, siendo los polímeros que tienen dobles enlaces en su estructura (P4), los que descomponen a más baja temperatura y los que descomponen a más alta temperatura, son aquellos que no contienen dobles enlaces y además tienen en su estructura grupos trifluorometilos (P7, P8); es interesante también, que aquellos polímeros que tienen un alto porcentaje de residuo a 800°C (P6, P7 y P8). P6 se descompone en menos de la mitad de su peso inicial en atmósfera de nitrógeno, es relevante notar que este polímero se sintetizó a partir de bisfenol M1 y 2,2,2-trifluoroacetofenona; P8 el cual se descompone un poco más de la mitad de su peso se sintetizó a partir del bisfenol M3 y metilisatina; P7 el cual se descompone en un 70 % se sintetizó a partir de bisfenol M1 y 2,2,2-trifluoroacetona. De esto se concluye que el fragmento de trifluoroacetona, es más fácilmente fragmentable que el fragmento de trifluoroacetofenona en el polímero.

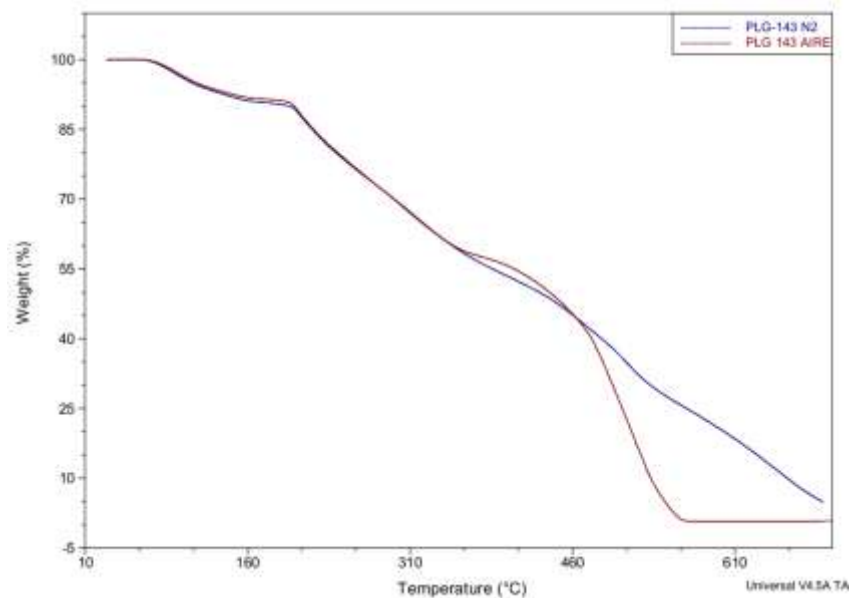


Figura 102. TGA de los polímeros P4.

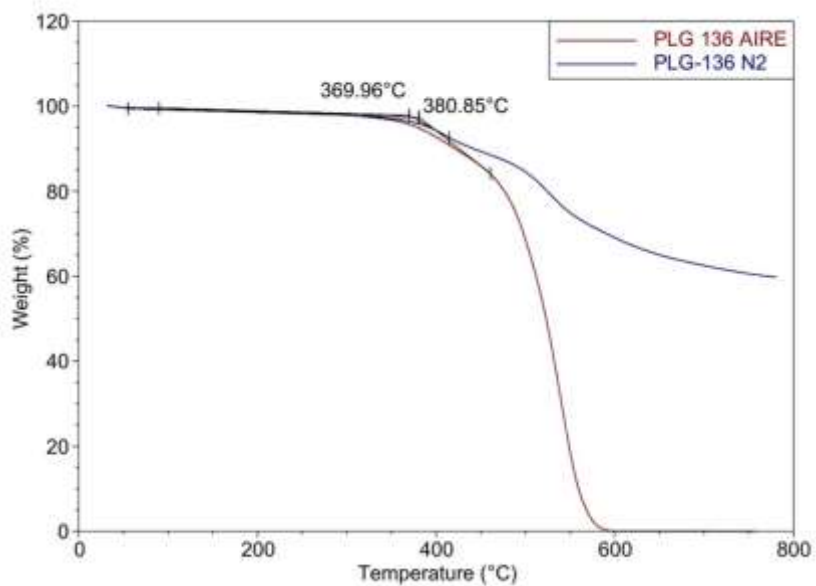


Figura 103. TGA de los polímeros P6.

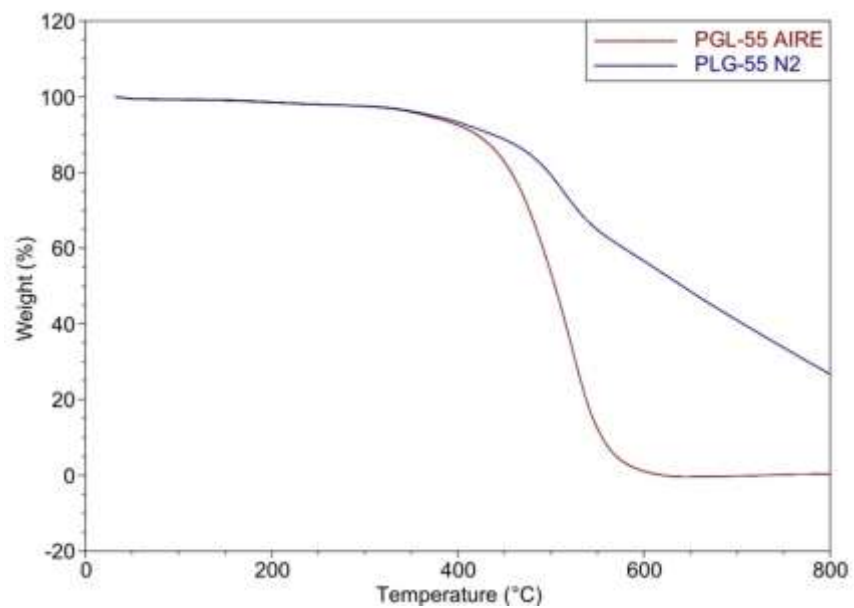


Figura 104. TGA de los polímeros P7.

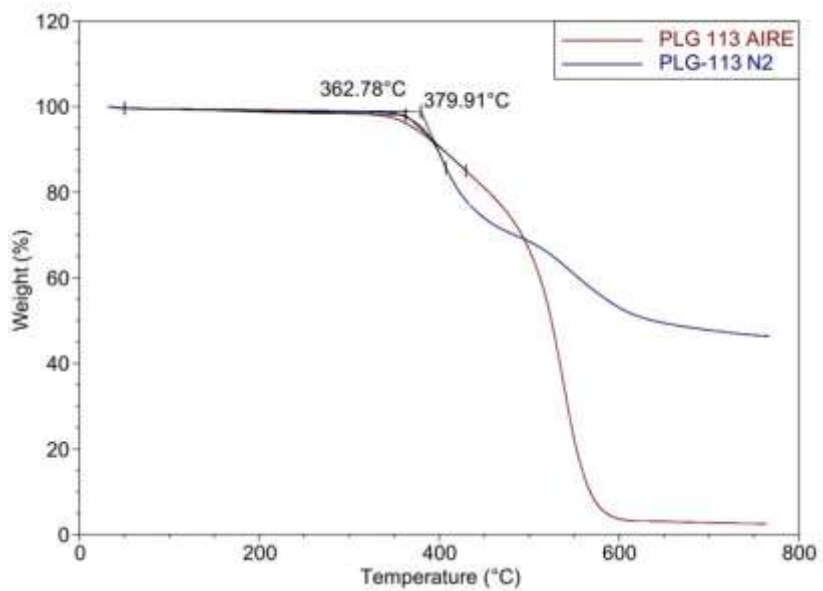


Figura 105. TGA de los polímeros P8.

5. Conclusiones

- Se obtuvieron por primera vez bisfenoles con fragmentos fluorados, con alto rendimiento y en condiciones de reacción suaves (a temperatura ambiente y en tiempos de reacción relativamente cortos).
- Se sintetizaron por primera vez productos poliméricos, por medio de reacciones de fenol con compuestos carbonílicos, que contienen fragmentos fluorados y/o con heterociclos mediante catálisis superácida.
- Se adquirieron polímeros a partir de tres métodos:
 1. One-pot.
 2. Síntesis del bisfenol y formación in situ del polímero mediante la adición de un ácido más fuerte.
 3. A partir del bisfenol previamente sintetizado.

De estas tres metodologías se encontró que la ruta dos era la menos eficiente y la ruta 3 era la más eficiente.

- De los fenoles utilizados se encontró el siguiente orden de reactividad, de mayor a menor: m-cresol, fenol y o-clorofenol. Estando los datos experimentales en concordancia con la teoría ya que el m-cresol contiene un grupo activante por lo que la reacción es más rápida y el o-clorofenol contiene un grupo desactivante por lo que la reacción es más lenta.
- Se encontró que la metilisatina como su bisfenol (M2), son menos reactivos que sus homólogos isatina y bisfenol M1.
- En todos los tipos de polímeros se obtuvieron fragmentos o polímeros con la estructura abierta, con excepción del polímero P4, en el cual solo se obtuvieron estructuras cerradas (tipo xanteno).
- Los polímeros sintetizados presentan isomería estructural, en especial los sintetizados con m-cresol y o-clorofenol. Solo el polímero P8, de manera sorprendente no presenta isomería.
- La presencia de halógenos como Cl o F, en el polímero le confiere una mayor solubilidad en disolventes polares.
- De manera general los polímeros sintetizados comienzan a descomponerse a temperaturas mayores a los 323 °C, siendo los primeros en descomponerse, los polímeros que tienen en su estructura dobles enlaces, seguidos de los que contienen grupos cloro; los que tardan más son aquellos que tienen grupos trifluorometilo.

6. Referencias

1. G. Odian, "Principles of Polymerization". *Wiley-Interscience*, 4° edición, 2004, 1-9.
2. W. Nutsch, "Tecnología de la madera y del mueble." *Reverté*, España, 2005, 19-27.
3. D. Hunter, "Paper making. The history and Technique of an Ancient Craft." *Dover Publications*, New York, 1978, 48-77.
4. L. Pilato, "Phenolic Resins A Century of Progress". Springer, 2010, 11-155.
5. Z. Rappoport, "The chemistry of phenols". *John Wiley and Sons*, 2003, 199-222.
6. T. Holopainen, L. Alvila, J. Rainio, T. T. Pakkanen. "Phenol-formaldehyde resol resins studied by ^{13}C -NMR spectroscopy, gel permeation chromatography and differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, V. 66, 1183-1193.
7. B.-H. Wang, J.-S. Dong, S. Chen, L.-L. Wang, J. Zhu. "ZnCl₂-modified ion Exchange resin as an efficient catalyst for the bisfenol-A production". *Chinese Chemical Letters*, 2014, V. 25, 1423-1427.
8. W. Schutyser, S.-F. Koelewijn, M. Dusselier, S. V. Vyver, J. Thomas, F. Yu, M. J. Carbone, M. Smet, P. V. Puyvelde, W. Dehaen, B. F. Sels. "Regioselective synthesis of renewable bisphenols from 2,3-pentanedione and their application as plasticizer". *The Royal Society of Chemistry*, 2014, V. 16, 1999- 2007.
9. 唐齐超, 吴虹. China, CN 1160704A.
10. V. M. Evansville, C. V. Hedges, M. Vernon. "Fluorinated monophenols and diphenols and method for their preparation". *Estados Unidos de America.*, General Electric Company, 1982, N. 4358624.
11. B. J. Nieder, N. Y. Brooklyn. "Halogenated condensation products". *Estados Unidos de America.*, 1948, N. 2435014.
12. R. J. Campbell, J. H. Klopfer, C. Park. "Process for preparing phenyl trichloro-ethanes". *Estados Unidos de America*, General Electric Company, 1978, N. 4 105 857.
13. A. E. Bal'tser, D. A. Zaitsev, N. G. Zubritskaya, A. G. Bazanov, N. N. Machalaba. "Chemistry and technology of chemical fibres". *Fibre Chemistry*, 2015, V. 47, 8-13.
14. P. Lereis, L. Mercedes, P. A. Bochicchio, A. Rabossi. "Xantenos y porfirinas, moléculas fotoactivables empleadas en el control de insectos plaga". *Revista Química Viva*, 2011, V. 3, 139-153.

15. R. Kumar, N. G. Chandra, V. Kumar, M. S. Singh. "A facile approach for the synthesis of 14-aryl- or alkyl-14h-dibenzo[a,j]xanthenes under solvent-free condition". *Tetrahedron Letters*, 2010, V. 51, N. 2, 442 – 445.
16. S. Habibzadeh, M. Forouzani, B. H. Ghasemnejad. "1,3-dibromo 5,5-dimethylhydantoin (DBH): A novel and efficient catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j] xanthenes under solvent-free conditions". 2011, *Science China Press*, V. 54, N. 6, 957–960.
17. R. Ramu, K. Laxminarayana, R. B. Vittal, B. Das, B. Ravikanth. "Iodine catalyzed simple and efficient synthesis of 14-aryl or alkyl-14-h-dibenzo[a,j]xanthenes". *J. Mol. Catal.*, 2006, V. 255, 74– 77.
18. B. J. Baruah, J. R. Sarma. "One step synthesis of dibenzoxanthenes". *Dyes and Pigments*, 2005, V. 64, 91–92.
19. M. Merajoddin, Z. M. Ali, Z. T. Hekmat, A. Hasaninejad, A. Khazaei, M. Mokhlesi, V. Khakyzadeh, P. F. Derakhshan, B. M. Hassan, E. Rostami, A. Arghoon, R. Roohandeh, A. Zare, M. Reza. "Ionic liquid triethylamine-bonded sulfonic acid $[Et_3N-SO_3H]Cl$ as a novel, highly efficient and homogeneous catalyst for the synthesis of β -acetamido ketones, 1,8-dioxo-octahydroxanthenes and 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes." *Journal of Molecular Liquids*, 2012, V. 167, 69–77.
20. A. Mobinikhaledi, H. Moghanian, M. Deinaizadeh. "*p*TFSA-catalyzed condensation of xylenols and aldehydes under solvent-free conditions: One-pot synthesis of 9H-xanthene or bisphenol derivatives". *C. R. Chimie*, 2013, V. 16, 1035–1041.
21. Z-P. Wei, F. Han, J. Gao, C-H. Yang, L. Ma. "Advances in isolation and synthesis of xanthone derivatives". *Chinese Herbal Medicines*, 2012, V. 4, N. 4, 87–102.
22. L. Jingang, F. Lin, Y. Shiyong, T. Liming, Y. Haixia. "Synthesis and characterization of fluorinated bisphenols and tetraphenols via a simple one-pot reaction." *Synthetic Communications*, 2012, V. 43, 2319-2325.
23. L. I. Olvera, M. G. Zolotukhin, C. O. Hernández, S. Fomine, J. Cárdenas, R. R. L. Gaviño, T. F. A. Ruiz. "Linear, single-strand heteroaromatic polymers from superacid-catalyzed step-growth polymerization of ketones with bisphenols". *ACS Macro. Lett.*, 2015, V. 4, 492–494.
24. M. T. Guzmán-Gutiérrez, R. D. Nieto, S. Fomine, L. S. Morales, G. M. Zolotukhin, G. M. C. Hernandez, H. Kricheldorf, S. E. Wilks. "Dramatic

- enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions”. *Macromolecules*, 2011, V. 44, 194–202.
25. G. López, O. H. Cruz, L. I. Olvera, M. G. Zolotukhin, S. Fomine. “Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. implications for polymer synthesis”. *J. Mol. Model*, 2014, V. 20, 2474-2483.
26. H. N. Song, H. J. Lee, H. R. Kim, E. K. Ryu, J. N. Kim. “Friedel-Crafts type reactions of some activated clic ketones with phenol derivates.” *Synthetic Communications*, 1999, V. 29, N. 19, 3303-3311.
27. M. Takuya, M. Hiroaki, Y. Masahiro, M. Shinsuke, M. Satoshi, K. Hiroshi, S. Katsuhiko. “Manufacture of aromatic compounds with high heat resistance and high refractive index.” *Osaka Gas Chemical Co., Ltd., Japan*, 2011, JP 2011074012.

7. Anexo 1

Las siguientes figuras muestran los termogramas de los polímeros P1.1, P1.3, P3 y P5.

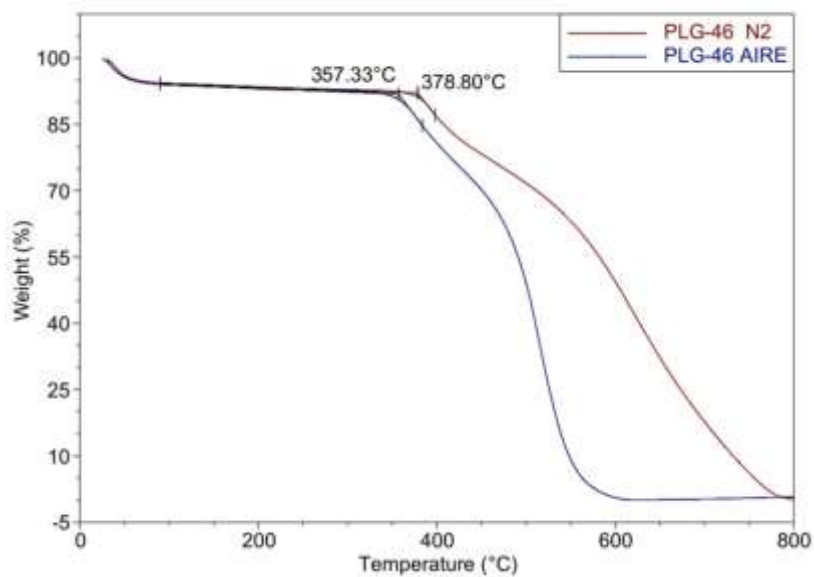


Figura 105. TGA de los polímeros P1.1.

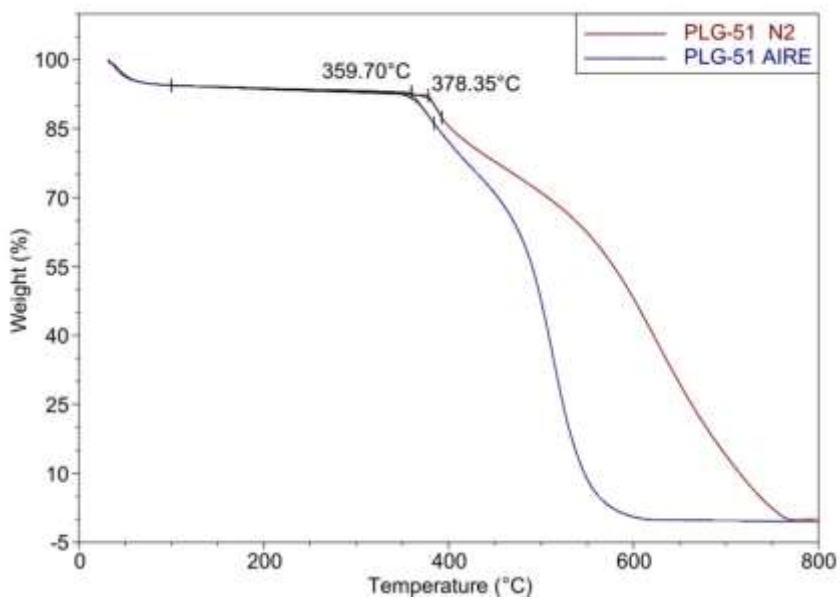


Figura 106. TGA de los polímeros P1.3.

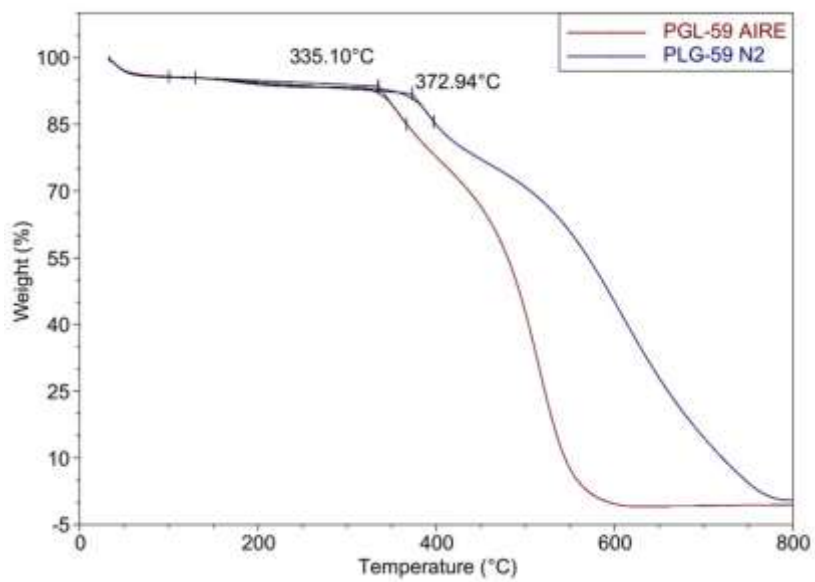


Figura 107. TGA de los polímeros P3.

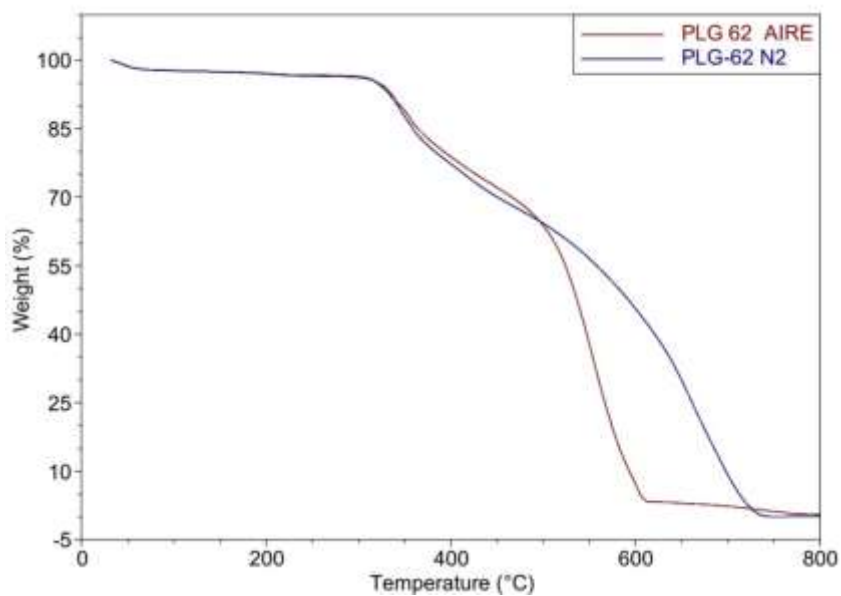


Figura 108. TGA de los polímeros P5.