



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

**“Síntesis y polimerización de los monómeros (1, 1' -BIFENIL)-
4,4' - DIALILCARBONATO y HENA(4-
ALICARBONATOFENOXI) CCICLOTRIFOSFACENO”**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

González López, José Abraham

Directores de Tesis:

Herrera gonzález, Ana María

2011.

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y el **Dr. Juan Coreño Alonso**; con apoyo financiero del proyecto PROMEP 2009-2010.

Agradecimientos

Gracias antes que nada, a Dios por iluminarme, cuidarme y permitirme alcanzar este objetivo.

A mi familia en general, especialmente a mis padres y hermanos por su incondicional apoyo.

A mis amigos, Diana, Nubia, Norma, Nancy, Toño, Oscar, Sonia, Armando, Fernando, Gilgamesh, Moisés, Isabel, Isaura, Carlos, Marco, Arturo y Paco; por haberme brindado su amistad y apoyo no sólo en este proyecto sino durante mi estancia en la Universidad.

Por último, pero no menos importante, a todos los profesores del área académica, en especial a la Dra. Ana María Herrera González, el Dr. Jesús García Serrano y el Dr. Juan Coreño Alonso por su apoyo y dedicación para la elaboración de esta tesis, así como por los consejos que me han dado y que me ayudarán a ser una mejor persona.

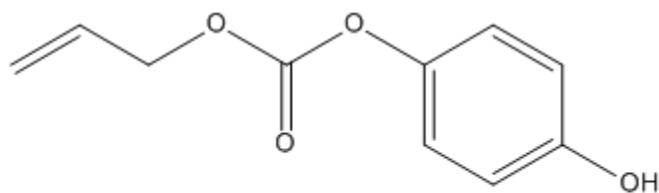
Índice

Índice de Compuestos.....	vii
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tablas.....	xiii
Símbolos y abreviaturas.....	xiv
Resumen.....	xvi
Introducción.....	xvii
Justificación.....	xix
Objetivos.....	xx
1 Antecedentes.....	1
1.1 Polímeros.....	1
1.2 Clasificación de los polímeros.....	2
1.2.1 Origen.....	2
1.2.2 Por su relación producción costo.....	5
1.2.3 Clasificaciones secundarias de los polímeros.....	7
1.3 Mecanismos de polimerización.....	8
1.3.1 Polimerización por etapas o pasos.....	8
1.3.2 Polimerización en cadena.....	9
1.4 Policarbonatos.....	10
1.4.1 Historia.....	11

1.4.2	Propiedades y aplicaciones	14
1.5	Síntesis de policarbonatos	17
1.5.1	Obtención por condensación Schotten - Baumann.....	18
1.5.2	Obtención vía transesterificación.....	19
1.5.3	Obtención vía radicales libres.....	19
1.6	Monómeros alilcarbonato	20
1.7	Fosfacenos.....	23
1.7.1	Aplicaciones de ciclomatrices poliméricas de fosfacenos.....	26
1.7.2	Síntesis de cicloorganofosfacenos precursores de organo ciclomatrices poliméricas de fosfacenos.	27
2	Desarrollo experimental.....	29
2.1	Equipo.....	29
2.2	Reactivos y disolventes.....	30
2.3	Síntesis del compuesto hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclofosfaceno (V)....	32
2.3.1	Etapa 1. Síntesis del compuesto 4-alilcarbonatofenol (III)	32
2.3.2	Etapa 2. Síntesis del hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno (V) 35	
2.4	Polimerización del monómero hexa(4-alilcarbonatofenoxi) ciclotrifosfaceno.....	36
2.4.1	Caracterización del poli(hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno) (P4ACFCTF)	36

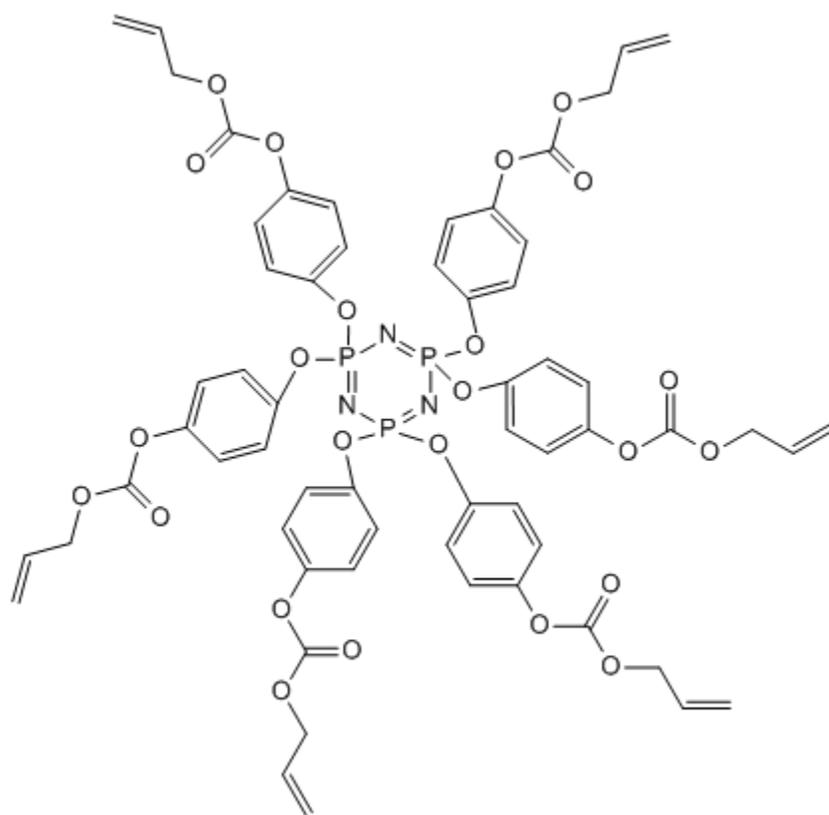
2.5	Síntesis del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato	37
2.5.1	Caracterización del compuesto bifuncional [1,1'-bifenil]-4,4'- dialilcarbonato.	38
2.5.2	Caracterización del compuesto [1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato. 39	
2.6	Obtención del poli[(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato].....	40
2.6.1	Caracterización del poli [(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato].....	41
2.7	Determinación de la solubilidad de los compuestos sintetizados	41
3	Discusión de resultados	42
3.1	Síntesis de los compuestos III, V, VII, VIII, P(11B44DC) y P(H4ACFCTF) 42	
3.1.1	Hexa(alil-4carbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.	42
3.2	Polimerización del hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.	51
3.3	Síntesis de los compuestos [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato y alil(4'- hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-il)carbonato.	54
3.3.1	[1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato	54
3.3.2	[1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato.	58
3.4	Análisis elemental	62
3.5	Polimerización del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato (VII).....	62
3.6	Solubilidad de los compuestos obtenidos	65
3.7	Temperaturas de fusión de los compuestos.....	66

3.8	Propiedades térmicas de los compuestos sintetizados.....	67
	Conclusiones.....	69
	Referencias	70



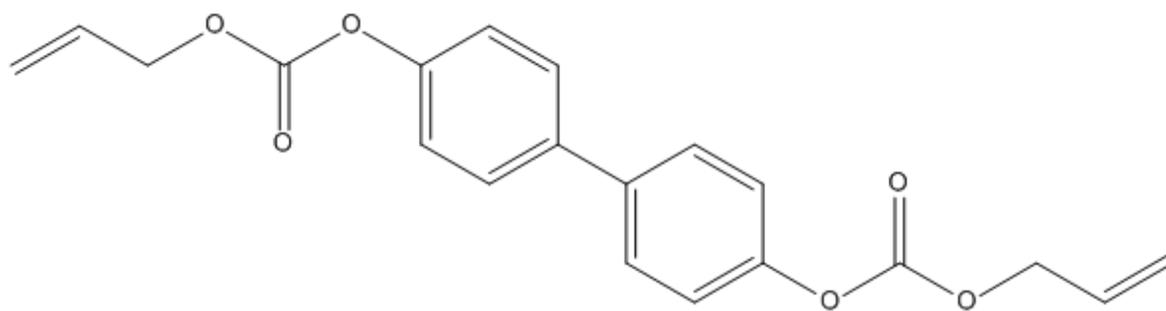
4-alilcarbonatofenol

Compuesto III

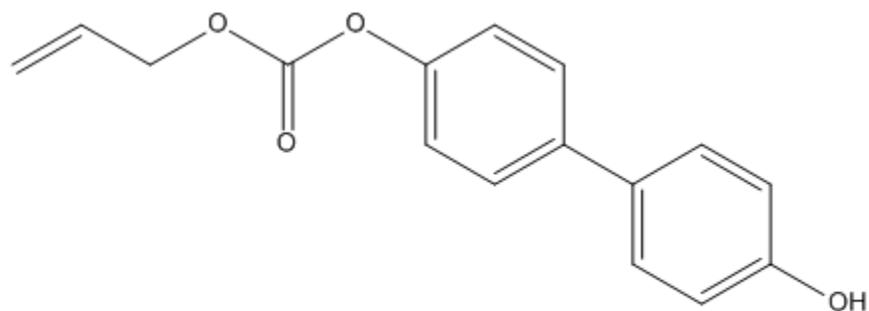


hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno

Compuesto V



[1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato
Compuesto VII



[1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato
Compuesto VIII

Índice de Figuras

Figura 1.1 Estructura de la queratina, proteína presente en los seres humanos. ...	3
Figura 1.2 Estructura del almidón, polímero natural presente en la mayoría de los vegetales.	4
Figura 1.3 Estructura de la nitrocelulosa, polímero semisintético producido a partir de la reacción entre el algodón y ácidos sulfúrico y nítrico.	4
Figura 1.4 Unidades repetitivas de algunos polímeros sintéticos producidos industrialmente.	5
Figura 1.5 Tipos de cadenas poliméricas. a) Lineal b) Ramificada c) Red tridimensional.	7
Figura 1.6 a) Homopolímero, b) Copolímero, c) Copolímero al azar, d) Copolímero alternado, e) Copolímero de bloque, f) Copolímero injertado.	8
Figura 1.7 Reacción de policondensación entre el etilenglicol y el ácido tereftálico.	9
Figura 1.8 Obtención del policarbonato CR-39 vía polimerización por adición, utilizando como iniciador peróxido de benzoílo.	10
Figura 1.9 Unidad de repetición de un policarbonato, donde R puede ser del tipo aromático, alifático o cicloalifático.	10
Figura 1.10 Esquema de las reacciones que llevó a cabo Einhorn.	12
Figura 1.11 (a) Estructura del policarbonato CR-39, el primer policarbonato comercializado. (b) Bombardero B-17 uno de los más utilizados en la segunda guerra mundial.	13

Figura 1.12 Reacción Schotten – Baumann para la obtención de policarbonatos de alto peso molecular.	18
Figura 1.13 Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato.	19
Figura 1.14 Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.	19
Figura 1.15 a) Monómero divinílcarbonato y b) monómero dialilcarbonato.	20
Figura 1.16 Ruta sintética para producir el monómero CR-39.	21
Figura 1.17 Síntesis del monómero CR-39 a partir de alilcloroformiato y un glicol.	21
Figura 1.18 Crecimiento del monómero monoalílico vía radicales libre	22
Figura 1.19 Polimerización del monómero dialílico vía radicales libres.	22
Figura 1.20 Estructura general de los fosfacenos lineales.	24
Figura 1.21 Estructura química de fosfacenos que contienen átomos de carbono, azufre (IV), azufre (VI), y átomos metálicos.	24
Figura 1.22 (a) Estructura general de un oligómero fosfaceno cíclico, (b) estructura general de un oligómero fosfaceno lineal.	25
Figura 1.23 Estructura general de los polímeros fosfacenos ciclolineales.	25
Figura 1.24 Estructura general de una ciclomatriz polimérica de fosfacenos.	25
Figura 1.25 Estructura general de matriz lineal polimérica de fosfacenos.	26
Figura 1.26 Estructura general de un polímero lineal hidrocarbonado con grupos ciclofosfacenos colgantes.	26

Figura 1.27 Esquema general de reacción para la obtención de varios tipos de ciclofosfacenos hexasustituidos.	27
Figura 1.28 Esquema de la síntesis de un monómero hexafuncional con dobles enlaces terminales y el grupo benzoato de alilo dentro de su estructura.	28
Figura 2.1 Ruta sintética del compuesto hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.....	32
Figura 2.2 Sistema de reacción para la primera síntesis.....	33
Figura 2.3 Reacción entre la hidroquinona y el alilcloroformiato para la obtención del compuesto intermediario 4-alilcabonatofenol.	34
Figura 2.4 Ruta de síntesis para la obtención del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato	37
Figura 2.5 Ruta de síntesis del poli [(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato].....	40
Figura 3.1 Espectro IR del compuesto III.	44
Figura 3.2 Espectro de RMN ¹ H del compuesto III.....	46
Figura 3.3 Espectro de IR del compuesto V.....	48
Figura 3.4 Espectro RMN ¹ H del compuesto V.	50
Figura 3.5 Espectro de RMN ³¹ P del compuesto V.	51
Figura 3.6 Espectro de RMN ¹ H del P(H4ACFCT).	52
Figura 3.7 Espectro de RMN ¹ H del PH4ACFCTF.	53
Figura 3.8 Espectro IR del compuesto VII.....	54
Figura 3.9 Espectro de RMN ¹ H del compuesto VII.	56

Figura 3.10 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto VII.	57
Figura 3.11 Espectro IR del compuesto VIII.	58
Figura 3.12 Espectro RMN ^1H del compuesto VIII.	60
Figura 3.13 Espectro RMN ^{13}C del compuesto VIII.	61
Figura 3.14 Porcentaje en gel extraído de las pruebas de polimerización del monómero dialílico en función del tiempo de reacción.	63
Figura 3.15 Espectros IR del monómero dialílico (azul) y de su homopolímero (negro).	64
Figura 3.16 Curvas de TGA de los polímeros obtenidos.	68

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Reactivos utilizados y sus propiedades.....	30
Tabla 2.2 Disolventes utilizados y sus propiedades.	31
Tabla 3.1 Asignación de las principales bandas de absorción de IR del compuesto III.	44
Tabla 3.2 Asignación de las señales del espectro de RMN ¹ H del compuesto III.	46
Tabla 3.3 Asignación de las principales bandas de absorción de IR del compuesto V.....	48
Tabla 3.4 Asignación de las señales del espectro de RMN ¹ H del compuesto V..	50
Tabla 3.5 Asignaciones de las bandas de IR del espectro VII.	55
Tabla 3.6 Resumen de las señales del espectro de RMN ¹ H del compuesto VII. .	56
Tabla 3.7 Asignaciones de las señales de IR del compuesto VIII.	59
Tabla 3.8 Asignaciones de las señales de RMN ¹ H del compuesto VIII.....	60
Tabla 3.9 Resultados de la técnica de análisis elemental.	62
Tabla 3.10 Solubilidad de los compuestos obtenidos.....	65
Tabla 3.11 Puntos de fusión de los compuestos III, VII y el P11B44DC.	67

Símbolos y abreviaturas

ACF: alilcloroformiato

δ : desplazamiento químico en partes por millón (ppm) en RMN. Vibración de deformación en IR.

d: señal doble

DMSO- d_6 : Dimetilsulfóxido deuterado (C_2D_6SO)

g: gramos

h: Hora

HCCTF: Hexaclorociclotrifosfaceno

Hz: Hertz

IR: Infrarrojo

J : Constante de acoplamiento

LOI: Índice de oxígeno limitante

m: Señal múltiple

MHz: Mega Hertz

mL: Mililitros

mmol: Milimol

$^{\circ}C$: Grados Celsius

p : para

PC: Policarbonato

PBO: Peróxido de benzoílo

P(4ACFCTF): Poli (hexa(4alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno)

P(11B44DC): Poli((1,1'bifenil)-4,4'dialilcarbonato)

PM: Peso molecular

ppm: Partes por millón

RMN ¹³C: Resonancia magnética nuclear de ¹³C.

RMN ¹H: Resonancia magnética nuclear de ¹H.

s: señal simple

T: Temperatura

t: señal triple

T.f.: Temperatura de fusión o punto de fusión

TGA: Análisis Termogravimétrico

THF: Tetrahidrofurano

TMS: Tetrametilsilano

UV: Ultravioleta

ν: vibración de elongación en IR.

Φ: Anillo aromático

Los polímeros han tenido un incremento importante en el ámbito industrial, y los policarbonatos son un claro ejemplo. Los policarbonatos tienen diversas aplicaciones gracias al conjunto de propiedades mecánicas, ópticas y estéticas que presentan. La mayoría de los policarbonatos presentan una buena estabilidad térmica, pero no se tiene conocimiento de algún policarbonato con la propiedad de retardador a la flama.

Los poliorganofosfacenos, son una familia de compuestos que se caracterizan por ser polímeros orgánicos con el grupo fosfaceno dentro de su estructura. Este tipo de materiales ha demostrado ser un buen prospecto para producirlos a gran escala, porque tienen la propiedad de ser retardadore a la flama.

En el presente trabajo se reporta la **síntesis, caracterización y polimerización** de dos nuevos monómeros alilcarbonato, el **1,1'-bifenil-4,4'-dialilcarbonato** y el **hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno**, así como su **comportamiento térmico** de los polímeros obtenidos.

Introducción

Desde que el ser humano existe ha buscado la forma de mejorar sus condiciones de vida; los materiales han sido parte importante de esa misión. Los materiales han sido y son tan importantes que algunas épocas de la historia han llevado el nombre del material que más se utilizaba, por ejemplo la Edad de Piedra.

En la antigüedad los materiales se clasificaban en vegetales, animales o minerales, estos últimos de particular interés, ya que desde la época de los alquimistas y hasta nuestros días han sido los de mayor importancia desde el punto de vista tecnológico, por otro lado, los materiales animales y vegetales tenían otras aplicaciones y eran muy utilizados por los artesanos medievales, muchos de aquellos materiales eran lo que actualmente conocemos como materiales poliméricos, los cuales tienen una gran utilidad en diferentes industrias como la textil, la del calzado, la inmobiliaria, la aeroespacial, etc., e incluso está previsto que sigan teniendo gran utilidad en el futuro (1).

Un claro ejemplo de los materiales poliméricos que se utilizan hoy en día, son los policarbonatos (PC). Los PC presentan importantes propiedades como: elevada resistencia al impacto, alta resistencia térmica, dureza, rigidez, transparencia, resistencia al fuego, resistencia a la abrasión y alto índice de refracción entre otras, las cuales se deben generalmente a su estructura. Los policarbonatos tienen una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo: cascos para astronautas, CDs / DVDs, partes de automóviles, tanques de combustible para bombarderos, ventanas antibalas, etc. Algunos tipos de policarbonatos también presentan buenas propiedades ópticas, llegando a reemplazar al vidrio inorgánico (Crown) en la fabricación de lentes oftálmicas.

Algunos PC mantienen sus propiedades a temperaturas superiores a los 100°C, pero si algún tipo de policarbonato presentara la propiedad de retardador

a la flama y por lo tanto mayor estabilidad térmica generaría materiales con mayor cantidad de aplicaciones. Se han reportado que poliésteres con el anillo fosfacénico tienen mayor estabilidad térmica, superiores a 300°C (2).

Justificación

Los policarbonatos son polímeros de ingeniería con propiedades muy relevantes, es por eso que su importancia industrial ha ido en aumento en los últimos años, por lo tanto la síntesis de monómeros que puedan producir policarbonatos es una línea importante de la química de polímeros y ésta, a su vez, de la Ciencia de los Materiales.

Actualmente, los polímeros compiten contra otros materiales como algunos metales y materiales compuestos, es por eso que se necesitan desarrollar nuevos materiales poliméricos con propiedades de alto desempeño. Los poliorganofosfacenos han demostrado ser materiales con un buen futuro industrial, principalmente por la propiedad de retardador de la flama, libre de halógenos. En la literatura se encuentran poliorganofosfacenos con el grupo éster en su estructura, los cuales son obtenidos a partir de la reacción entre un alcohol con el grupo benzoato de alilo y el hexaclorociclotrifosfaceno, este monómero es polimerizado vía radicales libres con PBO como iniciador. Se ha reportado que el polímero antes descrito presenta la propiedad de retardador de la flama (2). En este trabajo se propone la síntesis y caracterización de nuevos polímeros alilcarbonato, uno de ellos con propiedades de retardador de la flama.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos compuestos alilcarbonato monofuncionales, bifuncionales y hexafuncionales, precursores de policarbonatos.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar monómeros alilcarbonatos, precursores de polímeros de ingeniería.
2. Sintetizar polímeros a partir de los monómeros di- y hexafuncionales, con propiedades de retardadores a la flama.
3. Caracterizar los compuestos por técnicas espectroscópicas de FTIR, RMN de ^1H y ^{13}C así como por análisis elemental, punto de fusión y pruebas de solubilidad.
4. Determinar el comportamiento térmico de los polímeros mediante la técnica de TGA.

1 Antecedentes

1.1 Polímeros

Hoy en día, los polímeros son materiales imprescindibles en nuestras labores cotidianas, de hecho han estado presentes en la historia del ser humano, ya que la celulosa, la lana y el caucho son polímeros naturales. Actualmente, podemos encontrar polímeros sintéticos en la ropa, celulares, cascos para astronautas y algunas otras aplicaciones (3).

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define un polímero como una molécula de relativamente alto peso molecular (macromoléculas), cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de bajo peso molecular (monómeros). Señalando que la frase “relativamente alto peso molecular” se refiere a que si se introducen o retiran una o varias de estas unidades monoméricas, las propiedades del polímero no se ven alteradas (4).

Una de las principales diferencias entre los polímeros y los materiales de relativamente bajo peso molecular, son las propiedades mecánicas. En el caso de los polímeros, estas propiedades se encuentran gobernadas por una serie de factores que se relacionan directamente con la constitución de la molécula individual (monómero), es decir, a la naturaleza de los átomos constituyentes de la cadena polimérica, la unión entre los monómeros y entre las cadenas, el peso molecular y cómo éste se encuentra distribuido, así como las ramificaciones o entrecruzamientos de la cadena principal. Otros factores que también influyen significativamente son la orientación de las cadenas y la cristalinidad.

La química de polímeros comenzó alrededor de la década de 1920, cuando se tenía la idea de que el caucho, cuya fórmula empírica es C_5H_8 , estaba constituido por pequeñas unidades moleculares y éstas a su vez, estaban unidas

mediante fuerzas intermoleculares. Esta idea errónea persistió durante varios años, hasta que el químico alemán, Hermann Staudinger, comprobó que los materiales como el caucho, la gelatina y la celulosa estaban formados por enormes cadenas, cada una de las cuales contenía miles de átomos unidos entre sí por medio de enlaces covalentes. Actualmente, los polímeros son tan importantes, que alrededor del 90% de la industria química está relacionada con polímeros (5).

1.2 Clasificación de los polímeros

Existen varias formas para clasificar a los polímeros sin ser excluyentes entre sí, las más comunes son las siguientes (6):

- I. Por su origen
- II. Por su relación producción/costo
- III. Clasificaciones secundarias de los polímeros

1.2.1 Origen

Dentro de esta clasificación los polímeros se subdividen de la siguiente manera:

- a. Naturales
- b. Semisintéticos
- c. Sintéticos

1.2.1.1 Naturales

Este tipo de polímeros está dentro de la naturaleza, sin que el ser humano intervenga directamente en su fabricación. Ejemplos claros son las proteínas, polisacáridos, el ADN, así como también algunos lípidos de origen animal. La celulosa, el almidón y el grafito también entran en esta subdivisión.

Las proteínas son polímeros que se conforman de aminoácidos, y se destacan por aportar el 50% del peso seco de todos los tejidos animales, es decir, son la base estructural del cuerpo humano. Desarrollan funciones importantes como el transporte y almacenamiento de sustancias vitales, y funciones de protección contra las enfermedades. Un ejemplo de este tipo de polímeros es la queratina, una proteína con estructura helicoidal (**Figura 1.1**), la cual se encuentra en la piel de los seres humanos, así como en uñas y cabello.

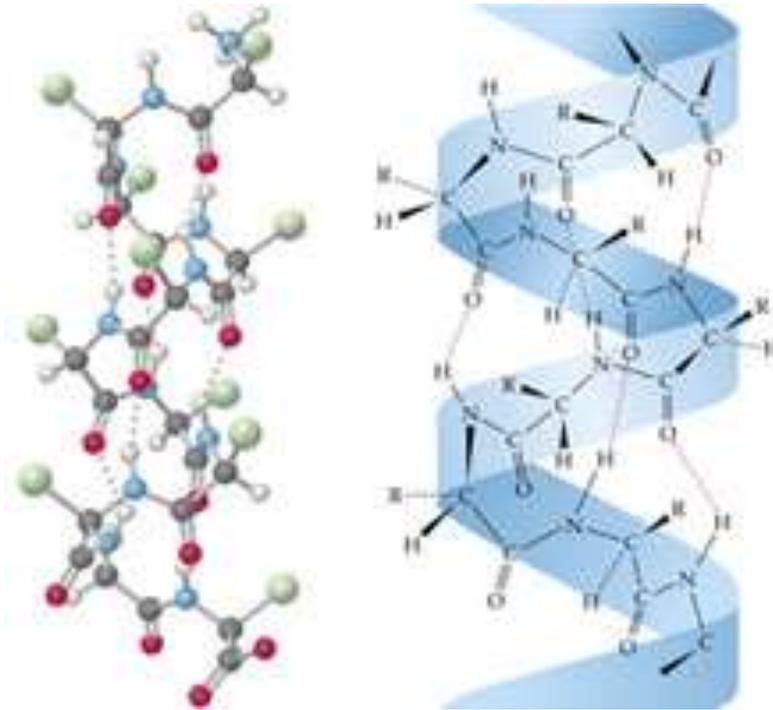


Figura 1.1 Estructura de la queratina, proteína presente en los seres humanos.

Otro polímero natural es el almidón, formado por cadenas muy largas de monosacáridos. La importancia de este polímero radica en que constituye entre un 70 y un 80 por ciento de las calorías que consumen los humanos. Se observa la estructura de este polímero en la **Figura 1.2**.

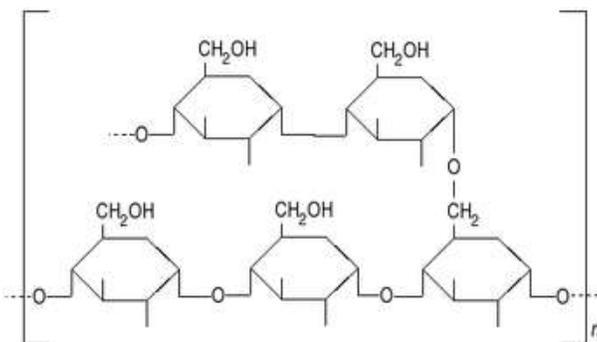


Figura 1.2 Estructura del almidón, polímero natural presente en la mayoría de los vegetales.

1.2.1.2 Semisintéticos

También conocidos como polímeros artificiales, son el producto de modificaciones realizadas a través de procesos químicos de algunos polímeros naturales, por ejemplo: la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado. La nitrocelulosa (**Figura 1.3**) se fabrica a partir de algodón, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Sus principales aplicaciones abarcan explosivos, propulsores para cohetes, pinturas, entre otras.

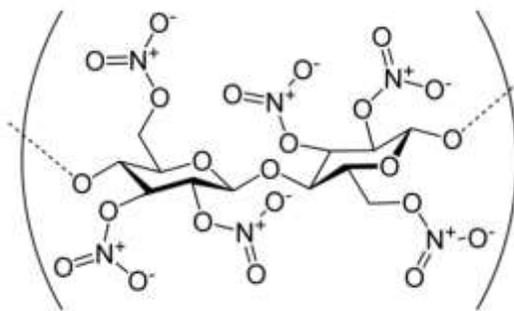


Figura 1.3 Estructura de la nitrocelulosa, polímero semisintético producido a partir de la reacción entre el algodón y ácidos sulfúrico y nítrico.

1.2.1.3 Sintéticos

Los polímeros sintéticos son fabricados por el ser humano a partir de productos derivados del petróleo. Algunos ejemplos son el policloruro de vinilo (PVC), utilizado en la fabricación de tuberías, envases para agua, etc., presenta propiedades como tenacidad, rigidez, estabilidad dimensional y buena resistencia al ambiente. El poliestireno (PS) es otro polímero de importancia industrial, utilizado principalmente para fabricar vasos desechables, envolturas para algunos alimentos, lámparas, tapones y espumas aislantes. El polipropeno (PP) se utiliza como plástico de embalaje, envases, en la fabricación de alfombras, cajas para botellas de refrescos, útiles de laboratorio y juguetes. Otro ejemplo son los **policarbonatos**, utilizados en aplicaciones como cascos de astronautas, cubiertas protectoras para celulares de gama alta, ventanas antibalas. En la **Figura 1.4** se muestra la estructura química de cada uno de los polímeros sintéticos mencionados.

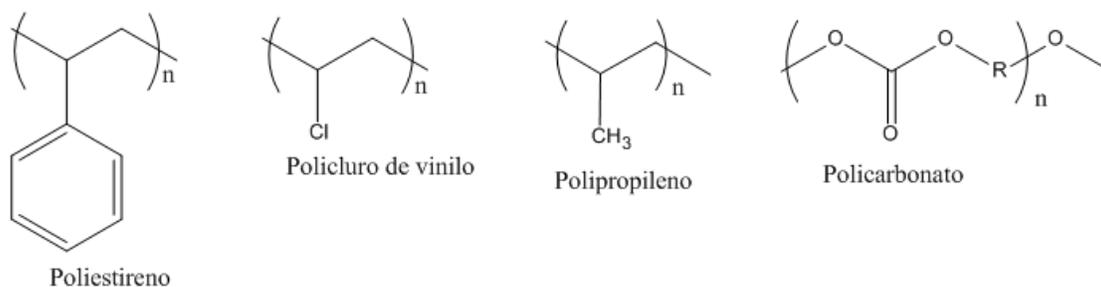


Figura 1.4 Unidades repetitivas de algunos polímeros sintéticos producidos industrialmente.

1.2.2 Por su relación producción costo

Dentro de esta clasificación los polímeros se subdividen en tres categorías:

- I. *Commodities*
- II. Polímeros de ingeniería
- III. Polímeros de especialidad

1.2.2.1 Commodities

Se les conoce también como polímeros de gran tonelaje, se caracterizan por su gran volumen de consumo y bajo precio. Los principales polímeros de esta categoría son el PET, HDPE, PVC, LDPE, PP y PS, entre otros.

1.2.2.2 Polímeros de ingeniería

En general, se caracterizan por ser materiales que tienen propiedades superiores a los plásticos de gran volumen. Presentan buena estabilidad térmica y buena resistencia tensil y mayor tenacidad. En los mercados que demandan alto desempeño es donde se encuentra su principal aplicación (7). La relación producción/costo es bajo volumen de producción/alto costo.

Los poliacetales, poliamidas, **policarbonatos**, poliésteres, polióxido de fenilo, entre otros, son ejemplos de este tipo de materiales. Estos polímeros compiten en el mercado no sólo contra otros polímeros, sino también contra otros materiales como los metales, tales como el aluminio, acero, cobre, hierro, magnesio, zinc y latón (6).

1.2.2.3 Polímeros de especialidad

Estos polímeros tienen un mercado pequeño pero muy importante en la industria aeroespacial, electrónica, y también son utilizados en prótesis biomédicas debido a sus propiedades superiores de superficie, optoelectrónicas y eléctricas. Los más importantes en esta clase son algunos poliésteres aromáticos, poliamidas, ionómeros, **poliorganofosfacenos**, fibras de alto desempeño, poliacetilenos y otros polímeros conductores de electricidad (8).

1.2.3 Clasificaciones secundarias de los polímeros

Enfocando la atención en la cadena polimérica, se puede clasificar a los polímeros en lineales, ramificados o redes tridimensionales. La **Figura 1.5** muestra los tres esquemas de los diferentes tipos de cadenas poliméricas.



Figura 1.5 Tipos de cadenas poliméricas. a) Lineal b) Ramificada c) Red tridimensional.

A parte de esta clasificación, los polímeros pueden ser homopolímeros, si los monómeros que lo conforman son exactamente iguales, o copolímeros, si tienen dos o más monómeros diferentes en la cadena polimérica. Los copolímeros se subdividen en alternados, aleatorios, de injerto y en bloques, tal como se observa en la **Figura 1.6** (9). En función de la estructura del polímero que se necesite obtener, así como de sus propiedades de desempeño, se diseñan los monómeros y el mecanismo de polimerización adecuado.





Figura 1.6 a) Homopolímero, b) Copolímero, c) Copolímero al azar, d) Copolímero alternado, e) Copolímero de bloque, f) Copolímero injertado.

1.3 Mecanismos de polimerización

Una definición sencilla del término polimerización es la siguiente: “la unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas muy grandes” (10). La polimerización es el proceso por el cual un conjunto de monómeros ya sean iguales o diferentes se unen para convertirse en un polímero. Los tipos más comunes de polimerización son la polimerización por etapas o pasos (condensación, Diels-Alder, Ureas, Uretanos) y la polimerización en cadena (aniónica, catiónica y radicales libres).

1.3.1 Polimerización por etapas o pasos

Este tipo de polimerización se lleva a cabo con monómeros que tengan presentes en su estructura los grupos funcionales $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COH}$ etc., y es normalmente, pero no siempre, una sucesión de reacciones de condensación. Por consecuencia, la mayoría de los polímeros que se producen de esta manera difieren de manera significativa de los monómeros originales, esto se debe a que una molécula pequeña, o de bajo peso molecular, es eliminada en la reacción, por ejemplo la reacción entre el etilenglicol y el ácido tereftálico produce

un poliéster mejor conocido como Terylene® (PET o PETE), eliminando moléculas de agua. En la **Figura 1.7** se observa esta reacción de policondensación (11).

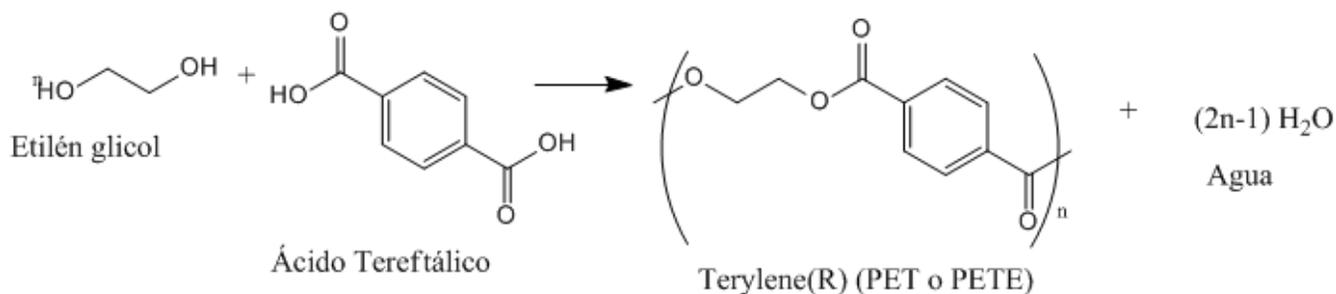


Figura 1.7 Reacción de policondensación entre el etilenglicol y el ácido tereftálico.

1.3.2 Polimerización en cadena

La polimerización en cadena para monómeros olefínicos, es decir, para monómeros que tienen dobles enlaces, es una reacción que convierte a los monómeros en polímeros, promoviendo el rompimiento homolítico del doble enlace formando un radical primario o a través de un rompimiento heterolítico con un iniciador iónico. El polímero final tiene por consiguiente la misma composición química que el monómero de origen. Por ejemplo, la obtención del **policarbonato CR-39 (Figura 1.8)**.

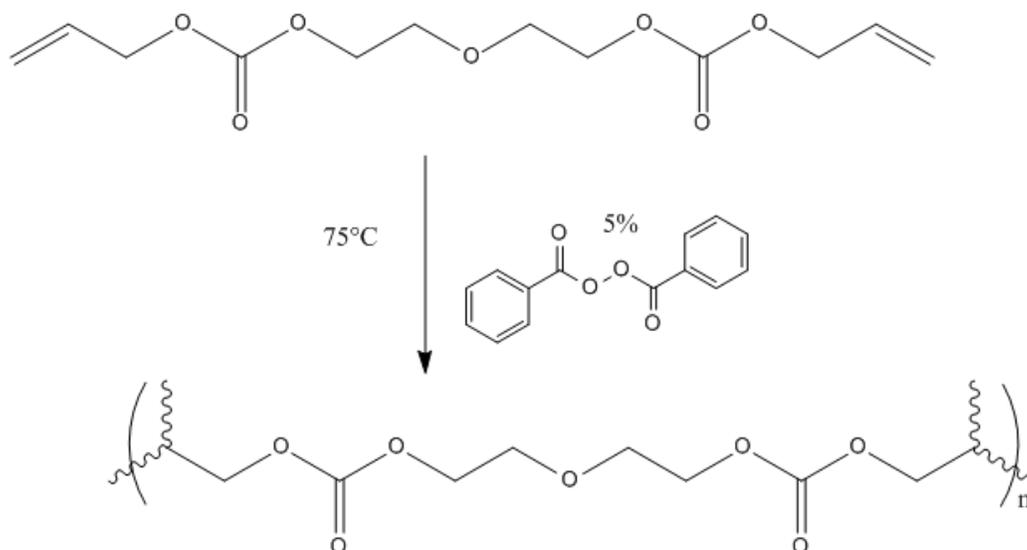


Figura 1.8 Obtención del policarbonato CR-39 vía polimerización por adición, utilizando como iniciador peróxido de benzoílo.

1.4 Policarbonatos

Los policarbonatos forman parte de los principales polímeros de ingeniería que existen en la actualidad, esto se debe principalmente a las propiedades que exhiben, de manera que abarcan un amplio rango de aplicaciones. Su estructura química muestra que son un tipo especial de poliésteres, que contiene el grupo carbonato en su unidad de repetición. En la **Figura 1.9** se observa la estructura general de los policarbonatos.

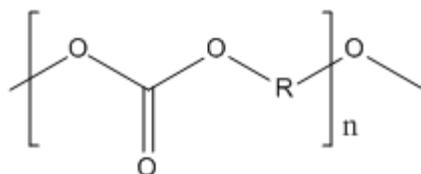


Figura 1.9 Unidad de repetición de un policarbonato, donde R puede ser del tipo aromático, alifático o cicloalifático.

Respecto a su comportamiento al elevar la temperatura, los policarbonatos pueden ser termoplásticos como el policarbonato de bisfenol A, también conocido como Lexan® o Makrolon®, o termofijos como el policarbonato CR-39®.

1.4.1 Historia

La primera vez que se sintetizó un policarbonato fue en el siglo XIX por el científico alemán Einhorn en 1898 (12), haciendo reaccionar por separado 1,2-dihidroxibenceno, hidroquinona y resorcinol, con fosgeno en una solución de piridina. El policarbonato con base hidroquinona era un material translúcido insoluble, que no se podía fundir, mientras que el polímero base resorcinol era un material amorfo que tenía un punto de fusión de alrededor de 200° C. El compuesto base 1,2-dihidroxibenceno producía un carbonato cíclico, debido a la proximidad del grupo alcohol en cada lado (13). En la **Figura 1.10** se muestra en el esquema de las síntesis que Einhorn llevó a cabo.

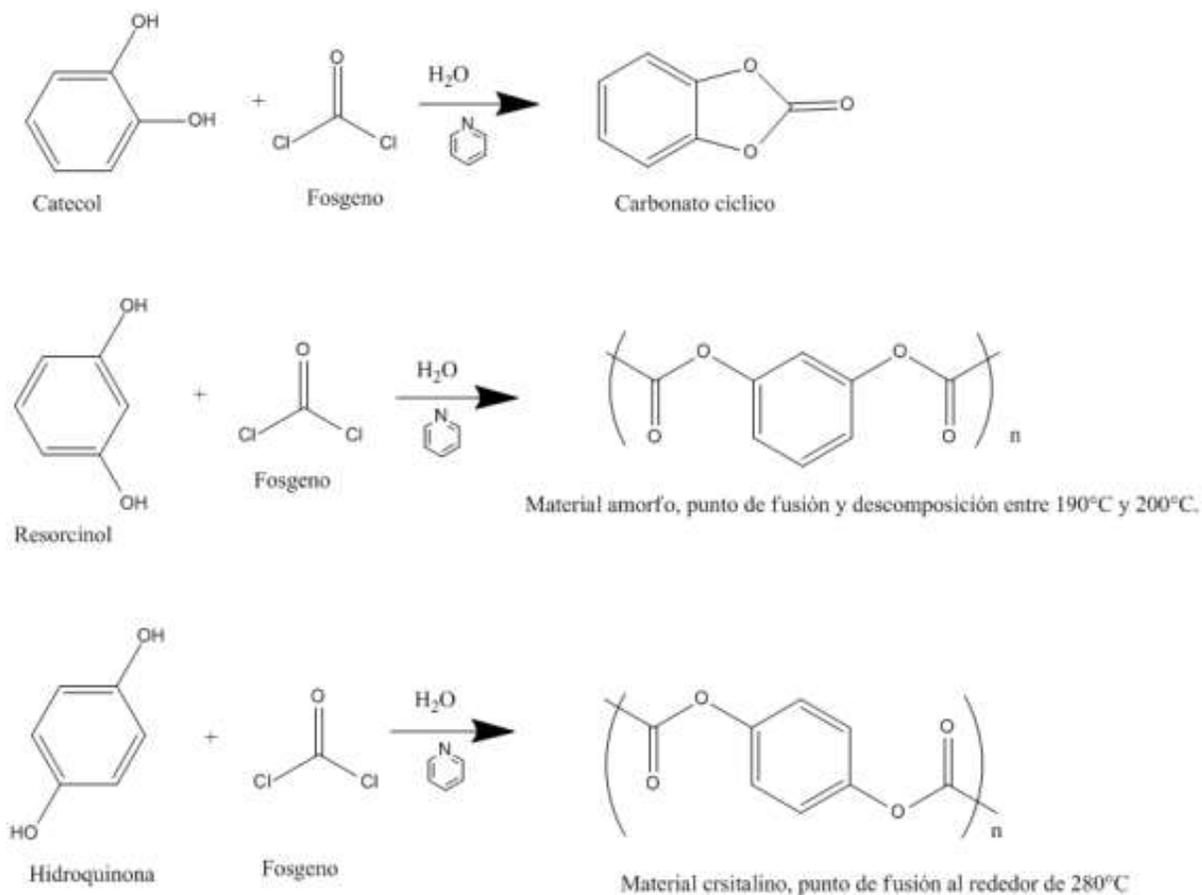


Figura 1.10 Esquema de las reacciones que llevó a cabo Einhorn.

Posterior al trabajo realizado por Einhorn, en 1902 Bischoff y Hendenstroem sintetizaron los mismos policarbonatos que Einhorn, sólo que siguiendo otra ruta de síntesis (14). En los años siguientes el interés en los policarbonatos decayó debido a la baja solubilidad y a la dureza de estas primeras resinas, también influyó que su procesamiento, al ser materiales nuevos, involucraba una serie de complicaciones, sumadas a los escasos métodos de caracterización disponibles en esa época. Todo esto produjo que no hubiera trabajos significativos en relación a policarbonatos aromáticos durante los siguientes 50 años. En los años 30, el interés en policarbonatos alifáticos renació con el trabajo de Carothers y Natta, quienes sintetizaron policarbonatos alifáticos de bajo peso molecular, cristalinos y de bajo punto de fusión (15). Contemporáneo al trabajo de Carothers y Natta,

Peterson obtuvo resinas y películas de bajo punto de fusión y alto peso molecular con la reacción entre el 1,6-hexanodiol y el dibutilcarbonato (16).

En 1941 salió el primer policarbonato a la venta, se trataba de una resina líquida llamada CR-39® o ADC por sus siglas en inglés *allyl diglycol carbonate*, y comercializada por la compañía Pittsburgh Plate Glass. El primer uso que se le dio a este policarbonato fue para crear tanques de combustible hechos de plástico reforzado con vidrio, para los aviones bombarderos B-17 en la segunda guerra mundial. El resultado fue muy bueno ya que se obtuvo una reducción considerable del peso del bombardero. (

Figura 1.11)

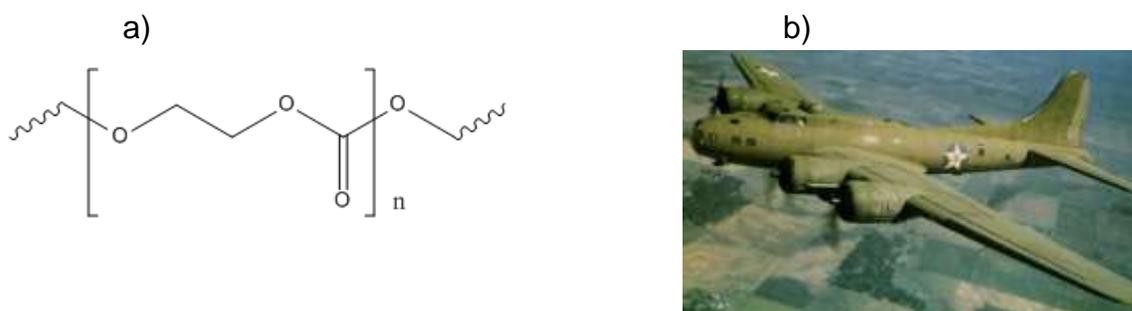


Figura 1.11 (a) Estructura del policarbonato CR-39, el primer policarbonato comercializado. (b) Bombardeo B-17 uno de los más utilizados en la segunda guerra mundial.

Actualmente el policarbonato CR-39® es principalmente usado en aplicaciones ópticas (lentes oftalmológicos) reemplazando al vidrio inorgánico (Crown), esto se debió a las propiedades que presenta este polímero, las más importantes para esta aplicación son:

- Mismo índice de refracción que el vidrio inorgánico, pero sólo la mitad de peso.
- Resistencia a la abrasión.
- Transparencia.
- Baja aberración cromática.

- e) Soporta hasta 100°C sin modificar sus propiedades.
- f) También resiste las salpicaduras de soldadura.
- g) Resistente a la mayoría de solventes químicos.
- h) Puede ser teñido en una amplia gama de colores.

Siguiendo con la historia de los policarbonatos, en 1953, el científico alemán Schnell, en la fábrica de Bayer, descubrió que la combinación de dihidroxi de bisfenol A y el fosgeno daban como producto un polímero termoplástico al que llamó Makrolon®. En 1956 se inició la producción industrial de este policarbonato. Un año antes, en 1955, en EUA, Daniel W. Fox, durante un proyecto para el desarrollo de nuevos recubrimientos para aislamiento de cables, produjo exactamente el mismo polímero que Schnell (17).

En los años siguientes los policarbonatos fueron creciendo en importancia y aplicaciones. En 1962 la NASA decidió que los cascos de astronautas para la misión apolo 11 a la luna fueran hechos de policarbonato. En los años 70, *General Electric* fabricó una lámina con un espesor de 1.25 pulgadas capaz de soportar los impactos de balas. En 1982 sale a la venta el primer CD de audio, que vino a reemplazar a los casetes, pronto apareció el video en DVD y el almacenamiento de datos en CD-ROMs. Alrededor de 1985 se empezó a sustituir a los pesados garrafones de vidrio por garrafones de policarbonato, etc.

1.4.2 Propiedades y aplicaciones

Actualmente existen más de 500 tipos de policarbonatos comerciales, esto gracias a las propiedades físicas, mecánicas y estéticas que presentan. En el mercado encontramos policarbonatos de tipo homopolímeros, copolímeros y mezclas de policarbonatos para poder satisfacer las necesidades de los consumidores. El rango de aplicaciones de los policarbonatos es más amplio que el de las resinas *commodities* y algunas resinas de especialidad, esto se debe

principalmente a que los policarbonatos pueden ser modificados, mezclados y diseñados para satisfacer muchas demandas del mercado actual (18).

Los policarbonatos son materiales tan versátiles debido a las siguientes diez propiedades que son las de mayor relevancia:

1. Transparencia
2. Tenacidad
3. Rigidez y resistencia
4. Estabilidad dimensional
5. Facilidad de coloreo, decorado y terminado (operaciones secundarias)
6. Moldeable
7. Alta estética
8. Resistencia natural al fuego
9. Estabilidad térmica
10. Aprobación de la FDA (*Food and Drug Administration*) para contacto con medicamentos y alimentos (para algunos tipos)

Algunos polímeros cubren dos o tres de estas propiedades, pero sería difícil encontrar uno o una familia de polímeros que pueda reunir todas. De tal forma que entre más sean requeridas estas propiedades para una aplicación determinada, los policarbonatos serán los candidatos más adecuados.

La principal característica de los policarbonatos es su transparencia, ya que son pocos los polímeros transparentes y menos aún con buenas propiedades ópticas. La mayoría de los polímeros son opacos y existen algunos translúcidos. En el caso de los policarbonatos, la mitad de la producción industrial es transparente y el resto se divide en opacos y translúcidos. De esta forma se pueden dividir las aplicaciones para policarbonatos transparentes y policarbonatos opacos.

1.4.2.1 Aplicaciones para policarbonatos transparentes

Para las siguientes aplicaciones es necesario un polímero que sea tenaz y transparente, por lo que los policarbonatos son el material más apropiado.

- Discos compactos
- CD-ROMs
- Bandejas para refrigeradores
- Cubiertas protectoras para teléfonos celulares de alta tecnología
- Aparatos de iluminación
- Faros para automóviles
- Lentes oftálmicos
- Garrafones de 5 galones (soplado)
- Protectores para rostro y ojos
- Vidrio resistente a balas
- Cristales para ventanas convencionales
- Parabrisas, quemacocos y ventanas laterales para automóviles
- Marquesinas para aviones

Otra combinación de propiedades muy útil que ofrecen los policarbonatos es la transparencia, aunado con su resistencia natural al fuego y libre de halógenos. Hay aplicaciones en donde se desea poder ver a través del material de protección como por ejemplo:

- Conexiones eléctricas
- Tomas para conexiones telefónicas
- Ventanillas para observar dentro de algún dispositivo

1.4.2.2 Aplicaciones para policarbonatos opacos

Además de la transparencia, la combinación de propiedades ya mencionada de los policarbonatos los hace polímeros capaces de satisfacer muchos otros campos del mercado en donde la transparencia no es una prioridad, por ejemplo cuando se necesita un material con alta resistencia al impacto y una elevada rigidez. Por ejemplo:

- Componentes de automóviles: paneles de instrumentos y puertas para el despliegue de bolsas de aire.
- Productos de seguridad: cascos y orejeras.
- Equipo para atletas: cascos para fútbol, béisbol y motociclismo, así como soportes, abrazaderas y hombreras con refuerzo.
- Utensilios para preparación de comida.
- Contenedores para artículos del hogar.
- Cubiertas para equipos pequeños: herramientas de mano, motores eléctricos y aparatos diminutos.
- Componentes interiores de aviones.
- Cubiertas y conectores para dispositivos eléctricos.
- Teclados para computadoras.

1.5 Síntesis de policarbonatos

Se pueden obtener policarbonatos por diferentes mecanismos de polimerización, sin embargo las más comunes son las siguientes (3):

- Polimerización por condensación:
 - Schotten – Baumann
 - Transesterificación

- Polimerización vía radicales libres.

1.5.1 Obtención por condensación Schotten - Baumann

La reacción Schotten – Baumann consiste en la esterificación de un glicol ya sea alquílico o aromático con fosgeno, o un glicol con biscloroformiato. Los compuestos dihidroxi reaccionan con fosgeno para formar policarbonatos de alto peso molecular, el producto se forma rápidamente con altos rendimientos, ya sea a temperatura ambiente o disminuyendo la temperatura. Esta ruta es peligrosa, ya que se utiliza fosgeno, el arma química más usada en la segunda guerra mundial (**Figura 1.12**). La piridina también es importante en ésta ruta sintética, aunque es tóxica, neutraliza el ácido clorhídrico resultante de la reacción, formando clorhidrato de piridina.

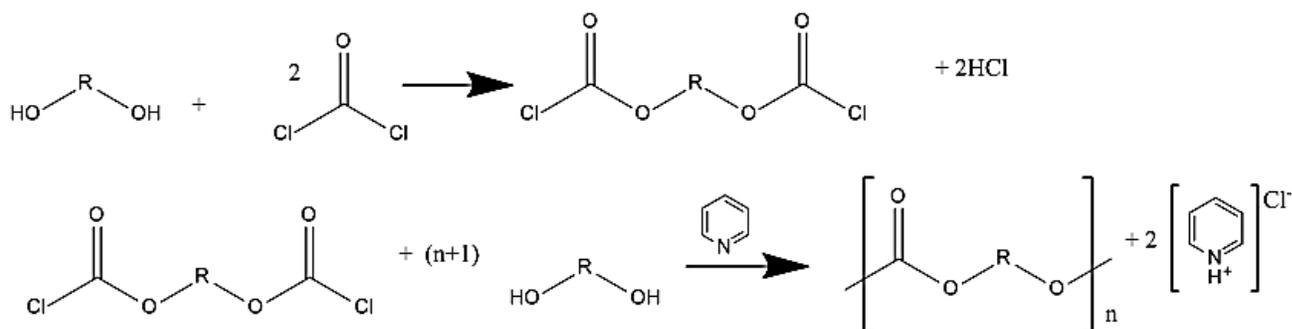


Figura 1.12 Reacción Schotten – Baumann para la obtención de policarbonatos de alto peso molecular.

La síntesis de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato es relativamente más lenta y la temperatura debe ser mayor a 50°C (**Figura 1.13**).

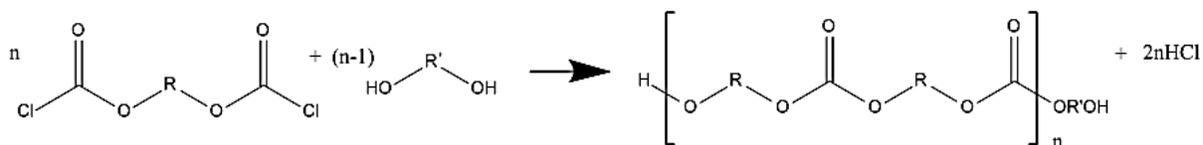


Figura 1.13 Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato.

1.5.2 Obtención vía transesterificación

La transesterificación de diésteres ácidos con compuestos dihidroxi, se lleva a cabo en presencia de catalizadores alcalinos a temperaturas entre 120 y 220°C. Este proceso es muy útil para la obtención de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular y una de las ventajas es que no se forman sales como producto. Hablando de los policarbonatos aromáticos, este método de obtención es más lento, incluso a temperaturas cercanas a los 200°C. (**Figura 1.14**)

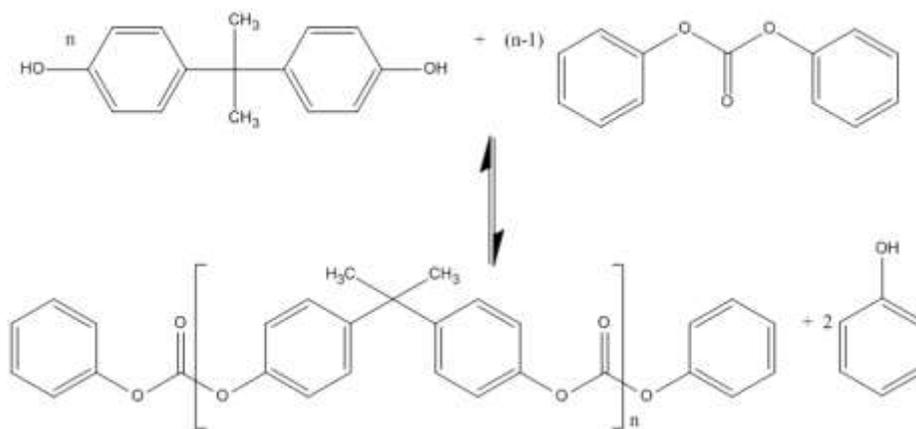


Figura 1.14 Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.

1.5.3 Obtención vía radicales libres

Este proceso consiste en la adición sucesiva de moléculas de monómeros. Este tipo de polimerización necesita la formación de un radical libre (radical primario), el cual se obtiene por medio de la absorción de algún tipo de energía como por ejemplo luz o calor, o utilizando algún catalizador. Por lo general siguen el mecanismo: iniciación, propagación o crecimiento y terminación.

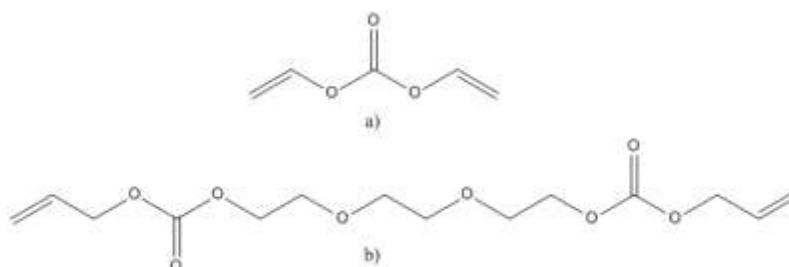


Figura 1.15 a) Monómero divinilcarbonato y b) monómero dialilcarbonato.

Este método de obtención, se puede realizar partiendo de uno o más monómeros con dobles enlaces dentro de su estructura, además del grupo carbonato. Los monómeros pueden ser vinílicos o alílicos.

1.6 Monómeros alilcarbonato

Los monómeros alilcarbonato son muy importantes en la síntesis de policarbonatos, porque a partir de estos monómeros se pueden obtener polímeros de ingeniería lineales o tridimensionales, con aplicaciones específicas. En la ruta sintética más común para obtención de monómeros alilcarbonato se utiliza fosgeno. (**Figura 1.16**)

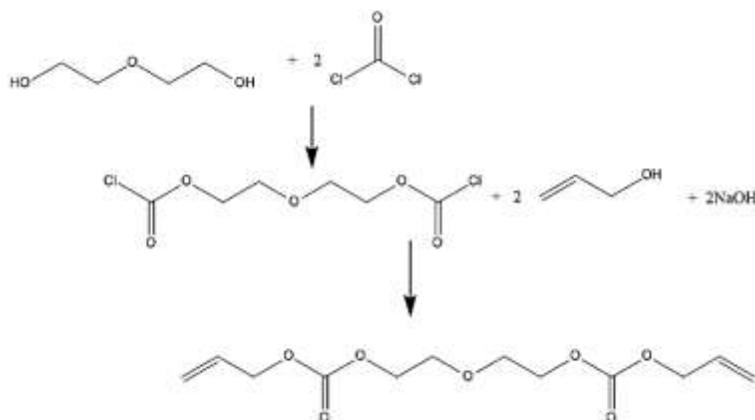


Figura 1.16 Ruta sintética para producir el monómero CR-39.

Otro método para la obtención de éstos monómeros es la reacción entre alilcloroformiato y un glicol, en presencia de una base. Una ventaja de esta ruta de síntesis es que no se generan oligómeros como en el método anterior. (**Figura 1.17**)

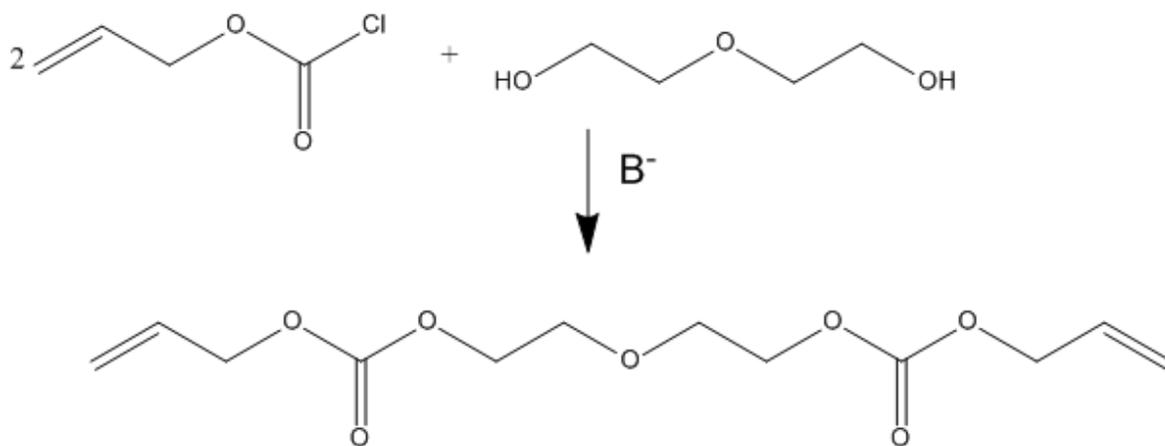


Figura 1.17 Síntesis del monómero CR-39 a partir de alilcloroformiato y un glicol.

Los monómero alilcarbonato son de menor reactividad que los monómero vinílicos, por lo que para realizar una polimerización térmica es necesario usar un

iniciador del tipo peróxido en cantidades que van del 3 al 5% en peso. Cabe mencionar que los monómeros vinílicos necesitan cantidades menores al 1%.

La reacción entre el alilcloroformiato y un glicol da como productos un monómero dialílico y uno monoalílico. Los monómeros monoalílicos no forman homopolímeros de alto peso molecular mediante la polimerización vía radicales libres, debido a la baja activación del doble enlace, por la alta reactividad del átomo de hidrógeno unido al tercer carbono, el cual termina el crecimiento de la cadena. Esto se observa mejor en la **Figura 1.18**.

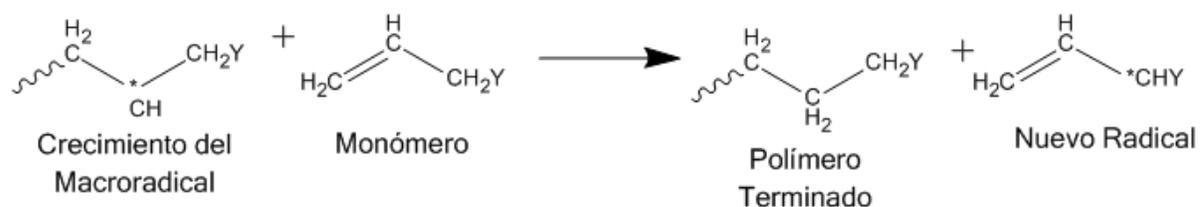


Figura 1.18 Crecimiento del monómero monoalílico vía radicales libre

Por otra parte, los monómeros alílicos con más de un doble enlace dentro de su estructura forman redes tridimensionales, representadas en la **Figura 1.19**.

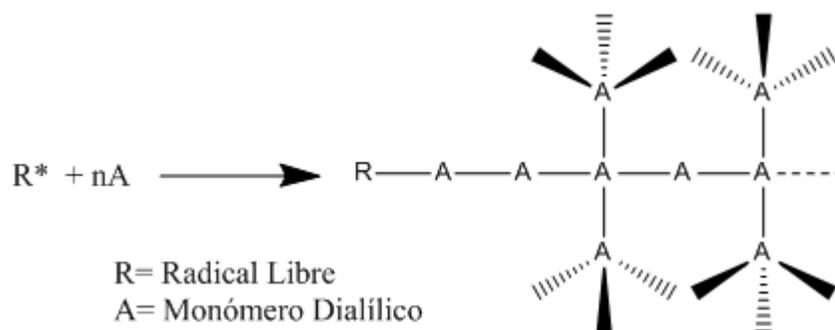


Figura 1.19 Polimerización del monómero dialílico vía radicales libres.

La reactividad de estos monómeros aumenta con la cantidad de insaturaciones dentro de la estructura, de tal forma que los trialilcarbonato son

más reactivos que los dialilcarbonato y éstos a la vez más reactivos que los monoalilcarbonato. Comercialmente existen muy pocos monómeros de este tipo, y esto se debe principalmente a que para poder sintetizarlos se necesita utilizar compuestos intermediarios estratégicos como el fosgeno o alilcloroformiato, conocidos por su alta toxicidad.

Por otra parte, a pesar de que los monómeros monoalilcarbonato no producen policarbonatos de alto peso molecular, debido a su autoinhibición, se ha reportado que compuestos monoalílicos pueden reaccionar con el compuesto Hexaclorociclotrifosfaceno. (HCCTF). De tal manera que se obtiene un monómero (poliorganofosfaceno) con seis grupos alilcarbonato, que tiene la característica de ser retardador de la flama, libre de halógenos (19).

1.7 Fosfacenos

Los fosfacenos son compuestos que tienen en su estructura el grupo funcional $-P=N-$. Dichos compuestos engloban una gran cantidad de materiales, que van desde altos polímeros hasta oligómeros de bajo peso molecular. Aquí se muestra una pequeña lista de los más estudiados (20):

- Polímeros lineales de alto peso molecular que contienen en su cadena inorgánica átomos de P y N de manera alternada, y cada átomo de fósforo está unido a dos sustituyentes (**Figura 1.20**). Donde R pueden ser aminas aromáticas y alifáticas, alcoholes aromáticos y alifáticos, grupos alquílicos y arilos y sustituyentes organometálicos.

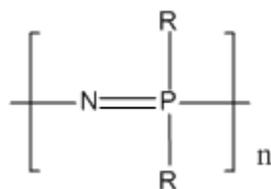


Figura 1.20 Estructura general de los fosfacenos lineales.

- Copolímeros lineales de alto peso molecular que contienen átomos de carbono (poli[carbolfosfacenos]), azufre (IV) (poli[tiofosfacenos]), azufre (VI) (poli[tionilfosfacenos]), y átomos metálicos, cosustituidos dentro del esqueleto de unidades $-\text{P}=\text{N}-$, **Figura 1.21**.

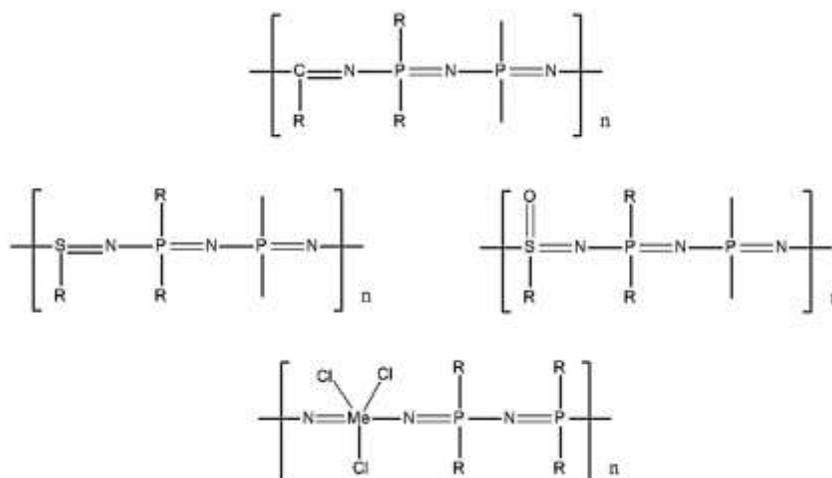


Figura 1.21 Estructura química de fosfacenos que contienen átomos de carbono, azufre (IV), azufre (VI), y átomos metálicos.

- Oligómeros de fosfacenos cíclicos o lineales producen (**Figura 1.22**), mediante la polimerización por apertura de un anillo fosfaceno o una policondensación, respectivamente, homopolímeros de alto peso molecular.

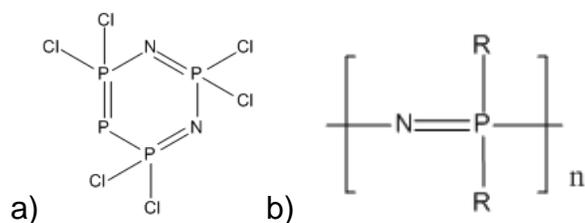


Figura 1.22 (a) Estructura general de un oligómero fosfaceno cíclico, (b) estructura general de un oligómero fosfaceno lineal.

- Polímeros ciclolineales (**Figura 1.23**), **ciclomatrices poliméricas** (**Figura 1.24**) o matrices lineales poliméricas (**Figura 1.25**), en las cuales anillos fosfacenos o cadenas, respectivamente, se entrecruzan por medio de grupos cíclicos externos para generar cadenas lineales o materiales entrecruzados.

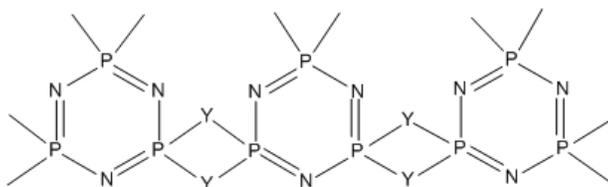


Figura 1.23 Estructura general de los polímeros fosfacenos ciclolineales.

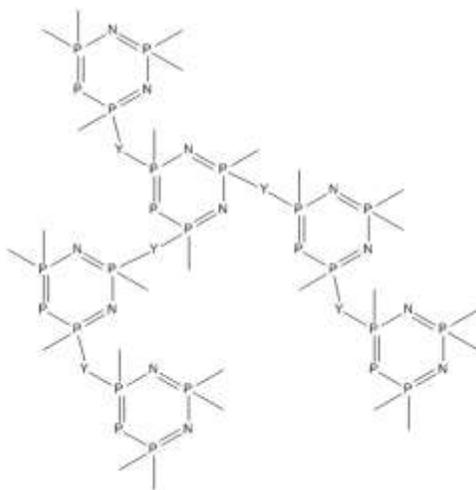


Figura 1.24 Estructura general de una ciclomatriz polimérica de fosfacenos.

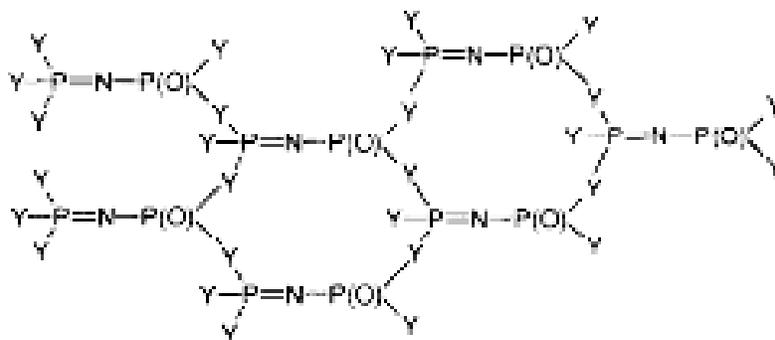


Figura 1.25 Estructura general de matriz lineal polimérica de fosfacenos.

- Polímeros y copolímeros con cadena principal hidrocarbonada, que tienen grupos ciclofosfacenos colgantes (**Figura 1.26**).

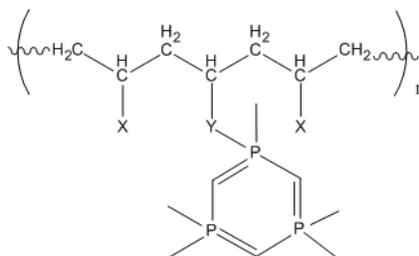


Figura 1.26 Estructura general de un polímero lineal hidrocarbonado con grupos ciclofosfacenos colgantes.

1.7.1 Aplicaciones de ciclomatrices poliméricas de fosfacenos

Las ciclomatrices poliméricas han demostrado ser materiales muy interesantes con aplicaciones en revestimientos protectores con resistencia a productos químicos muy agresivos, matrices con alta estabilidad térmica y con resistencia elevada al fuego, adhesivos de alta temperatura, fabricación de componentes eléctricos resistentes a la radiación y al calor y resinas para

laminado. Debido a este conjunto de potenciales aplicaciones para este tipo de materiales, se ha intentado producirlos industrialmente.

1.7.2 Síntesis de cicloorganofosfacenos precursores de organo ciclomátrices poliméricas de fosfacenos.

Los cicloorganofosfacenos, comúnmente se preparan por sustitución nucleofílica en el HCCTF de alcoholes alifáticos o aromáticos, aminas alifáticas o aromáticas, derivados de azufre, entre otros como se observa en la **Figura 1.27**.

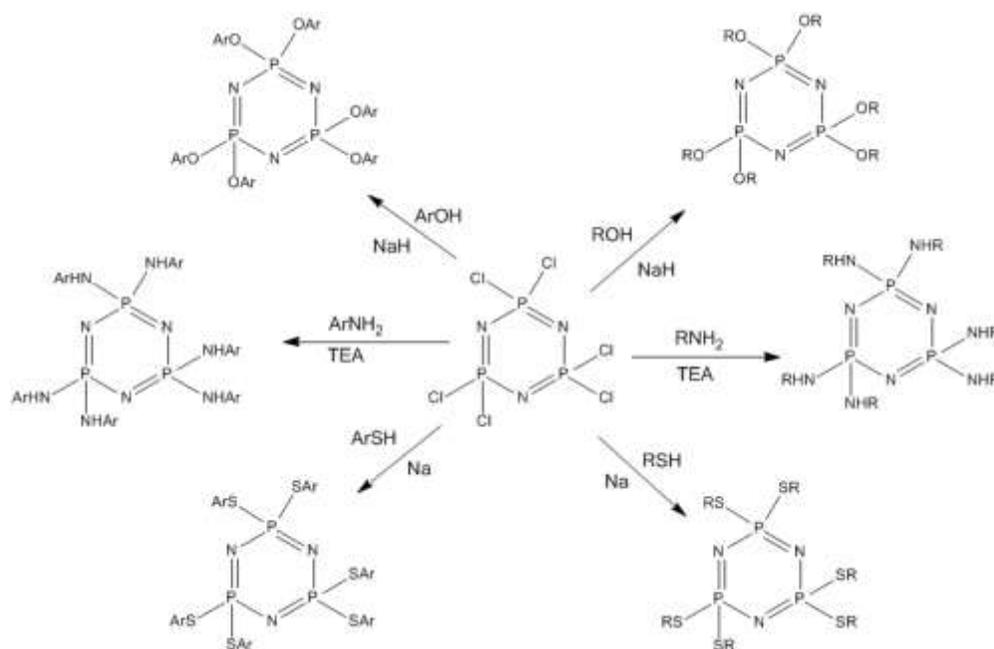


Figura 1.27 Esquema general de reacción para la obtención de varios tipos de ciclofosfacenos hexasustituidos.

Se ha reportado la obtención de ciclo organofosfacenos hexasustituidos con grupos benzoato de alilo terminales, para la síntesis de polímeros, pero no se han reportado monómeros hexafuncionales con el grupo alilcarbonato. (2) El

procedimiento de reacción para este monómero hexafuncional con el grupo benzoato de alilo, se observa en la **Figura 1.28**, y se basa en la literatura (19).

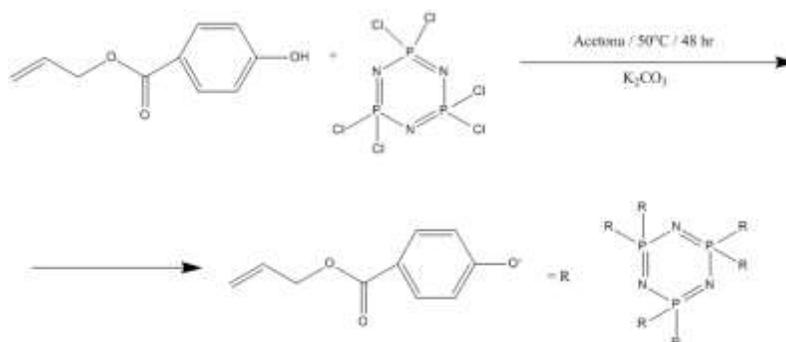


Figura 1.28 Esquema de la síntesis de un monómero hexafuncional con dobles enlaces terminales y el grupo benzoato de alilo dentro de su estructura.

Se ha reportado que polímeros que contienen anillos de fósforo y nitrógeno dentro de su estructura tienen la propiedad de ser estables a temperaturas superiores a los 300°C y retardadores a la flama (2). Es por eso que en esta tesis se propone la síntesis del monómero 1,1'-bifenil-4,4'-dialilcarbonato; así como del monómero 4-alilcarbonatofenol (4ACPh). Este último será capaz de unirse al centro fosfacénico, obteniendo un monómero hexafuncional que pueda formar una red tridimensional.

2 Desarrollo experimental

2.1 Equipo

1. Los espectros de RMN se realizaron en un equipo multinuclear Varian Mercury de 400 MHz, utilizando como disolvente cloroformo y acetona deuterados, a 400 MHz y 300 MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm. Las constantes de acoplamiento (J) están expresadas en Hertz (Hz). La multiplicidad de las señales en los diferentes espectros de ^1H se abrevia como (a) señal ancha, (s) señal simple, (d) señal doble, (t) señal triple y (m) señal múltiple.
2. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR System 2000, preparando pastillas de KBr.
3. Las temperaturas de fusión fueron determinadas en un fusiómetro Melt - Temp, marca Electrothermal usando la escala de grados Celsius (0-450°C).
4. Las mediciones del comportamiento térmico se realizaron en un analizador termogravimétrico Mettler – Toledo (modelo 851) y en un calorímetro diferencial de barrido Mettler – Toledo (modelo 822). Las mediciones fueron realizadas desde temperatura ambiente hasta 700°C, a una razón de calentamiento de 10°C/min, usando atmósfera de nitrógeno.
5. Los estudios de análisis elemental fueron realizados en un analizador C, H, N Perkin Elmer (modelo 2499 C, H, N, Serie II) usando acetanilida como referencia.

6. La cromatografía de capa fina se desarrolló en cromatoplasmas de alúmina marca Alugram® S.I G/ UV₂₅₄ utilizando luz UV como agente revelador, también se utilizaron cromatoplasmas de gel de sílice y se revelaron con molibdato de cerio.

2.2 Reactivos y disolventes

Todos los reactivos para las síntesis fueron grado reactivo y utilizados directamente de su empaque. Los disolventes se purificaron y secaron conforme a las técnicas de la literatura. (21), (22), (23). En la **Tabla 2.1** se enlistan los reactivos utilizados. En la **Tabla 2.2** se enlistan los solventes utilizados.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados y sus propiedades.

Reactivo	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de Ebullición (°C)	% Pureza	Marca
Hidroquinona	172 – 175	285	99	Baker
NaOH	318	-	99	Aldrich
Alilcloroformiato	-	27	99	Aldrich
4-alilcarbonatofenol	75	-	99	¹
K ₂ CO ₃	891	-	99	Aldrich
Hexaclorociclotrifosfaceno	112 – 115	-	99	Aldrich
4,4-bifenol	280 – 282	-	99	Aldrich
Piridina	-	115	99	Aldrich

¹ Sintetizado conforme a la literatura (23)

Tabla 2.2 Disolventes utilizados y sus propiedades.

Disolvente	Polaridad o Constante dieléctrica	Temperatura de Ebullición (°C)	% Pureza	Marca
Diclorometano	3.4	40	Destilado	Aldrich
Cloroformo	4.1	61	Destilado	Aldrich
Acetona	5.4	56	Bi-estilado	Aldrich
Etanol	5.2	78.5	Destilado	Aldrich
Metanol	6.6	65	Destilado	Aldrich
Acetato de etilo	4.2	77	Destilado	Aldrich
Hexano	0	69	Destilado	Aldrich
Agua	9	100	Destilada	Aldrich
Tolueno	2.3	111	Destilado	Aldrich
Tetrahidrofurano	4.2	101	Bi-destilado	Aldrich

2.3 Síntesis del compuesto hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno (V)

La obtención del hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno (compuesto V), se llevó a cabo en dos etapas, primero se sintetizó el compuesto intermediario 4-alilcarbonatofenol (compuesto III) y partir de la reacción entre éste compuesto y el hexaclorociclotrifosfaceno (compuesto IV) se obtuvo el compuesto V (**Figura 2.1**).

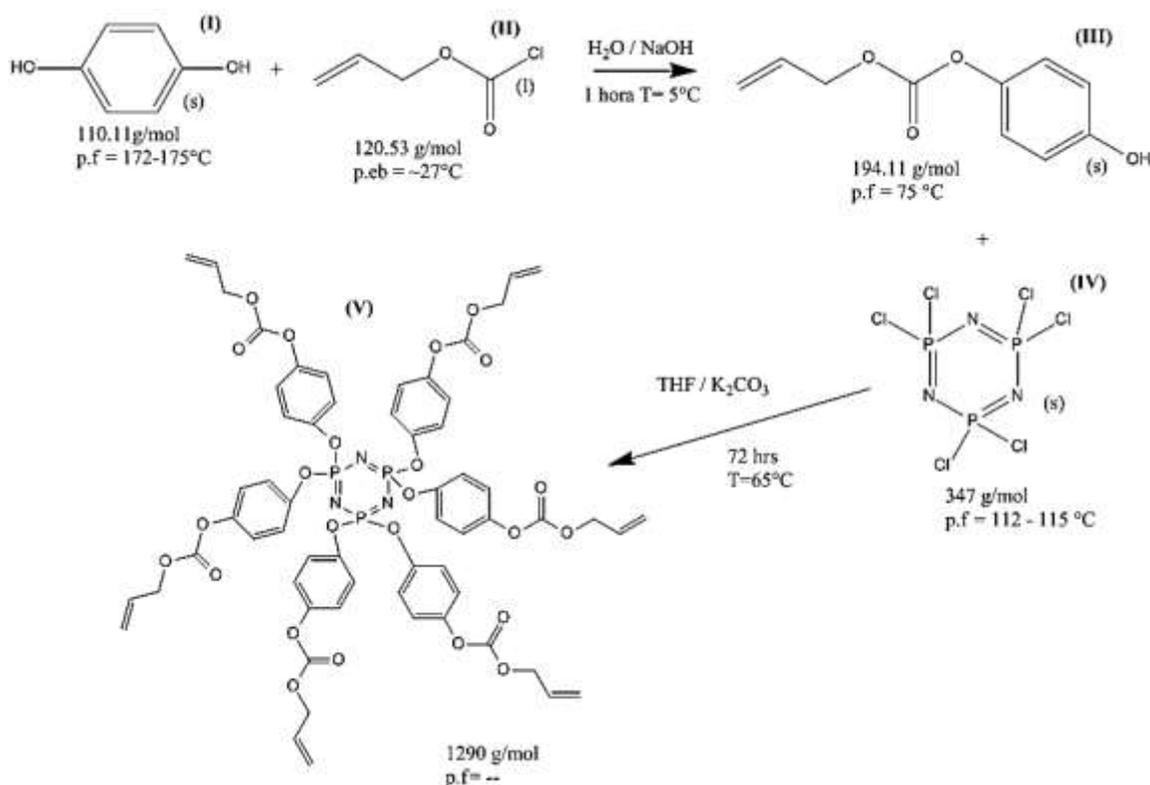


Figura 2.1 Ruta sintética del compuesto hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.

2.3.1 Etapa 1. Síntesis del compuesto 4-alilcarbonatofenol (III)

El compuesto 4-alilcarbonatofenol (compuesto III) se sintetizó de acuerdo a la literatura (23) (**Figura 2.3**). Se obtuvo mediante una reacción de Schotten-Baumann entre la hidroquinona (compuesto I) y el alilcloroformiato (compuesto II) en relación estequiométrica 1:0.5, respectivamente. En un matraz de 3 bocas

(Figura 2.2) de 100 mL provisto de un refrigerante, un agitador, un embudo de adición y atmósfera de argón se colocaron 50 mL de agua destilada, posteriormente se agregaron lentamente 5 g (45 mmol) de hidroquinona. Se dejó en agitación durante media hora y se agregaron 0.908 g (23 mmol) de NaOH.

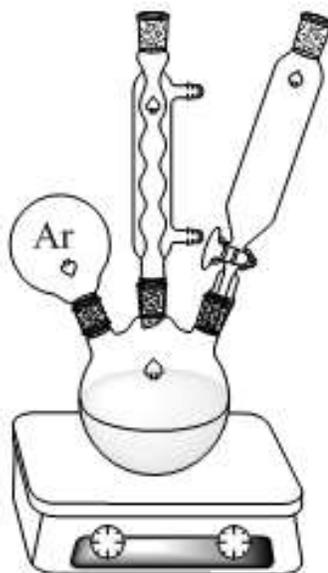


Figura 2.2 Sistema de reacción para la primera síntesis.

La mezcla de reacción cambió rápidamente a color naranja, posteriormente se colocó en baño de hielo. Una vez alcanzados 5°C , se agregaron por medio de un goteo lento 2.48 mL (23 mmol) de alilcloroformiato, cuando éste reactivo estuvo en contacto con la mezcla de reacción, se pudo observar claramente la formación de un precipitado de color blanco, al cabo de media hora la cantidad de precipitado blanco era considerable. La reacción se dejó en baño de hielo y agitación durante una hora, a partir de la adición del alilcloroformiato. Al término de la reacción, el sólido obtenido se filtró a vacío y se lavó repetidamente con agua destilada para eliminar el exceso de materia prima remanente (hidroquinona). La ruta de síntesis se observa en la **Figura 2.3**. Como se observa no sólo se obtiene el compuesto deseado (4-alilcarbonatofenol) sino también un subproducto (1,4-fenilen-bisalilcarbonato), en una proporción del 63% y 47% respectivamente. El

compuesto deseado se purificó mediante la técnica de cromatografía por columna. Se utilizó sílica gel, como fase estacionaria y una mezcla de diclorometano/acetona 90/10 como eluyente. Una vez separados los compuestos, se concentraron los tubos correspondientes y se evaporó el solvente por medio del rotavapor.

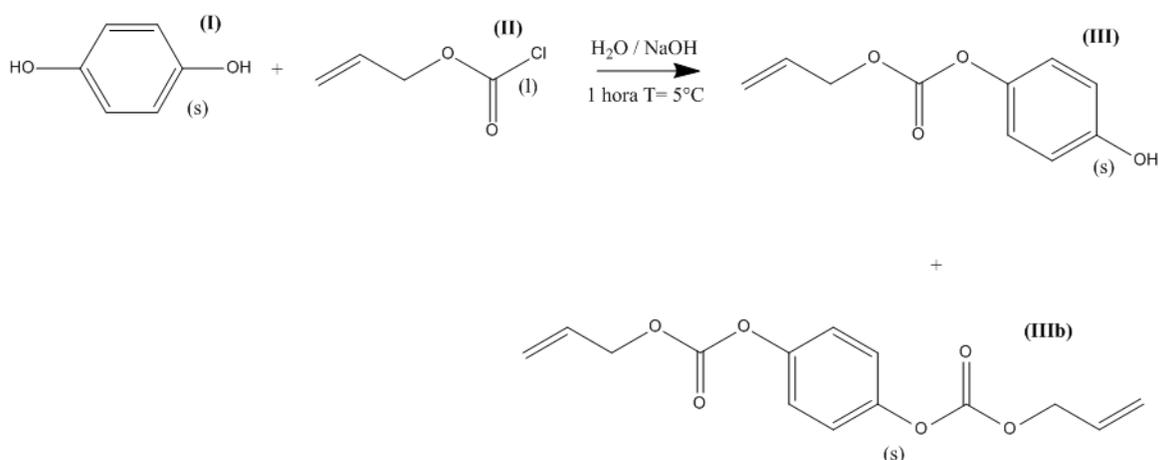


Figura 2.3 Reacción entre la hidroquinona y el alilcloroformiato para la obtención del compuesto intermediario 4-alilcarbonatofenol.

2.3.1.1 Caracterización del compuesto 4-alilcarbonatofenol (III)

Características físicas: Sólido de color blanco.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 4.73 (t, 1H, *J*= 1.2 Hz, CH₂=CHCH₂), 4.74 (t, 1H, *J*= 1.2 Hz, CH₂=CHCH₂), 5.40 (d, 1H, *J*=11.6, CH₂=CHCH₂), 5.46 (señal ancha, 1H, OH), 5.45 (d, 1H, *J*=15.6, CH₂=CHCH₂), 6.03-5.97 (m, 1H, CH₂=CHCH₂), 6.73 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, Aromático), 6.98 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz, Aromático)

FT-IR (cm⁻¹): 3435 (νO-H), 3082 (νC-H), 2960 (νC-H), 1735 (νC=O), 1649 (νC=C alilo terminal), 1601 (νC=C aromático), 1260 (ν-C-O-C-), 833 (ν Φ disustituido).

Análisis elemental (calculado) reportado: %C (61.85) 61.84, %H (5.15) 5.09.

Punto de fusión: 75 °C

2.3.2 Etapa 2. Síntesis del hexa(4-ailcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno (V)

La síntesis del compuesto V, se realizó con diferentes condiciones de reacción, las condiciones de reacción favorables para la obtención del compuesto V, se describe a continuación.

En un matraz de tres bocas de 50 mL provisto de un agitador, un condensador y una llave de vacío. Se adicionaron 0.43 g (2.5 mmol) de K_2CO_3 activado (2). Se desgasificó el sistema por medio de vacío, se colocó atmósfera inerte con argón. En otro matraz de una boca de 50 mL se colocaron 0.49 g (2.5 mmol) del compuesto III, el matraz se dejó a vacío durante una hora para eliminar la humedad, posteriormente se adicionó con una cánula 10 mL de THF destilado. Una vez disuelto el compuesto III se adicionó al sistema de reacción, y se mantuvo a reflujo y agitación constante durante media hora. En otro matraz de una boca de 50 mL se agregaron 0.14 g (0.4 mmol) de compuesto IV, se dejó a vacío durante media hora, posteriormente se agregaron 20 mL de y se calentó a 40°C para disolverlo. El compuesto IV se adicionó con una cánula lentamente al sistema de reacción. La reacción se mantuvo a reflujo y agitación constante durante 72 horas. Desde las 48 horas de reacción la mezcla presentó un color beige. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, el K_2CO_3 se separó por filtración a vacío y posteriormente se evaporó el disolvente, obteniéndose un líquido amarillo viscoso. El producto fue purificado por medio de la técnica de cromatografía por columna, utilizando como fase estacionaria sílica gel y una mezcla de diclorometano/acetona 80/20 como eluyente. Una vez separados los compuestos de la mezcla de reacción, se concentraron los tubos correspondientes y se evaporó el disolvente por medio del rotavapor.

2.3.2.1 Caracterización del compuesto hexa(4-alilcarbonatofenoxi) ciclotrifosfaceno.

Características físicas: líquido incoloro.

RMN ^1H (Acetona- d_6) δ (ppm): 4.63-4.58 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4.57-4.55 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.33-5.24 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.20-5.10 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.95-5.83 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.95-6.87 (m, 2H, Aromático), 6.78-6.60 (m, 2H, Aromático).

RMN ^{31}P (Acetona- d_6) δ (ppm): 7.04 (s, P=N).

FT-IR (cm^{-1}): 3084 ($\nu\text{C-H}$), 2963 ($\nu\text{C-H}$), 1761 ($\nu\text{C=O}$), 1648 ($\nu\text{C=C}$ alilo terminal), 1501 ($\nu\text{C=C}$ Ar) 1243 ($\nu\text{-C-O-C-}$), 1196, 1178 y 1165 ($\nu\text{P=N}$), 856 (ν Φ disustituido).

2.4 Polimerización del monómero hexa(4-alilcarbonatofenoxi) ciclotrifosfaceno

Se colocaron 30 mg del compuesto V en vaso de precipitados, y se añadieron 3 mL de DMSO para disolverlo. Se agitó y, una vez disuelto, se adicionaron 1.5 mg de PBO (5%) como iniciador. Se colocó en una ampolleta bajo atmósfera inerte de argón y se introdujo a una mufla a 115°C durante 3 horas a vacío.

2.4.1 Caracterización del poli(hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno) (P4ACFCTF)

RMN ^1H (DMSO- d_6) δ (ppm): 2.48-2.52 (señal ancha, alifático $-\text{CH}_2$), 2.72-4.36 (señal ancha, alifático $-\text{CH}$), 4.65-4.76 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4.59-4.62 (m,

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.15-5.45 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.95-6.10 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.2- 7.0 (señal ancha, Aromáticos).

FT-IR (cm^{-1}): 2960 ($\nu\text{C-H}$), 1758 ($\nu\text{C=O}$), 1500 ($\nu\text{C=C Ar}$) 1262 ($\nu\text{-C-O-C-}$), 1196, 1178 y 1165 ($\nu\text{P=N}$) 856 ($\nu\Phi$ disustituido).

2.5 Síntesis del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato

La síntesis del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato se muestra en la **Figura 2.4**.

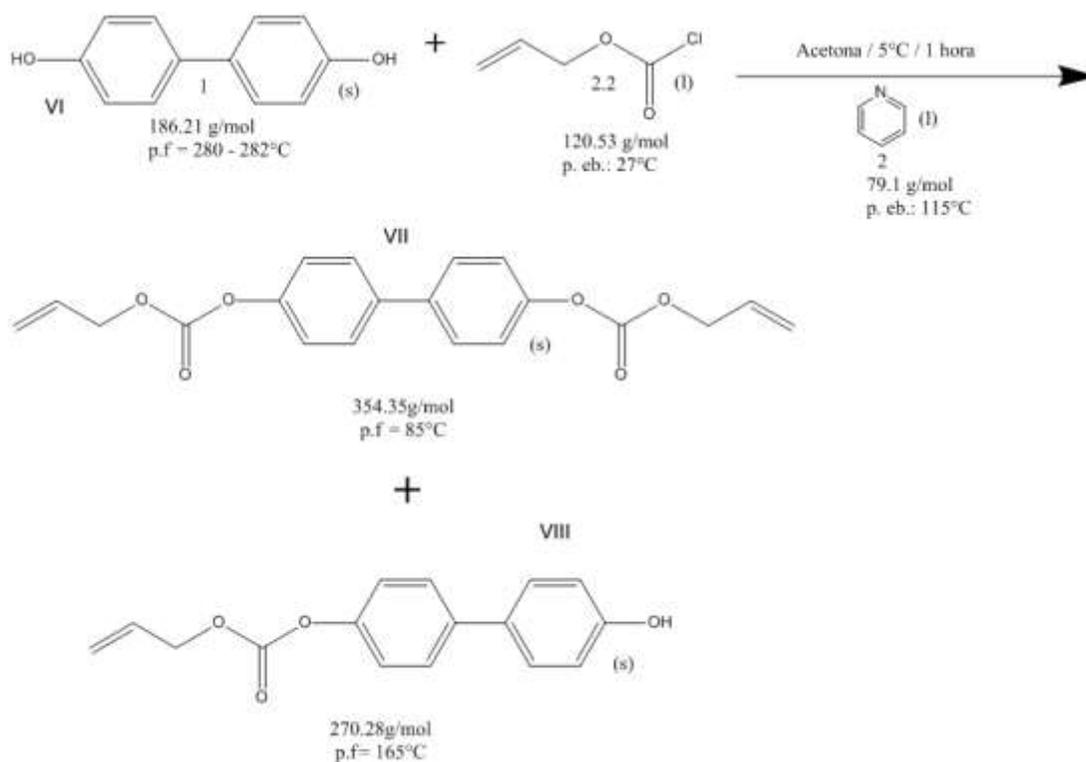


Figura 2.4 Ruta de síntesis para la obtención del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato

El sistema de reacción empleado consistió en un matraz de 2 bocas de 100 mL provisto de un agitador, un embudo de adición y una llave de vacío. Para eliminar la humedad, se desgasificó el sistema y se colocó atmósfera de argón. Se agregaron 1.5 g (8.1 mmol) del compuesto VI, 40 mL de acetona bidestilada y se puso en agitación. Parcialmente disuelto el compuesto VI, se adicionaron 1.29 mL (16 mmol) de piridina lo que favoreció la disolución del compuesto VI. Se colocó la mezcla de reacción en baño de hielo, una vez se alcanzaron los 5°C, se adicionaron por goteo lento 1.7 mL (15.5 mmol) de alilcloroformiato. Cuando el alilcloroformiato hizo contacto con la mezcla de reacción, ésta se volvió de color naranja y al instante comenzó a formarse un precipitado blanco (clorhidrato de piridina) que perduró hasta el final de la reacción. 15 minutos más tarde la reacción se volvió amarilla y 5 minutos después se hizo transparente. El tiempo total de reacción fue de 1 hora. Se detuvo la agitación y el sólido fue separado por filtración a vacío, el disolvente evaporado y se obtuvo un líquido semitransparente de color naranja. Para purificar los productos obtenidos se hicieron extracciones en una mezcla 50/50 de diclorometano y agua, de tal forma que la mayor cantidad de producto quedara disuelta en la parte orgánica. Posteriormente, a la parte orgánica se le evaporó el solvente y se obtuvo un polvo blanco. Por cromatografía de capa fina se observaron 2 productos: uno de ellos el monómero bifuncional [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato y el otro el compuesto monofuncional. Para separar dichos productos se utilizó la técnica de cromatografía por columna utilizando sílica gel como fase estacionaria y como eluyente una mezcla de diclorometano/acetona 90/10. El rendimiento de reacción fue del 52%.

2.5.1 Caracterización del compuesto bifuncional [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato.

RMN ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 4.78 (d, 2H, *J*= 1.2 Hz, CH₂=CHCH₂), 4.76 (d, 2H, *J*= 1.2 Hz, CH₂=CHCH₂), 5.36 (d, 2H_{trans}, *J*= 17.2 CH₂=CHCH₂), 5.47 (d, 2H_{cis},

$J = 10.4$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.08-5.96 ppm (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 7.26 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz, aromáticos), 7.55 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz, aromáticos).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 69.25 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 119.65 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 121.38 (aromáticos), 128.2 (aromáticos), 131.02 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 138.22 (aromáticos), 150.57 (aromático), 153.47 ($-\text{C}=\text{O}$).

IR (cm^{-1}): 3080 ($\nu\text{C-H}$), 2950 ($\nu\text{C-H}$), 1761 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1649 (ν alilo terminal), 1602 ($\nu\text{C}=\text{C}$ aromático), 1272 ($\nu\text{-C-O-C-}$), 933 ($\nu\Phi$ disustituido).

Análisis elemental $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{16}$ (Calculado) experimental: %C (67.79) 66.72, %H (5.12) 5.01, %O (27.09).

Punto de fusión: 81-83°C

2.5.2 Caracterización del compuesto [1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato.

RMN ^1H (acetona d_6) δ (ppm): 4.74 (t, 1H, $J = 1.2, 1.6$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4.72 (t, 1H, $J = 1.2$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.31 ppm (d, 1H_{cis}, $J = 11.6$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.45 ppm (d, 1H_{trans}, $J = 15.6$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.07-5.98 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.90 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, aromático), 7.23 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, aromático), 7.48 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, aromáticos), 7.59 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, aromáticos), 8.51 (a, 1H, -OH).

RMN ^{13}C (acetona d_6) δ (ppm): 68.63 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 118.17 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 121.38 (aromáticos), 127.97 (aromáticos), 131.87 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 138.22 (aromático), 157.17 (aromático), 150.13 (aromático), 153.47 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$).

IR (cm^{-1}): 3446 ($\nu\text{-OH}$), 3060 ($\nu\text{C-H}$), 2965 ($\nu\text{C-H}$), 1735 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1648 (ν grupo alilo), 1610 ($\nu\text{C}=\text{C}$ aromático), 1231 ($\nu\text{-C-O-C-}$), 933 ($\nu\Phi$ disustituido).

Punto de fusión: 163-165°C.

2.6 Obtención del poli[(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato]

Una vez obtenido el compuesto dialílico se polimerizó utilizando la técnica de polimerización en masa (**Figura 2.5**). Como se describe a continuación mediante el siguiente procedimiento: en 4 ampolletas se colocaron 50 mg (0.14 mmol) del compuesto VII y se agregó el 5% en peso de PBO, se burbujeó con argón para desplazar el aire de las ampolletas y se sellaron. Posteriormente, se introdujeron las 4 ampolletas al mismo tiempo en una mufla a 90 °C a vacío. Las reacciones de polimerización fueron hechas a diferentes tiempos.

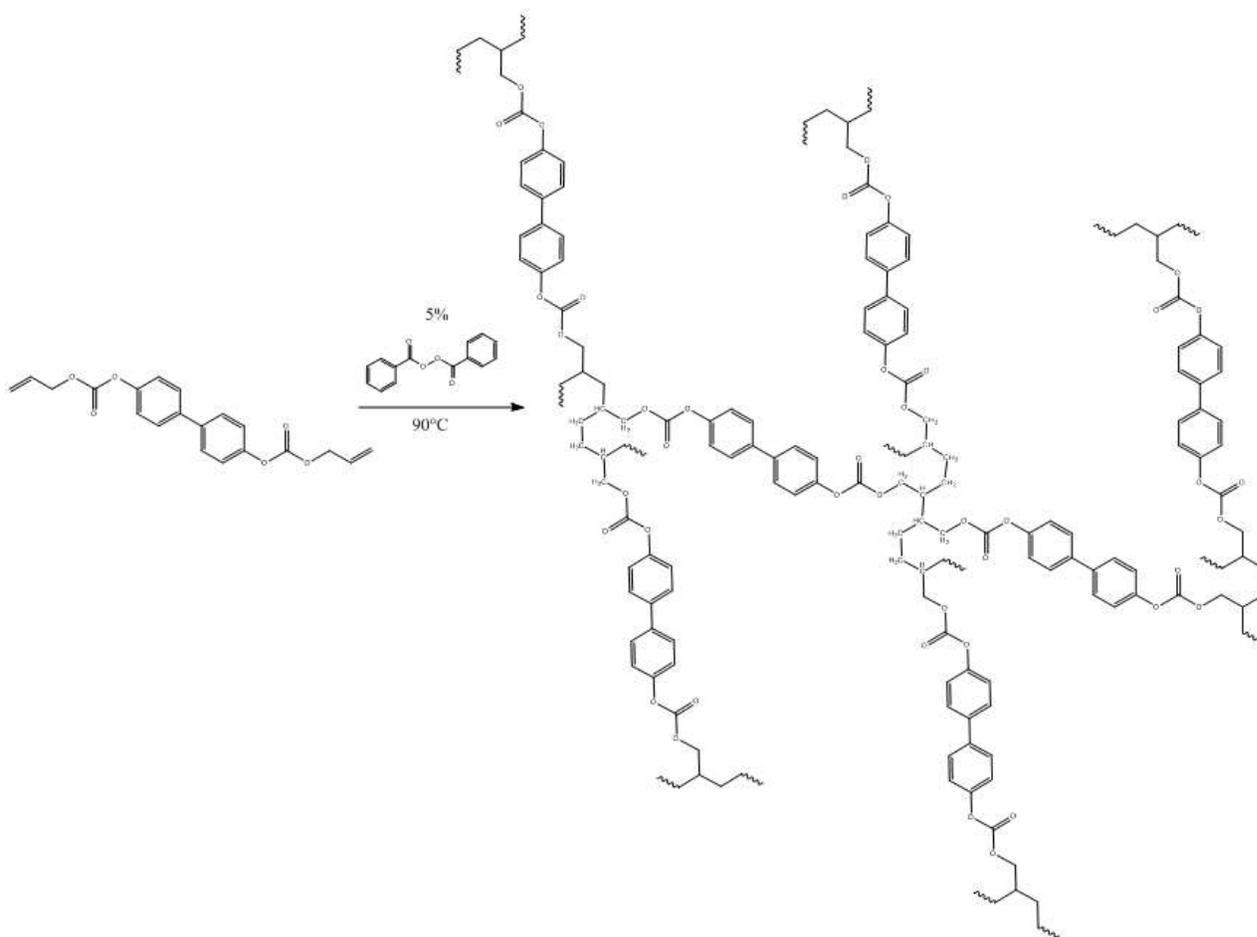


Figura 2.5 Ruta de síntesis del poli [(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato]

2.6.1 Caracterización del poli [(1,1'-bifenil)-4,4'-dialilcarbonato]

IR (cm⁻¹): 3080 (νC-H), 2950 (νC-H), 1761 (νC=O), 1602 (νC=C aromático), 1272 (ν-C-O-C-), 933 (νΦ disustituido).

Análisis elemental (Calculado) experimental: %C (67.79) 66.72, %H (5.12) 5.01.

Temperatura de descomposición: 260°C

2.7 Determinación de la solubilidad de los compuestos sintetizados

Para la determinación de la solubilidad de los compuestos se realizó el siguiente procedimiento, en un tubo de ensayo se colocó 3 mg de compuesto y se adicionó 0.5 mL de disolvente, posteriormente se agitó hasta solubilizarlo. Si el compuesto no era soluble, o lo era parcialmente, la mezcla era calentada hasta 70°C o el punto de ebullición del disolvente (dependiendo el solvente), para observar si era soluble al aumentar la temperatura. Los disolventes utilizados fueron hexano, cloroformo, diclorometano, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol, dimetilformamida y agua.

3 Discusión de resultados

La discusión de resultados será abordada conforme al capítulo de desarrollo experimental, es decir, primero se tratará la síntesis de los compuestos para la obtención del monómero hexafuncional y su polimerización y posteriormente la síntesis de los compuestos mono y dialílico que provienen del 4,4-bifenol, así como las propiedades térmicas de los compuestos que tengan relevancia.

3.1 Síntesis de los compuestos III, V, VII, VIII, P(11B44DC) y P(H4ACFCTF)

La obtención de los compuestos sintetizados se corroboró mediante las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (IR), RMN ^1H , RMN ^{13}C y RMN ^{31}P . La técnica de IR nos permite identificar los principales grupos funcionales de moléculas orgánicas mediante sus bandas de absorción características. Por otra parte, un espectro de RMN muestra señales que reflejan el entorno químico de ciertos átomos, y el análisis de dichos espectros nos permite obtener información detallada la estructura molecular del compuesto analizado. Por lo tanto, estas técnicas son apropiadas para corroborar la formación de los compuestos sintetizados.

3.1.1 Hexa(alil-4carbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.

En el capítulo de desarrollo experimental se mencionó que para la obtención de este compuesto hexafuncional (**compuesto V**), primero se sintetizó un compuesto intermediario (**compuesto III**) (23). La evidencia primordial de la formación del compuesto III fue la presencia o ausencia de ciertas bandas o señales en los espectros de IR y RMN.

3.1.1.1 4-alilcarbonatofenol (Compuesto III)

La **Figura 3.1** muestra el espectro obtenido de la técnica de espectroscopía IR del compuesto III, y en la **Tabla 3.1**

Tabla 3.1 se muestran los valores de las principales bandas de absorción de IR del compuesto.

La principal evidencia por la técnica de IR de la obtención del compuesto III fue la presencia de la banda correspondiente al modo de vibración elongación simétrica del grupo carbonilo ($\nu\text{C=O}$) localizada en 1735 cm^{-1} , otra banda de absorción que demuestra la formación del compuesto monofuncional, es la que se observa en 3436 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de elongación del grupo funcional OH. Además, el compuesto III contiene un doble enlace terminal, cuya banda de absorción ($\nu\text{C=C}$) se presenta a 1649 cm^{-1} . En 965 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la vibración fuera del plano ($\delta\text{C-H}$), del doble enlace (24).

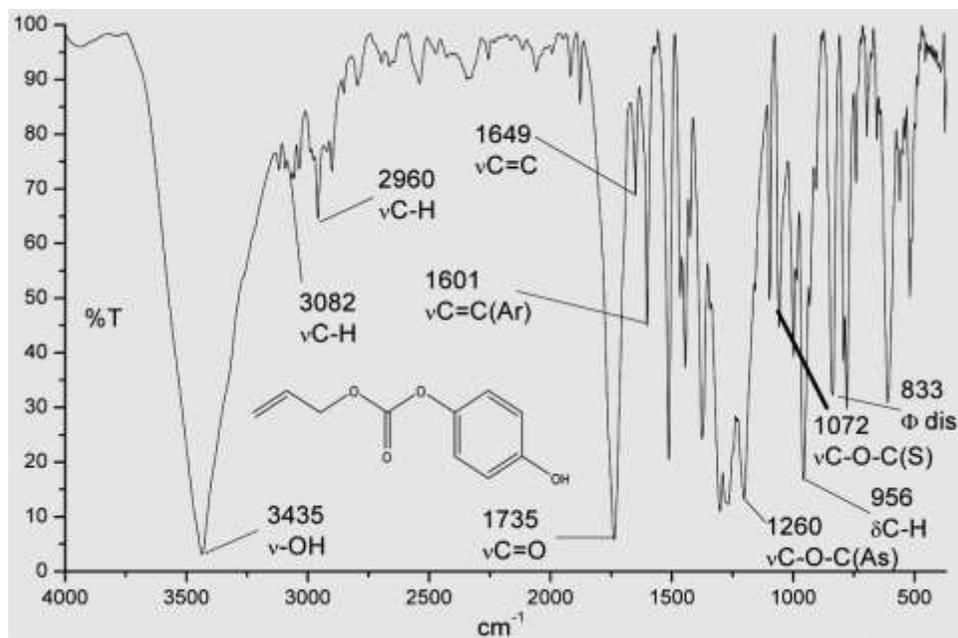


Figura 3.1 Espectro IR del compuesto III.

Tabla 3.1 Asignación de las principales bandas de absorción de IR del compuesto III.

Modo de vibración / Grupo funcional	Frecuencia de vibración cm^{-1}		
	Hidroquinona Comp. I	Alilcloroformiato Comp. II	4ACPh Comp. III
$\nu\text{O-H}$ de alcohol	3260	--	3435
$\nu\text{C=O}$	--	3780	1735
$\nu\text{C=C}$ alílico terminal	--	1649	1649
$\nu\text{C=C}$ Aromático	1615	--	1601
$\nu\text{C-O-C}$ de Éster (asimétrica)	--	--	1260
$\delta\text{ C-H}$ doble enlace	--	950	956
$\nu\Phi$ para sustituido	827	--	833

Notación: ν corresponde a una vibración de elongación, δ modo de vibración de torsión y -- modo de vibración ausente en la molécula.

Otra técnica de caracterización utilizada fue RMN ^1H , la **Figura 3.2** muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto III en el rango de 4.4 a 7.2 ppm. **La Tabla 3.2** muestra las asignaciones del espectro de RMN ^1H del compuesto III. El espectro de RMN ^1H muestra 8 señales que en total integran para 10 protones. Una de las principales evidencias de la formación del compuesto III, son las 5 señales correspondientes al grupo alilo. La señal correspondiente a los protones del carbono saturado ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) se observa una en 4.73 ppm y la otra en 4.74 ppm, ambas son señales triples que integran cada una para 1 protón. La señal múltiple correspondiente al protón del metino ($\text{CH}^2\text{CH}=\text{CH}_2$) se observa en un rango entre 6.05 y 5.94 ppm e integra para un protón. Los protones del carbono insaturado terminal, al no ser químicamente equivalentes, muestran dos señales a diferentes desplazamientos químicos, la primera en 5.34 ppm y otra en 5.44 ppm, las cuales son señales dobles que integran cada una para un protón. En el espectro también se pueden observar dos pares de protones aromáticos, de tal forma que se observan dos señales que en total integran para 4 protones. En 6.71 ppm se observa una señal doble que integra para dos protones correspondiente a los protones aromáticos más cercanos al grupo $-\text{OH}$, y en 6.99 se observa otra señal doble que también integra para dos protones, correspondientes a los protones aromáticos que se encuentran más cercanos al grupo carbonato. Por último el protón del $-\text{OH}$ se asignó a la señal ancha en 5.46 ppm, esta señal integra para un protón.

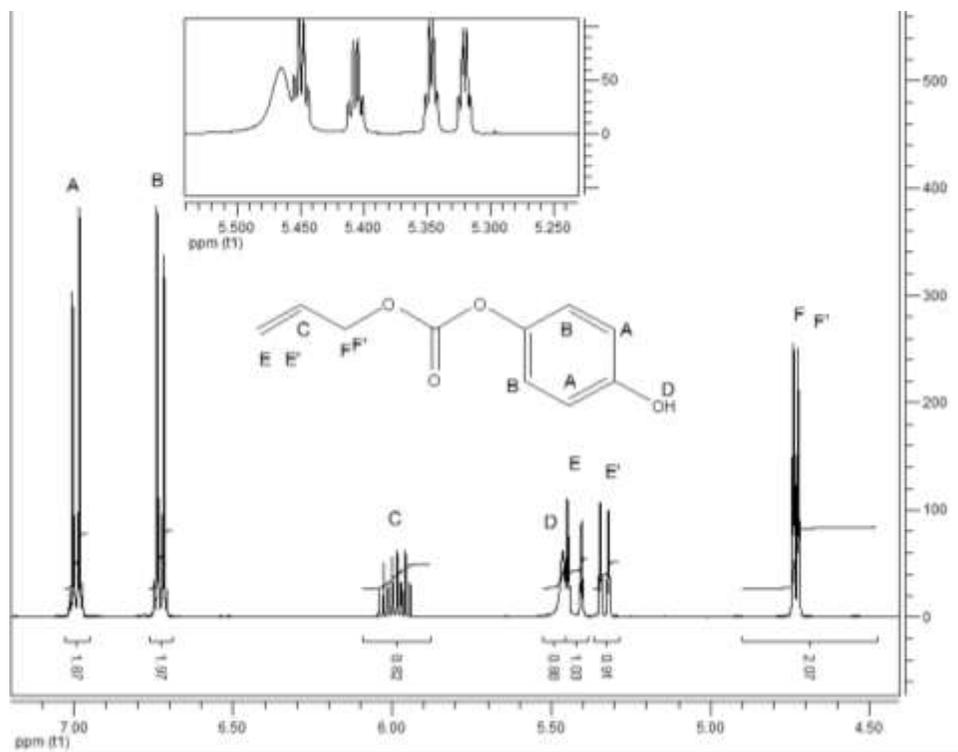


Figura 3.2 Espectro de RMN ¹H del compuesto III.

Tabla 3.2 Asignación de las señales del espectro de RMN ¹H del compuesto III.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J _{H-H} (Hz)	Asignación
6.99	2	d	8.8	A
6.71	2	d	8.8	B
6.05-5.95	1	m	-	C
5.46	1	a	-	D
5.45	1	d	11.6	E
5.40	1	d	15.6	E'
4.74	1	t	1.2	F
4.73	1	t	1.2	F'

Notación: a señal ancha, s señal simple, d señal doble y m señal múltiple.

3.1.1.2 hexa(4-alilcarbonatofenoxi)ciclotrifofsfaceno (Compuesto V)

Una vez obtenido el compuesto intermediario (compuesto III) se realizó la síntesis descrita en el capítulo de desarrollo experimental para la obtención del monómero alilcarbonato hexafuncional. En la **Figura 3.3** se observa el espectro de IR del compuesto V. Una de las principales evidencias de la formación del compuesto V es la ausencia de la banda de absorción de elongación correspondiente al grupo funcional OH. En 1761cm^{-1} se observa la banda de absorción asignada al grupo funcional carbonato $\nu\text{C=O}$, esta banda sufrió un desplazamiento de aproximadamente 30cm^{-1} con respecto a la banda de absorción del mismo grupo funcional del compuesto intermediario (compuesto III). A 1648 cm^{-1} se observa la señal del doble enlace terminal del metileno insaturado $\nu\text{C=C}$, en 1501 cm^{-1} se observa la banda de absorción que corresponde a la vibración $\nu\text{C=C}$ aromático. En 1243 cm^{-1} se observa la banda asignada a la vibración $\nu\text{C-O-C}$. Otras señales importantes en IR son las del HCCTF las cuales se encuentran en 1196 , 1178 y 1160 cm^{-1} ($\nu\text{P=N}$), concordando con la literatura (2) (24). En la **Tabla 3.3** se hace un resumen de las bandas de absorción características del compuesto V.

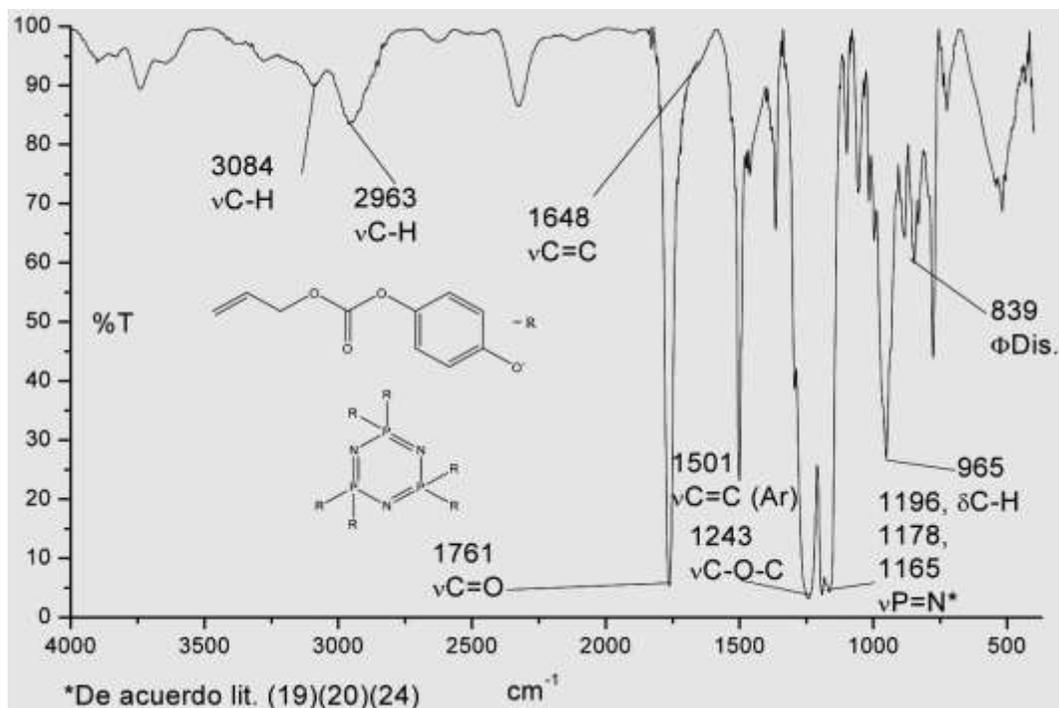


Figura 3.3 Espectro de IR del compuesto V.

Tabla 3.3 Asignación de las principales bandas de absorción de IR del compuesto V.

Modo de vibración / Grupo funcional	Frecuencia de vibración cm ⁻¹		
	4ACPh Compuesto III	Anillo Fosfacénico Compuesto IV	Compuesto V
νO-H de alcohol	3435	--	--
νC=O	1735	--	1761
νC=C alílico terminal	1649	--	1648
νC=C Aromático	1501	--	1601
νC-O-C de éster	1243	--	1243
νΦ para sustituido	833	--	846
νP=N aromático	--	1203, 1176, 1168	1196, 1178, 1165

Notación: ν corresponde a una vibración de elongación, δ modo de vibración de torsión y -- modo de vibración ausente en la molécula.

La **Figura 3.4** muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto V en el rango de 4.4 a 7.2 ppm. La **Tabla 3.4** muestra las asignaciones del espectro de RMN ^1H del compuesto V. El espectro muestra 7 señales que en total integran para 9 protones. La principal evidencia de la obtención del compuesto V es la conservación de las señales correspondientes a la partes alílica y aromática del compuesto intermediario (III), así como la ausencia de la señal del protón del $-\text{OH}$. Para los protones del metileno insaturado del doble enlace terminal ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), se observan 2 señales múltiples, la primera en un rango de 4.63-4.58 ppm que integra para un protón, y la segunda en un rango de 4.57-4.55 ppm que también integra para un protón. Cabe mencionar que los protones del grupo alilo son todas señales múltiples, debido al incremento de los grupos alilo en el compuesto V, en comparación con las señales de los mismos protones del compuesto intermediario (compuesto III), también, se observa un mejor desdoblamiento de las señales. Otra señal importante es la que se observa en un rango de 5.94 a 5.84 ppm es una señal múltiple que integra para un protón, asignada al protón del metino ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), esta señal, al igual que las anteriores, sufrió un ligero desplazamiento. Para los protones del metileno saturado ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), se observan dos señales múltiples que en total integran para dos protones, la primera en el rango de 5.33-5.24 ppm y la segunda en el rango de 5.20-5.10 ppm. En esta señal se hizo más evidente el desdoblamiento, con respecto a las señales del espectro del compuesto intermediario. Las señales de los protones aromáticos se observan en campos bajos. En el rango de 6.78-6.60 ppm se observa una señal múltiple que integra para dos protones correspondiente a los protones aromáticos más cercanos al grupo OH. En el rango de 6.95-6.87 ppm se observa otra señal múltiple que también integra para dos protones correspondientes a los protones aromáticos que se encuentran más cercanos al grupo carbonato.

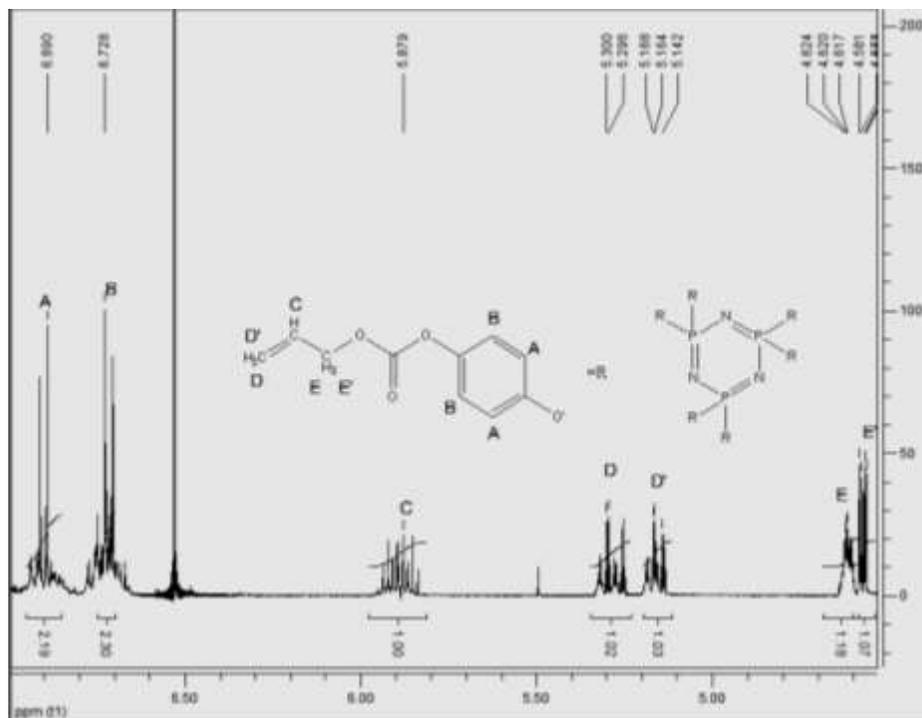


Figura 3.4 Espectro RMN ¹H del compuesto V.

Tabla 3.4 Asignación de las señales del espectro de RMN ¹H del compuesto V

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Asignación
6.89	2	m	A
6.72	2	m	B
5.87	1	m	C
5.29	1	m	D
5.16	1	m	D'
4.62	1	m	E
4.68	1	m	E'

. Notación: s señal simple, d señal doble y m señal múltiple.

Otra evidencia muy importante de la obtención del compuesto V es el espectro de RMN ³¹P, el que se observa en la **Figura 3.5**. El espectro muestra

una señal simple a 7.09 ppm, este tipo de señal corresponde con lo reportado en la literatura (19) (2) (24).

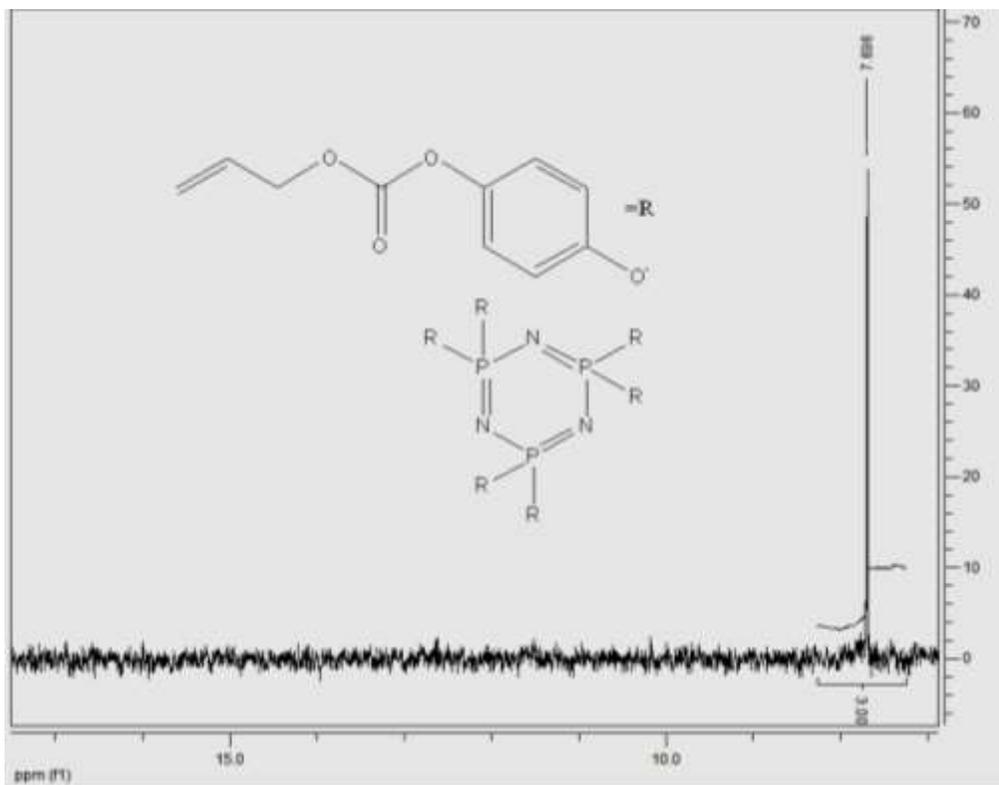


Figura 3.5 Espectro de RMN ^{31}P del compuesto V.

3.2 Polimerización del hexa(4-allylcarbonatofenoxi)ciclotrifosfaceno.

Como se mencionó en la parte experimental, la síntesis del compuesto V se realizó a diferentes condiciones de reacción y solventes. En el caso de la reacción con acetona, no se obtuvo el monómero hexafuncional, se obtuvo un polímero. Es decir durante la reacción se obtuvo el monómero y al mismo tiempo polimerizó. La polimerización pudo ser favorecida por la temperatura y el tiempo de reacción. Se ha reportado la polimerización de un compuesto similar, el cual, necesita largos tiempos y elevadas temperaturas para polimerizar (2).

Una de las evidencias de la formación del P(H4ACFCTF) es el espectro de IR, el cual se observa en la **Figura 3.6**. En el espectro las señales son anchas, a diferencia de las señales del monómero del que proviene este polímero (**Figura 3.3**). Las señales anchas en IR son características de polímeros. (3)

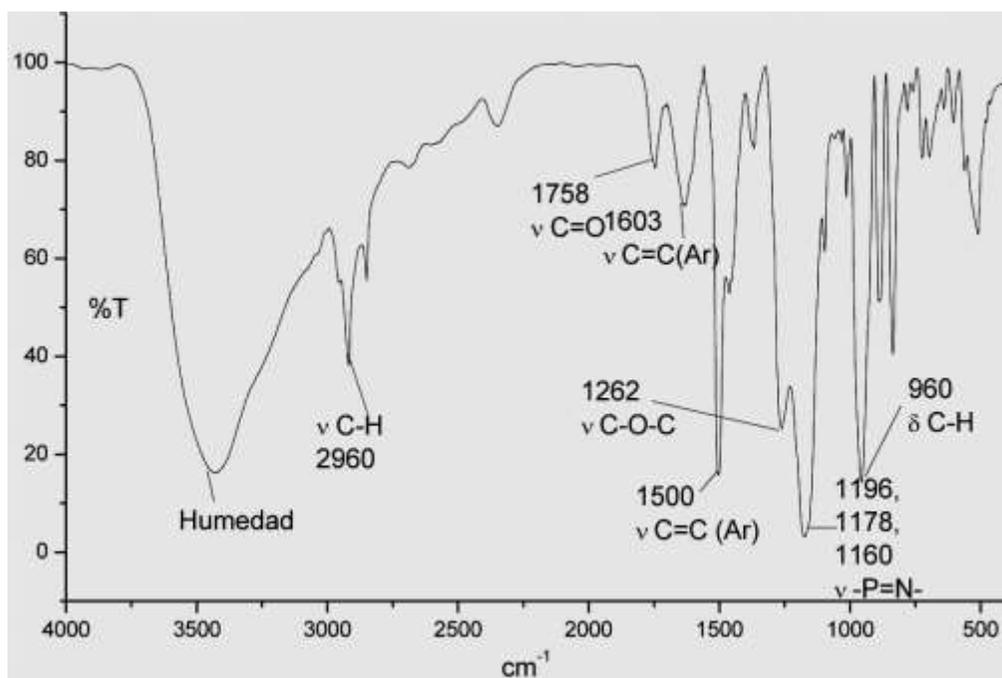


Figura 3.6 Espectro de IR del P(H4ACFCTF).

En la **Figura 3.7** se observa el espectro de RMN ^1H del compuesto P(H4ACFCTF), utilizando DMSO como disolvente. En el espectro se pueden observar siete señales anchas, características en los polímeros. La señal ancha en la región de 6.3 a 7.2 ppm corresponden a los protones aromáticos. En la región del espectro entre 6.1 y 4.6 ppm, se tienen los protones del grupo alilo, observando la clara disminución en la intensidad y por lo tanto en la integración, debido al proceso de polimerización. Sin embargo, la principal evidencia de la formación del polímero se encuentra a campos altos, donde las dos señales los intervalos de 2.48-2.52 y 2.72-4.36 ppm, se asignaron a los grupos metilo y

metileno saturados, respectivamente. Los cuales provienen de la ruptura homolítica del doble enlace donde se lleva a cabo la reacción de polimerización.

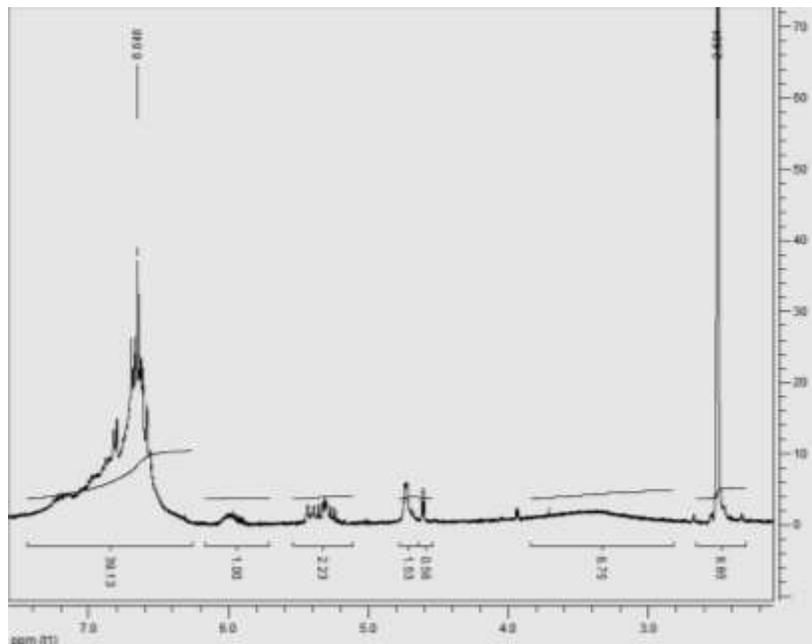


Figura 3.7 Espectro de RMN ^1H del P(H4ACFCTF).

3.3 Síntesis de los compuestos [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato y alil(4'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-il)carbonato.

La obtención de estos compuestos también fue corroborada por las técnicas de espectroscopia IR, RMN ^1H , determinación del punto de fusión, pruebas de solubilidad y punto de fusión, así como por TGA.

3.3.1 [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato

En la **Figura 3.8** se observa el espectro ir correspondiente al compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato, la principal evidencia de la formación de este compuesto es la ausencia de la banda de absorción del grupo $-\text{OH}$, y la presencia de bandas de absorción correspondientes a la $\nu\text{C}=\text{O}$ en 1761 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{C}$ del grupo funcional alilo terminal en 1649 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{C}$ correspondiente a los carbonos aromáticos en 1508 cm^{-1} , $\delta\text{C-H}$ fuera del plano correspondientes al grupo funcional alilo en 933 cm^{-1} .

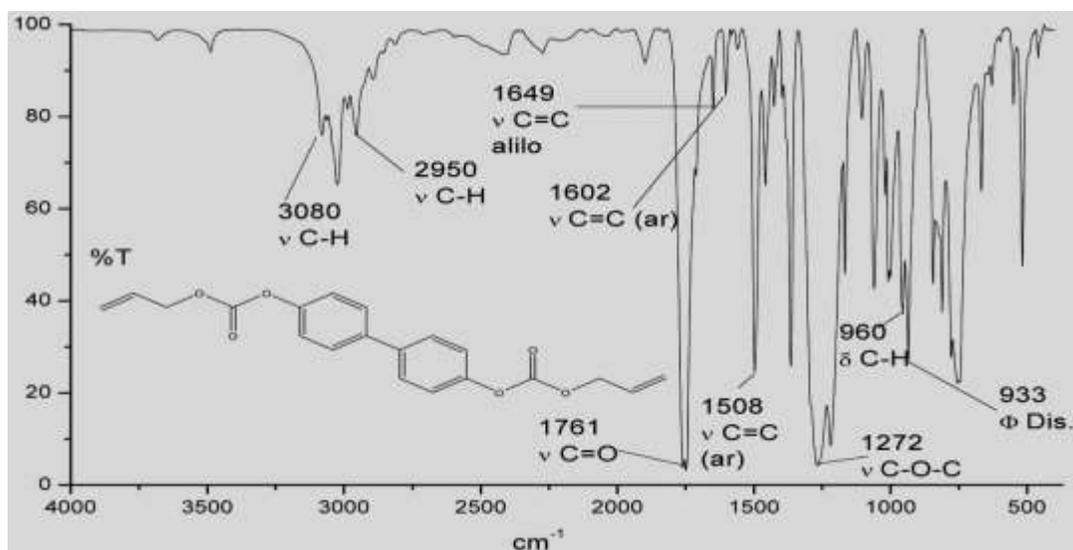


Figura 3.8 Espectro IR del compuesto VII.

En la **Tabla 3.5** se observa un resumen de las bandas de absorción características del compuesto VII.

Tabla 3.5 Asignaciones de las bandas de IR del espectro VII.

Modo de vibración / Grupo funcional	Frecuencia de vibración cm-1		
	4,4'-bifenol	Alilcloroformiato	Comp. VII
ν O-H de alcohol	3440	--	3436
ν C=O	--	1780	1761
ν C=C alílico terminal	--	1649	1649
ν C=C Aromático	1602	--	1602
ν C-O-C de éster	--	--	1272
$\nu\Phi$ para sustituido	945	--	933

Por otra parte, en la **Figura 3.9** se observa el espectro RMN ^1H del compuesto VII, en un rango de 4 a 8 ppm. En el espectro se observan 7 señales que integran para un total de 18 protones. La principal evidencia en RMN ^1H de la formación del compuesto VII, es la presencia de las señales de los protones correspondientes a la parte alílica del compuesto, así como las señales correspondientes a la parte aromática. Las primeras señales a campos bajos son las correspondientes a los protones aromáticos, son 2 señales dobles, cada una integra para 4 protones, la primera se observa a 7.55 ppm y la segunda a 7.26 ppm. En el rango de 6.08 – 5.96 ppm se observa una señal múltiple que integra para 2 protones, correspondientes a los protones de los metinos. En 5.47 y 5.36 ppm se observan dos señales dobles, cada una integra para 2 protones asignadas a los protones de los metilenos insaturados. En 4.7 ppm se observan dos señales dobles, cada una integra para 2 protones, asignadas a los protones de los metilenos saturados. En la **Tabla 3.6** se observa un resumen de las señales y sus asignaciones.

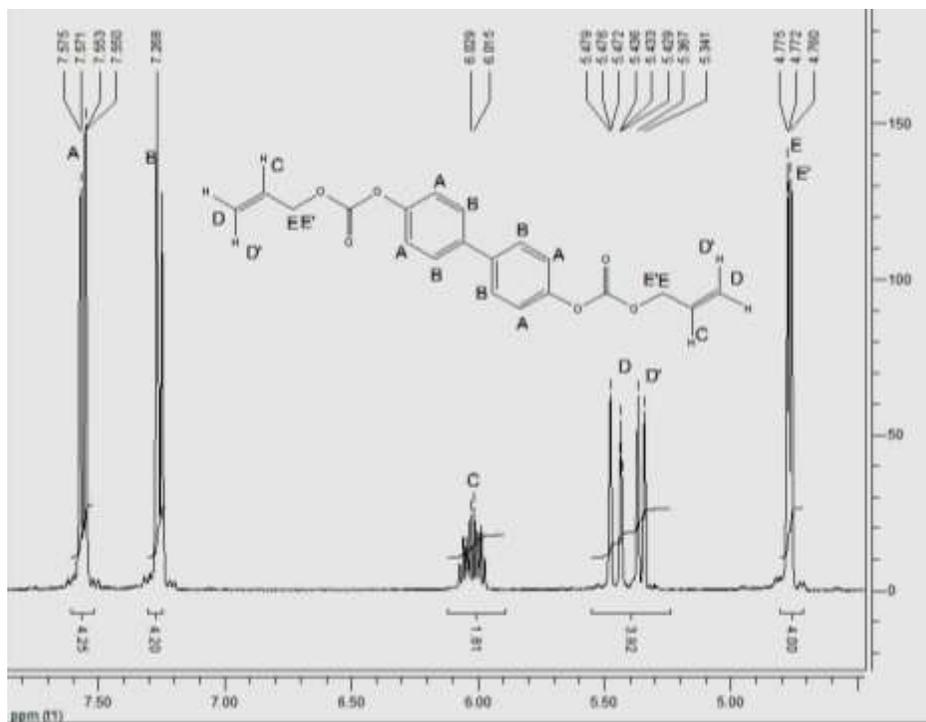


Figura 3.9 Espectro de RMN ¹H del compuesto VII.

Tabla 3.6 Resumen de las señales del espectro de RMN ¹H del compuesto VII.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
7.57	4	d	7.2	A
7.26	4	d	7.2	B
6.08 – 5.96	2	m	-	C
5.49	2	d	17.2	D _{trans}
5.43	2	d	10.4	D' _{cis}
4.77	2	d	1.2	E
4.76	2	d	1.2	E'

En la **Figura 3.10** se observa el espectro de RMN ¹³C correspondiente al compuesto VII. El espectro muestra 8 señales correspondientes a los diferentes

tipos de carbonos presentes en la molécula. En campos bajos se observa una señal a 153.45 ppm que corresponde a los dos carbonos de los grupos funcionales carbonilos. En 150.55 ppm se observa una señal que se asigna a los carbonos aromáticos unidos a un átomo de oxígeno del grupo carbonilo. En 138.21 ppm se observa la señal que fue asignada a los carbonos que enlazan los dos anillos aromáticos. La señal que se observa en 131 ppm corresponde a los carbonos de los grupos metilo del grupo alilo. En 128.18 ppm se observa una señal que fue asignada a los 4 carbonos aromáticos más cercanos a los carbonos que enlazan los anillos aromáticos. En 121.37 ppm se observa una señal que fue asignada a los 4 carbonos aromáticos que se encuentran más cercanos al carbono unido al átomo de oxígeno del grupo carbonilo. En 119.64 ppm se observa una señal que corresponde a los 2 carbonos del metileno insaturado del grupo funcional alilo. Y finalmente, en campos altos se observa una señal en 69.25 ppm que corresponde a los carbonos de los metilenos saturados.

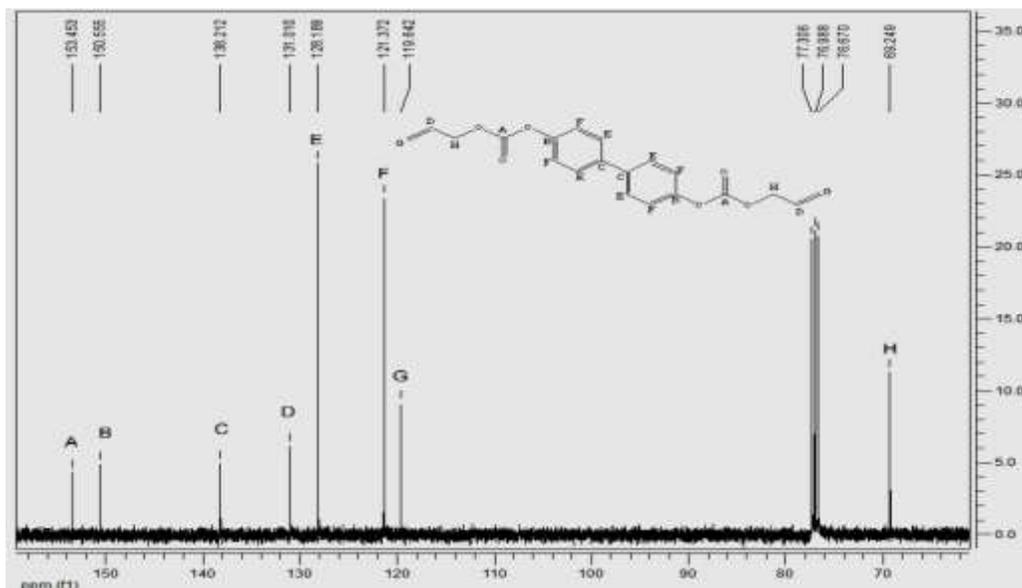


Figura 3.10 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto VII.

3.3.2 [1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato.

En la **Figura 3.11** se observa el espectro IR del compuesto VIII. La principal evidencia de la formación del compuesto VIII en IR. La principal evidencia de la obtención de este compuesto es la banda de absorción presente a 1735 cm^{-1} correspondiente a la $\nu\text{C=O}$ del grupo carbonilo. Otra evidencia importante es la que se observa a 1648 cm^{-1} , esta banda de absorción corresponde a la $\nu\text{C=C}$ del doble enlace terminal. En 1610 cm^{-1} se observa otra banda de absorción que corresponde a la $\nu\text{C=C}$ de los carbonos aromáticos. En 956 cm^{-1} se observa otra banda de absorción importante correspondiente a la vibración fuera del plano $\delta\text{C-H}$ del grupo alilo. Otra señal importante es la que se observa a 3446 cm^{-1} que es asignada a la vibración del grupo $-\text{OH}$, esta banda de absorción corrobora la formación del compuesto monofuncional.

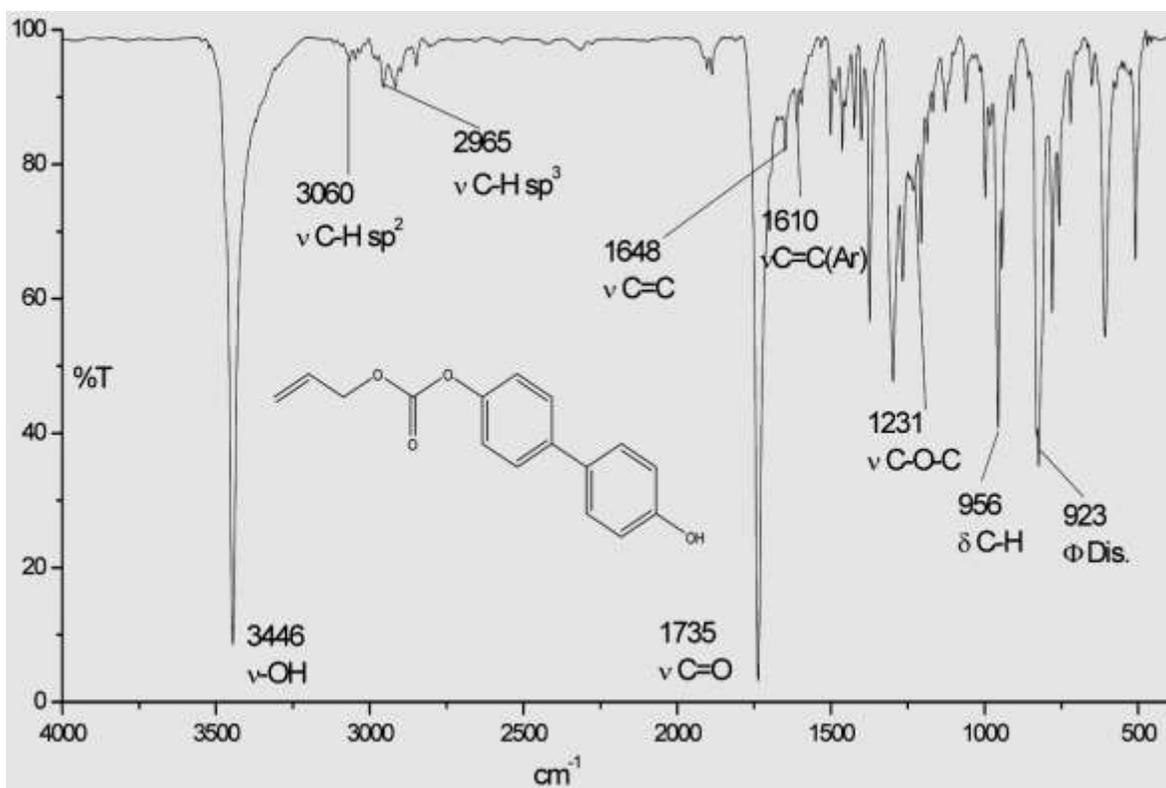


Figura 3.11 Espectro IR del compuesto VIII.

Tabla 3.7 Asignaciones de las señales de IR del compuesto VIII.

Modo de vibración / Grupo funcional	Frecuencia de vibración cm ⁻¹		
	4,4-bifenol	Alilcloroformiato	Compuesto VIII
ν O-H de alcohol		--	3446
ν C=O	--	1780	1735
ν C=C alílico terminal	--	1649	1648
ν C=C Aromático		--	1610
ν C-O-C de éster	--	--	1231
ν Φ para sustituido		--	923

En la **Figura 3.12** se observa el espectro de RMN ¹H correspondiente al compuesto monofuncional. El espectro muestra 8 señales que integran para un total de 14 protones. El rango del espectro es de 4 a 9 ppm. La primer señal que se observa a 8.51 ppm es una señal simple que integra para 1 protón y fue asignada al protón del grupo –OH. Esta señal permitió confirmar la obtención del compuesto monoalílico, ya que si se compara con el espectro del compuesto dialílico (**Figura 3.7**), esta señal no se observa. Otra importante diferencia entre estos dos compuestos, se encuentra en la región de los protones aromáticos; en el espectro del compuesto dialílico (**Figura 3.7**) se observan 2 señales, mientras que en el espectro del compuesto monofuncional (**Figura 3.12**) se observa un total de 4 señales, es decir, cuenta con 4 diferentes tipos de protones debido a la presencia del grupo –OH que hace menos simétrica a la molécula. Las señales aromáticas se encuentran en rango entre 6.90 y 7.62 ppm.

Por último, en el rango de 4.5 a 6.2 ppm se observan tres señales correspondientes a la parte alílica del compuesto.

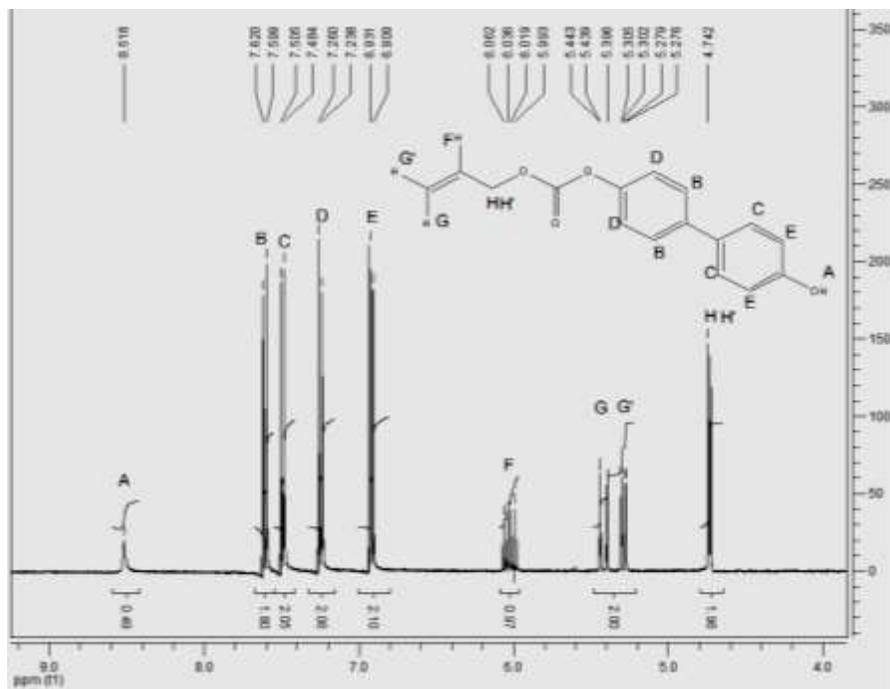


Figura 3.12 Espectro RMN ¹H del compuesto VIII.

Tabla 3.8 Asignaciones de las señales de RMN ¹H del compuesto VIII.

Desplazamiento químico δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento J_{H-H} (Hz)	Asignación
8.51	1	a	-	A
7.59	2	d	8.8	B
7.48	2	d	8.8	C
7.23	2	d	8.4	D
6.90	2	d	8.4	E
6.01	1	m	-	F
5.45, 5.40	1	d	15.6	G _{trans}
5.31, 5.28	1	d	11.6	G' _{cis}
4.74	1	t	1.2, 1.6	H
4.72	1	t	1.2	H'

En la **Figura 3.13** se observa el espectro RMN ^{13}C del compuesto monofuncional. Nuevamente, haciendo una comparación con el espectro del compuesto dialílico (**Figura 3.10**) podemos observar que la principal diferencia se encuentra en las señales de los carbonos aromáticos, el compuesto dialílico sólo tiene cuatro tipos de carbono aromáticos, mientras que el compuesto monoalílico presenta ocho tipos de carbono aromático, esto es debido a que la simetría del compuesto monoalílico es menor debido a la presencia del grupo funcional $-\text{OH}$, como se mencionó anteriormente. Los ocho tipos de carbono presentes en la molécula, se observan a campos altos en: 157.17, 150.13, 138.32, 131.87, 127.97, 127.2, 121.39, 115.66 ppm, mientras que los carbonos de la parte alílica se encuentran en 131.24, 118.17 y en campos bajos se observa la señal correspondiente al metileno saturado en 68.66, por último la señal correspondiente al carbono del grupo carbonato se encuentra a campos altos en 153.26 ppm.

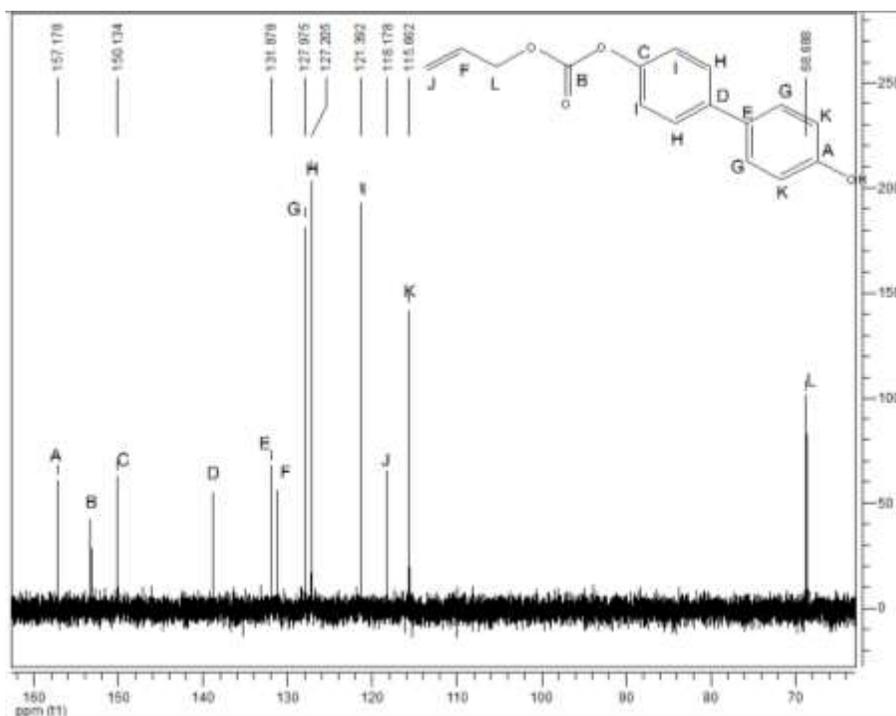


Figura 3.13 Espectro RMN ^{13}C del compuesto VIII.

3.4 Análisis elemental

En la **Tabla 3.9** muestra los resultados obtenidos de la técnica de análisis elemental de los compuestos III, VII, así como del PD.

Tabla 3.9 Resultados de la técnica de análisis elemental.

Compuesto	PM	Análisis Elemental		Pureza (%)
	(g/mol)	Calculado	Experimental	
Compuesto III	194.18	%C = 61.85 %H= 5.15	%C= 61.84 %H= 5.09	99
Compuesto VII	354.35	%C= 67.79 %H= 5.12	%C= 66.79 %H= 5.01	98
P(11B44DC)	--	%C= 67.79 %H= 5.12	%C= 66.79 %H= 5.01	98

3.5 Polimerización del compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato (VII).

El procedimiento para la homopolimerización del compuesto VII se describió en el capítulo de parte experimental. La técnica utilizada fue la de polimerización en masa, en la que sólo el monómero y el iniciador están presentes en la reacción. De ésta forma la reacción se llevó a cabo sin disolventes y el polímero obtenido adquirió la forma del molde. Estas dos características han sido reportadas como grandes ventajas de la técnica de polimerización en masa (25). El compuesto VII es un polvo cristalino de color blanco, por lo tanto, una evidencia física de que se llevó a cabo la polimerización, fue la obtención de un vidrio orgánico transparente e incoloro. Con la finalidad de analizar el porcentaje de conversión del monómero dialílico a polímero, se realizaron extracciones sol-gel de los diferentes polímeros obtenidos. El sol es la parte soluble en el disolvente utilizado durante las extracciones, y el gel es el polímero obtenido que es insoluble

en el solvente. De las extracciones sol-gel se construyó el gráfico que se observa en la **Figura 3.14**. En el gráfico se aprecia que se obtienen geles con un grado de polimerización arriba del 96%, en un tiempo de polimerización de 3 horas. También se observa que el aumento de gel no es significativo a partir de la segunda hora de polimerización. En la primera hora de polimerización es en donde se aprecia un cambio drástico en el incremento de gel. Se ha reportado que una de las desventajas de la polimerización en masa es el no poder agitar después de obtener altos porcentajes en gel, y por lo tanto la conversión a polímero es más lenta, además la mayoría de las polimerización en masa no alcanzan porcentajes de polimerización del 100%. En esta polimerización el mayor porcentaje en gel obtenido fue del 98% en 3 horas reacción.

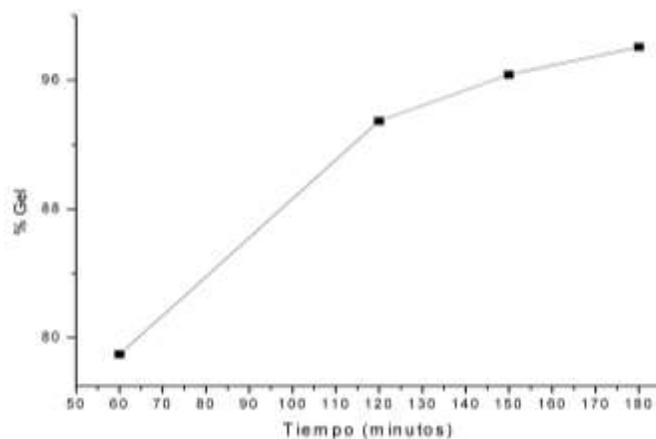


Figura 3.14 Porcentaje en gel extraído de las pruebas de polimerización del monómero dialílico en función del tiempo de reacción.

La solución y el gel se caracterizaron por técnicas espectroscópicas convencionales. Para el caso de la solución, se pudo comprobar por las técnicas de IR, RMN ^1H que se trata del monómero dialílico. En caso del gel, se comprobó mediante espectroscopia IR, análisis elemental, TGA y pruebas de solubilidad, que corresponde al polímero a partir del compuesto VII.

En la **Figura 3.15**, se muestra una comparación de los espectros IR del monómero (compuesto VII), y el polímero obtenido a partir de ese monómero. En ambos espectros se observan las señales características del grupo $\nu\text{C=O}$ del carbonato en 1760 cm^{-1} ; $\nu\text{C=C}$ en 1610 cm^{-1} de aromáticos. Es de relevancia mencionar que en el espectro del polímero se observan señales anchas, las cuales son características en polímeros. (26). Además, otra evidencia de la formación del polímero, es la ausencia de la banda de absorción correspondiente a la $\nu\text{C=C}$ en 1649 cm^{-1} del grupo alilo, ya que a través del doble enlace se lleva a cabo la polimerización. La pureza del polímero obtenido es del 98%.

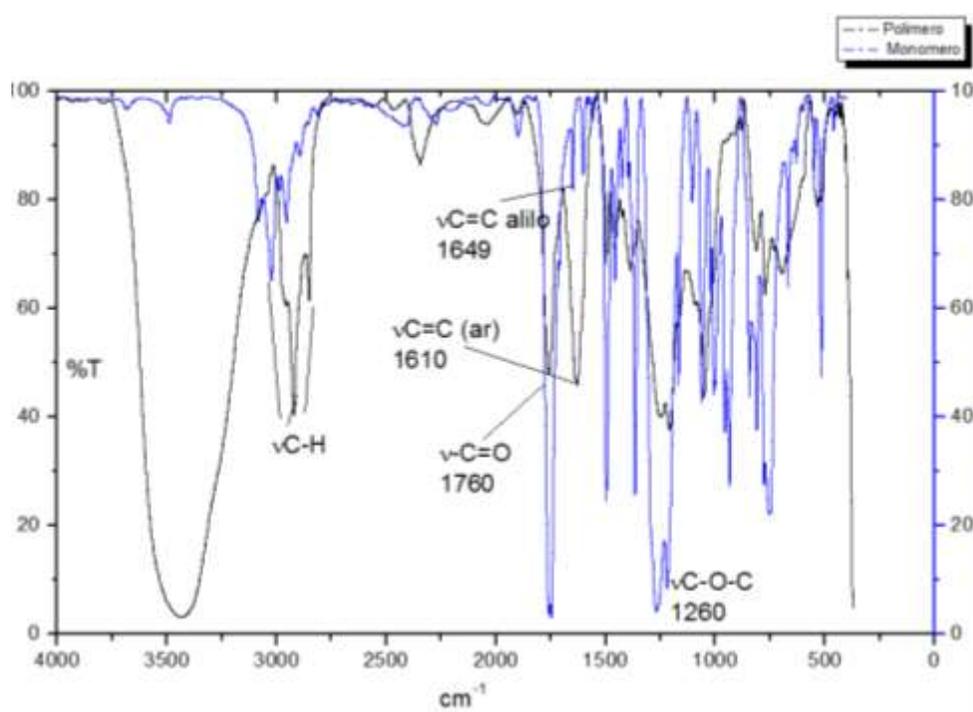


Figura 3.15 Espectros IR del compuesto VII (azul) y de su homopolímero (negro).

3.6 Solubilidad de los compuestos obtenidos

La solubilidad de los compuestos de bajos pesos moleculares sintetizados y de los polímeros obtenidos se engloba en la **Tabla 3.10**. Para facilitar la comparación se dividieron los compuestos obtenidos en dos grupos en base a sus reacciones de origen, es decir, el primer grupo es el que corresponde a la reacción entre la hidroquinona (compuesto I) y el alilcloroformiato (compuesto II), mientras que el otro grupo es conformado por los compuestos obtenidos a partir de la reacción entre el 4,4-bifenol (compuesto VI) y el alilcloroformiato (compuesto II).

Se encontró que la solubilidad del compuesto III es mayor a la de la solubilidad del compuesto VIII, esto es debido a que el compuesto VIII contiene un anillo aromático más en su estructura. Aunque ha sido reportado que un aumento en el peso molecular disminuye la solubilidad, el compuesto VII es ligeramente más soluble que el compuesto VIII, esto debido a que el compuesto VII contiene dos cadenas alquílicas y el compuesto VIII sólo una (6). Debe mencionarse que la solubilidad del polímero dialílico en comparación con la del compuesto VII, es totalmente diferente ya que el polímero obtenido es una red tridimensional entrecruzada por enlaces covalentes, por lo tanto es totalmente insoluble (27).

Tabla 3.10 Solubilidad de los compuestos obtenidos.

Compuesto		Hexano	Acetona	Metanol	Etanol	Acetato de etilo	DMF	Agua	Cloroformo	Diclorometano
III	T. Amb.	I	S	S	S	S	S	I	S	S
	Δ	I	S	S	S	S	S	I	S	S
V	T. Amb.	I	S	S	S	S	S	I	P	I
	Δ	I	S	S	S	S	S	I	S	I
POLI1	T. Amb.	I	S	S	S	I	S	I	I	I
	Δ	P	S	S	S	P	S	I	I	I
VII	T. Amb.	I	S	S	S	S	S	I	S	S
	Δ	I	S	S	S	S	S	I	S	S
POLI2	T. Amb.	I	I	I	I	I	I	I	I	I
	Δ	I	I	I	I	I	I	I	I	I
VIII	T. Amb.	I	S	S	S	S	S	I	P	P
	Δ	I	S	S	S	S	S	I	S	P

Notación: S: Soluble, I: Insoluble, P Parcialmente soluble, T. Amb= Temperatura ambiente, Δ: 60°C/ Temperatura de ebullición.

3.7 Temperaturas de fusión de los compuestos.

De manera general, se ha reportado que la temperatura de fusión aumenta conforme al peso molecular. Sin embargo existen otros factores que afectan el punto de fusión de un compuesto, por ejemplo, el número anillos aromáticos dentro de la molécula, las cadenas alquílicas y las fuerzas intermoleculares, etc. (4). En la **Tabla 3.16** se observan los puntos de fusión de los compuestos obtenidos, en ella se puede observar que los compuestos que presentan mayor punto de fusión son los compuestos con mayor cantidad de anillos aromáticos dentro de su estructura molecular. Un ejemplo claro se observa al comparar el punto de fusión del compuesto III con el del compuesto VIII, el compuesto III tiene un punto de fusión de 75°C, mientras que el compuesto VIII presenta un punto de fusión de 165°C, esto debido a la presencia de dos anillos aromáticos en la molécula del compuestos VIII. Otra comparación que se puede hacer es entre el compuesto VII y el compuesto VIII, el compuesto VII es de mayor peso molecular pero su punto de fusión es apenas de 81°C mientras que el del compuesto VIII es aproximadamente el doble (165°C), esto debido a la presencia de las cadenas alquílicas del compuesto VII.

También se observa que los compuestos III, VII y VIII presentan puntos de fusión menores a 170°C mientras que el compuesto V que contiene 6 anillos aromáticos no presenta punto de fusión, sino que descompone alrededor de 140°C.

Tabla 3.11 Puntos de fusión de los compuestos III, VII y el P11B44DC.

Compuesto	PM (g/mol)	T. f (°C)
III	194.18	75
V	1294	Desc. 140
VII	354.35	81
VIII	270.28	165

3.8 Propiedades térmicas de los compuestos sintetizados.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos se analizaron por TGA. En la **Figura 3.17** se observa una comparación entre las curvas de TGA de los polímeros obtenidos. La curva con línea roja pertenece al comportamiento térmico del P(11B44DC), mientras que, la línea negra corresponde al comportamiento térmico del P(H4ACFCTF). Los compuestos presentan buena estabilidad térmica. El polímero a partir del P(11B44DC) es estable a una temperatura de 260°C, mientras que el P(H4ACFCTF) empieza a descomponer a 140°C. También, es de interés el comportamiento de ambos compuestos a una temperatura de 700°C, ya que como se observa en la **Figura 3.17**, el P(11B44DC) ha perdido el 80% de su peso total, mientras que, el P(H4ACFCTF) apenas ha perdido el 28% de su peso. Es decir, el policarbonato con el anillo fosfacénico en su estructura presenta la propiedad de retardador de la flama (19), (20), (2), (24).

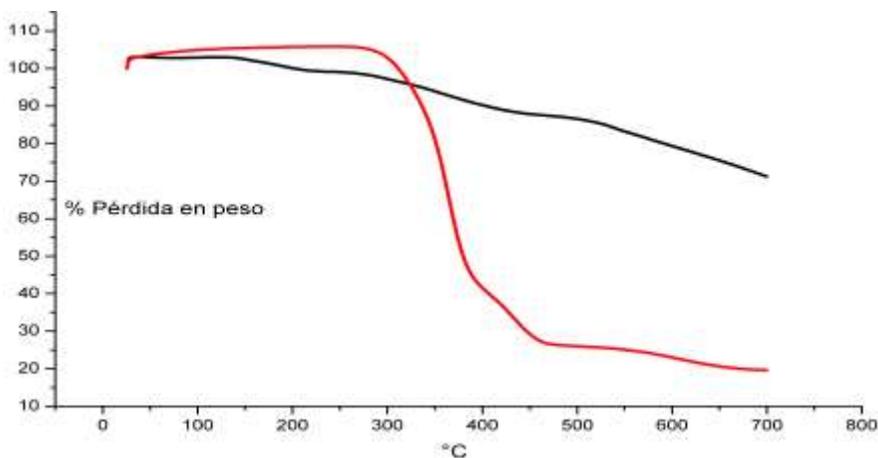


Figura 3.16 Curvas de TGA de los polímeros obtenidos, curva en rojo P(11B44DC) curva en negro P(H4ACFCTF).

El LOI por sus siglas en inglés (*Limiting Index Oxygen*), es la concentración mínima de oxígeno, expresada en porcentaje, que permite la combustión de un polímero (28). Experimentalmente se mide haciendo pasar una mezcla de oxígeno y nitrógeno sobre una muestra en combustión, posteriormente se reduce el nivel de oxígeno hasta que se alcanza un nivel crítico (29).

El LOI también puede ser calculado teóricamente, por una fórmula semi empírica propuesta por Ven Krevelen (30).

$$\text{LOI} = 17.5 + 0.4\text{CR}$$

donde CR es el peso remanente a 700 °C. En el caso del polímero hexafuncional el peso remanente a 700°C fue de 72%, por lo tanto sustituyendo en la fórmula anterior, obtenemos el LOI del polímero que es de 46.3%. Cabe destacar que polímeros similares, con el grupo éster en su estructura, presentan un LOI de 34.3% (2), por lo que se deduce que el polímero obtenido presenta mejores propiedades de retardador a la flama.

Conclusiones

- Se sintetizó y caracterizaron dos monómeros monoalilcarbonato: el 4-alilcarbonato fenol (compuesto III), y el [1,1'-bifenil]4'-hidroxi-4-alilcarbonato (compuesto VIII) los cuales no forman polímeros de alto peso molecular.
- Se sintetizó un monómero alilcarbonato hexafuncional a partir del 4-alilcarbonatofenol y el $(\text{Cl}_3\text{PN})_2$ este monómero fue caracterizado por RMN ^1H , RMN ^{31}P e IR. Este monómero es considerado precursor de polímeros de especialidad, debido a la presencia del anillo hexaclorociclotrifosfaceno.
- Se sintetizó y caracterizó un monómero dialilcarbonato, el P(11B44DC). Este monómero fue polimerizado, obteniendo un vidrio orgánico, que por su estructura se espera sea un polímero de ingeniería.
- El compuesto [1,1'-bifenil]-4,4'-dialilcarbonato es un monómero bifuncional capaz de polimerizar vía radicales libres, formando redes tridimensionales insolubles en solventes orgánicos.
- El polímero P(4ACFCTF) a diferencia del polímero P(11B44DC), tiene una estabilidad térmica muy superior debido a la presencia del anillo hexaclorociclotrifosfaceno. Además debido a esta estabilidad térmica y por el cálculo teórico de LOI se puede considerar nuevo material retardador de la flama.

Referencias

1. **Schenll, H.** *Chemistry and Physics of Polycarbonates*. USA : John Wiley & Sons, 1995.
2. *Synthesis and properties of the optical resin composed of cyclotriphosphazenes*. **Guo, Ya-Ni et al.** China : Springer, 2009, Vol. 62.
3. **Bocardo Tovar, Paola Belém.** "Síntesis, caracterización y polimerización del monómero 3,5-Dialilcarbonato-Benzaldehído, precursor de polímeros de ingeniería". Mineral de la Reforma, Hidalgo, México : Tesis UAEH, 2010.
4. **C.C.E; Seymour, R. B.** *Introducción a la Química de los Polímeros*. E.U.A : Reveté, 1995.
5. **Chang, Raymond.** *Química general para bachillerato*. s.l. : Mc Graw Hill, 2008.
6. **Ramírez Jaime, Alexis.** *Síntesis y caracterización de nuevos monómeros n-bencildenanilínicos y alilcarbonatos precursores de policarbonatos*. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México : Tesis UAEH, 2009.
7. **Sánchez, Saúl, Yáñez, Isaura and Rodríguez, Oliverio.** *Moldeo por inyección de termoplásticos*. Méx : LIMUSA, 2006. 978-968-18-5581-9.
8. **Fried, Joel R.** *Polymer Science and Technology*. EUA : Prentice Hall, 1995.
9. **Angulo, José Luis.** *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. México : Limusa, 1994.
10. **Morrison; Boyd.** *Química Orgánica*. EUA : Addison Wesley Longman, 1990.
11. **Cowie, J.; Arrighi, V., .** *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Material*. EUA : CRC, 2008.
12. *Annählen*. **Einhorn, A.** 135, 1898, Vol. 300.

13. *Ang. Chemi.* **Schovell, H.** 633, 1956, Vol. 68.
14. *Berichte.* **Bischoff, C.A. and Hendenstroem, A.V.** 3431, 1902, Vol. 35.
15. *Am. Chem, Soc.* **Carothers, W.H. and Van Natta, F.J.** 314, 1930, Vol. 52.
16. **Peterson, W.R.** 2,210,817 EUA, 1940.
17. **Fox, D. W.** 221.192 Aust., 1959.
18. **Margoris, James M.** *Engineering Plastics Handbook*. EUA : McGraw-Hill, 2005.
19. *On the synthesis of functionalized cyclic and polymeric aryloxyphosphazenes from phenols.* **Carriedo, Gabino et al.** 1879, España : J Appl Polym Sci, 1996, Vol. 59.
20. **De Jaeger, Roger and Gleria, Mario.** *Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis, properties and applications*. Francia, Italia : Pergamon, 1998.
21. **Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K.** *Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry.* . EUA : Wiley Interscience, 1986.
22. **Vogel, A. I.** *Textbook of Practical Organic Chemistry*. Londres : ELBS, 1978.
23. **Flores Ahuactzin, Victor Hugo.** *Síntesis de monómeros alilcarbonato para la preparación de policarbonatos*. Puebla : Tesis BUAP, 2005.
24. *Syntesis and Characterization Of a Novel Cyclomatrix Phosphazene Polymer.* **Teng, Zhang et al.** China : SpringerLink, 2006, Vol. 1.
25. **Odian, George.** *Principles of Polimerization*. New York : John Wiley & Sons, 1991.

26. **Bouvey, Frank A. and Peter, A. Mirau.** *NMR of Polymers.* USA : Academic Press, 1996.
27. **Driver, Walter E.** *Química y tecnología de los plásticos.* s.l. : Cecsca, 1991.
28. **McCrum, N.G., Buckley, C.P. and C.B., y Bucknall.** *Principles of Polymer Engineering .* Oxford : s.n., 1997.
29. **2863, ASTM D.** *Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index).*
30. **Krevelen, Ven.** *Properties of polymer: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions.* New York : Elsevier, 1990.
31. **Ureta Barrón, Ernesto.** *POLÍMEROS Estructura, Propiedades y Aplicaciones.* s.l. : Limusa, 1996.