



Universidad Austral de Chile
Facultad de Ciencias
Escuela de Ciencias

PROFESOR PATROCINANTE

Dr. Christian Sánchez Villalón
Instituto de Química
Facultad de Ciencias

PROFESOR CO-PATROCINANTE

Dr. Carlos Bustos Fuenzalida
Instituto de Química
Facultad de Ciencias

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE POLI(IMINAS) Y
POLI(AMIDAS) EN VISTA A SU USO EN OPTOELECTRÓNICA**

Tesis de Grado presentada como parte
de los requisitos para optar al **Grado de
Licenciado en Ciencias Biológicas.**

ESTEBAN ALEJANDRO URZÚA CÁRDENAS

VALDIVIA-CHILE

2010

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
Summary	2
2. INTRODUCCIÓN	3
Reacciones de polimerización	5
Poli(iminas)	7
Poli(amidas)	9
Hipótesis	14
Objetivo general	14
Objetivos específicos	14
3. MATERIALES Y MÉTODOS	16
Reactivos de síntesis	16
Instrumentos y equipos	18
Síntesis de monómeros de poli(iminas)	19
Síntesis de 4-aminobenzaldehído	19
Síntesis de 4-amino-2-metoxibenzaldehído	20
Síntesis de 4-amino-2- <i>n</i> -butoxibenzaldehído	21
Síntesis de monómeros de poli(amidas)	23
Síntesis de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético	23
Polimerizaciones	24
Poli(imina) 1	24
Poli(imina) 2	24

Poli(imina) 3	25
Poli(imina) 4	26
Poli(imina) 5	26
Poli(imina) 6	27
Poli(imina) 7	28
Poli(imina) 8	28
Poli(amida) 1	29
Poli(amida) 2	29
Poli(amida) 3	30
Caracterización de monómeros y polímeros	31
4. RESULTADOS	32
5. DISCUSIÓN	59
Conclusión	63
6. REFERENCIAS	64

1. RESUMEN

En el presente trabajo han sido sintetizado, caracterizado y estudiado, las propiedades de materiales poliméricos derivados de poli(iminas) y poli(amidas). Poli(iminas) fueron obtenidas a partir de 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído. p-fenilendiamina y terephthaldehído fueron incorporadas en la cadena principal de aquellos polímeros. Poli(amidas) fueron sintetizadas a partir de ácido 4-aminocinámico, ácido 4-aminofenilacético y ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

Poli(iminas) y poli(amidas) fueron obtenidas por un mecanismo de autocondensación entre los grupos amino y aldehído y entre los grupos amino y ácido carboxílico respectivamente. En el primer caso, ácido fue usado como catalizador, mientras que en el segundo caso, trifenilfosfito.

Los polímeros presentan diferentes absorciones UV-visible, algunos absorben hasta 300 nm, otros en cambio hasta 600 nm. Las absorciones dependen del sistema conjugado, usualmente, las co-unidades en el esqueleto polimérico como p-fenilendiamino disminuye la absorción y más aún con unidades de terephthaldehído.

Los polímeros presentaron desde una moderada a alta estabilidad térmica, la poli(imina) de mayor estabilidad térmica tuvo una pérdida en peso de 5 % a 500 °C. Monómeros y polímeros fueron caracterizados usando métodos espectroscopicos.

De acuerdo a las propiedades como estabilidad térmica, absorción, conjugación, banda prohibida y solubilidad, sólo dos polímeros: poli(imina) 2 y poli(imina) 4 tienen los requisitos para ser estudiados en optoelectrónica.

SUMMARY

In the present work have been synthesized, characterized and studied the polymeric material properties of poly(imines) and poly(amides) derivatives. Poly(imines) were obtained from 4-aminobenzaldehyde and 4-amino-2-methoxybenzaldehyde. p-Phenyldiamine and terephthalaldehyde were incorporated in the main chain of these polymers. Poly(amides) were synthesized from 4-aminocinnamic acid, p-aminophenylacetic acid and 4-(4-aminobenzylideneamino)phenylacetic acid.

Poly(imines) and poly(amides) were obtained by a self-condensation mechanism between amino groups and aldehyde and between amino groups and carboxylic acid, respectively. In the first case, acid was used as catalyst, while later triphenylphosphite.

Polymers had different UV-visible absorptions, some of them absorbed up to 300 nm, others up to 600 nm. The absorptions depend of the nature of conjugated system, normally, co-units in the polymeric backbone, as p-phenyldiamine that decrease absorption and even more with terephthalaldehyde units.

Polymers presented, from a one moderated to a high thermal stability, the poly(imine) of higher thermal stability which had a weight loss of 5% a 500 °C. Monomers and polymers were characterized by spectroscopic methods.

According to thermal stability, absorption, conjugation, band-gap and solubility of polymers, only two, poly(imine) 2 and poly(imine) 4 have the requirements to be studied in optoelectronic.

2. INTRODUCCIÓN

Las macromoléculas de origen sintético se utilizan como materiales estructurales, como fibras y como películas protectoras, indispensables para el desarrollo del mundo moderno. Las macromoléculas están compuestas de muchas subunidades pequeñas, denominadas unidades monoméricas. La polimerización de un amino-ácido es un ejemplo que ilustra la relación entre un monómero y un polímero. La reacción global puede representarse mediante la siguiente ecuación química, Figura 1.

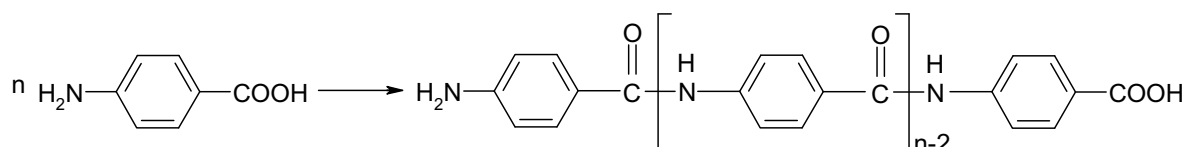


Figura 1: Reacción típica de polimerización de un amino-ácido.

El polímero presenta en su estructura dos tipos de grupos terminales, amino y ácido carboxílico y, además, la unidad que se repite, p-carboxifenilamina.

Existen varios tipos de mecanismos de polimerización, en cualquier caso, en la estructura siempre aparece la unidad que se repite en la macromolécula y los dos grupos terminales. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de materiales poliméricos, junto a los respectivos monómeros y unidades repetitivas.

Tabla 1. Polímeros lineales, monómeros y unidades repetitivas.

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Poli(etileno)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$
Poli(cloruro de vinilo)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	$\text{---CH}_2\text{---CHCl---}$
Policaprolactama (nylon 6)	$\begin{array}{c} \text{H---N(CH}_2)_5\text{C---OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	$\text{---N(CH}_2)_5\text{C---}$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$
Poliisopropeno (hule)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH---C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{---CH}_2\text{CH}=\text{C---CH}_2\text{---}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Clasificación según tipo de unidad monomérica

Cuando todas las unidades monómeras son idénticas, la macromolécula resultante es clasificada como un homopolímero, Figuras 1 y 2.

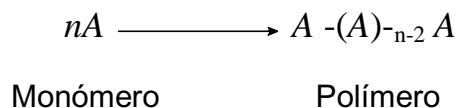


Figura 2: Representación esquemática de la formación de un homopolímero.

En ciertos polímeros los monómeros pueden ser distintos, en este caso, los polímeros se denominan copolímeros, (Richards, 1998), Figura 3.

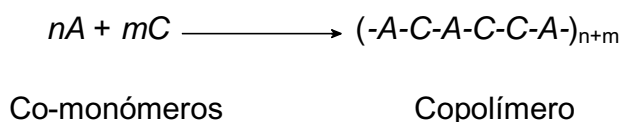


Figura 3: Representación esquemática de la formación de un copolímero.

Reacciones de polimerización

Las reacciones de polimerización se pueden clasificar en dos tipos: polimerización por condensación y polimerización por adición.

En la polimerización por condensación cada vez que en el polímero se introduce una unidad estructural adicional, se elimina una molécula sencilla (Marvel, 1992), tal como agua o alcohol (Richards, 1968). Por esta razón el polímero no posee estrictamente la misma composición del monómero. Los poliésteres, Figura 4, poliamidas y poliéteres son los polímeros de condensación más comunes (Cram y Hammond, 1963).

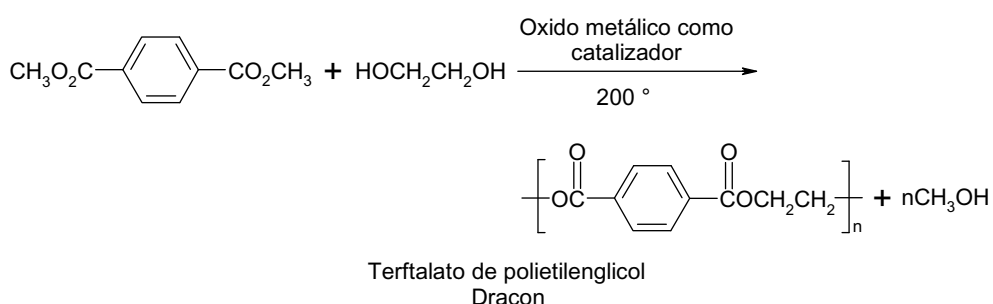


Figura 4: Esquema de la reacción de polimerización por condensación.

En la polimerización por adición, la fórmula molecular de la unidad estructural de repetición es igual a la del monómero del que procede (Marvel, 1962). En una reacción

Tercer paso: Terminación o recombinación de radicales.

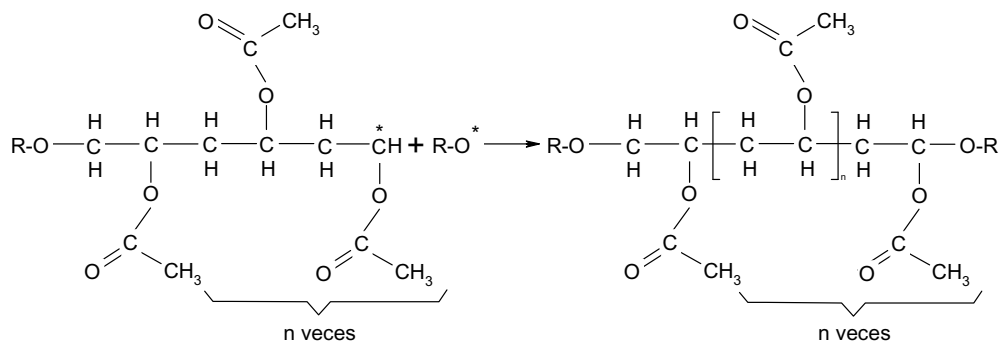


Figura 5: Polimerización del acetato de vinilo catalizada por un peróxido.

Poli(iminas)

Uno de los tipos más importantes de polímeros sintéticos son las poli(iminas) aromáticas llamadas también poliazometinos o polímeros Base de Schiff. Tienen en su cadena principal grupos imino. El grupo imino (-CH=N-) se forma al reaccionar una amina ($R-NH_2$) con un aldehído ($R-CHO$) o una cetona ($R-CO-R'$), por liberación de una molécula de agua, por lo que caen dentro de la clasificación de polímeros de condensación.

La primera poli(imina) fue reportada por Adams *et al.* (1923) quienes trataron bencidina o dianisidina con tereftaldehído, Figura 6, obteniendo polímeros insolubles de alto peso molecular.

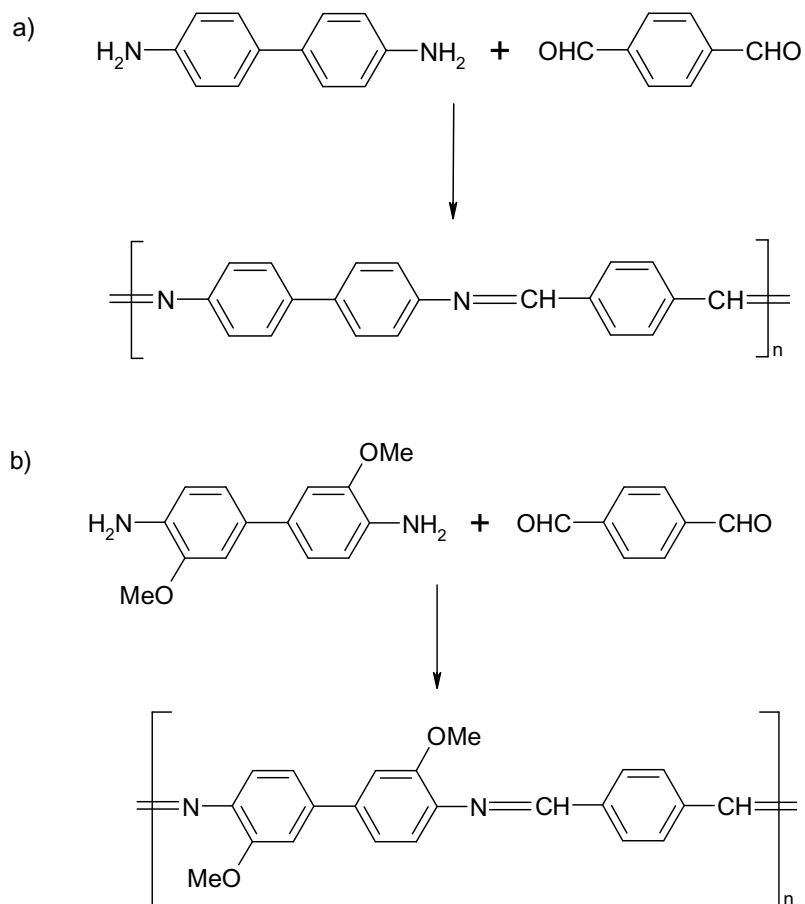


Figura 6: Preparación de poli(iminas) a partir de tereftalaldehído y a) bencidina o b) dianisidina.

Steinkopf y Eger, 1938, informaron de un nuevo método de síntesis de polímeros mediante condensación de hidrazina con tereftalaldehído en estado fundido, resultando polímeros también insolubles e infusibles. Por otra parte, Marvel y Tarkov (1957), Marvel y Bonsignore (1959), prepararon poli(iminas) en solución, tratando aldehídos aromáticos con *o*-fenildiaminas en solventes como, benceno y ácido acético. Contrariamente, las poli(iminas) preparadas en estado fundido resultaron tener un peso molecular superior a las preparadas en solución.

Poli(amidas)

La reacción entre un ácido carboxílico y una amina da como resultado un nuevo grupo funcional denominado amida, ($R_1 - NH - CO - R_2$). Las poli(amidas) se forman mediante un mecanismo de condensación entre compuestos que contienen los grupos funcionales ácidos dicarboxílicos, diésteres, dihaluros de acilo o anhídridos con diaminas. También, se puede obtener a partir de compuestos que en su estructura contienen, simultáneamente, el ácido carboxílico y la amina, en éste caso el mecanismo ocurre por auto-condensación. Las poli(amidas) pueden alcanzar un elevado peso molecular. La primera poli(amida) que se sintetizó fue el Nylon 66, obtenido a partir de ácido adípico y hexametilendiamina, (Rieche, 1963), Figura 7.

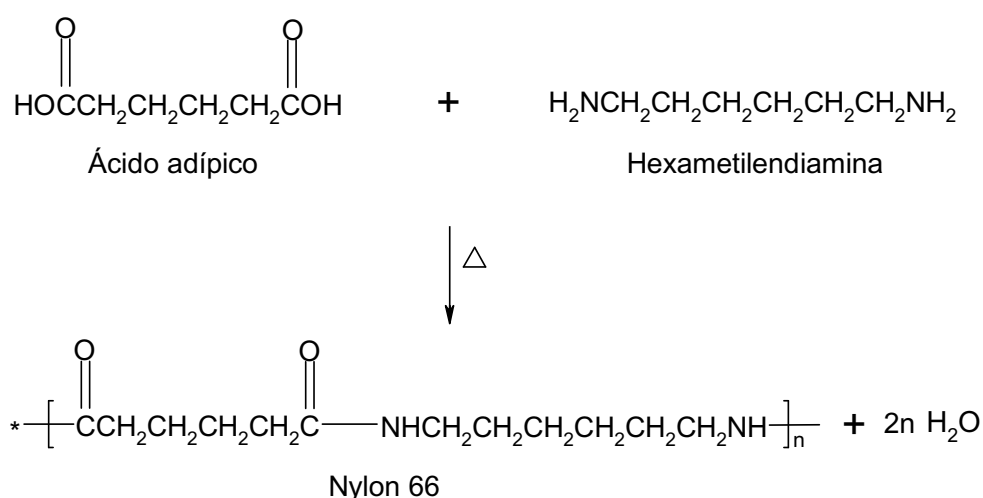


Figura 7: Esquema de la reacción de obtención de Nylon 66.

En la actualidad se ha reportado la síntesis y caracterización de oligómeros híbridos que tienen, en su estructura, grupos amida e imina. Estos materiales resultaron ser solubles y de elevada estabilidad térmica, lo que permite la preparación de películas con potenciales propiedades de diodos, geles y pueden ser usados como soporte de catalizadores (Sánchez *et al.*, 2006).

Por otra parte, pequeñas moléculas con intensa absorción en la zona visible del espectro están siendo estudiados en celdas fotovoltaicas. Se pueden citar algunos pigmentos y phtalocianinas de Cobre y Zinc. En general, la eficiencia es baja, pero tienen la ventaja de tener un alto coeficiente de extensión en la región visible del espectro solar (Peumans *et al.*, 2003; Mutolo *et al.*, 2006).

Algunos materiales poliméricos que están siendo estudiados en forma de películas delgadas en dispositivos opto-electrónicos tipo p-n, como diodos y celdas fotovoltaicas (tipo p-n) son poli(p-fenilen vinileno), PPV, (Burroughes *et al.*, 1990; Fujii *et al.*, 1996) y politiofeno y sus derivados, PTh (Ohmori *et al.*, 1992; Zhou *et al.*, 2007), Figura 8.

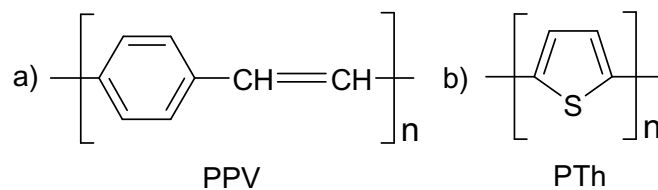


Figura 8: Estructura de los polímeros a) PPV, b) PTh.

Las principales características que deben presentar los materiales poliméricos propuestos para este fin, es ser solubles en solventes orgánicos, absorber en una zona amplia del espectro UV-visible (Holmes *et al.*, 1992), con baja diferencia HOMO-LUMO

(gap-band) y, además, una alta estabilidad térmica. En algunos casos, es deseable que el polímero tenga propiedades de semiconductor. La solubilidad de un polímero es requisito fundamental para la preparación de películas delgadas y, la alta estabilidad térmica, es deseable, para evitar la descomposición del material por 'efecto Joule' en el dispositivo debido a la constante exposición a la radiación solar.

El politiofeno y sus derivados son térmicamente estables y absorben en la zona roja del espectro (Ohmori *et al.*, 1991). Poli(p-fenilen-vinileno) es un polímero estable de color amarillo brillante, cuyo máximo de absorción está en 551 nm. Cuando el polímero se prepara directamente desde el monómero, el material obtenido es intratable, debido a su infusibilidad y a su baja solubilidad en solventes orgánicos. Esto ha motivado la síntesis por otras rutas. Por ejemplo, una película del polímero ha sido preparada a partir de 1-4-bis(diclorometil) benceno o ciclofano clorado, usando el método de deposición de vapor, que consiste en vaporizar a alta temperatura y a alto vacío el precursor (Staring *et al.*, 1994; Schafer *et al.*, 1996), Figura 9.

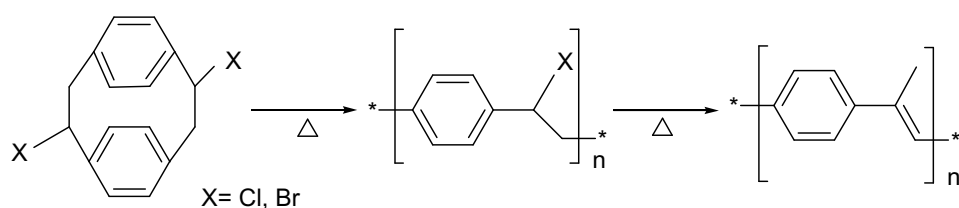


Figura 9: Obtención de PPV desde ciclofano halogenado usando el método de deposición de vapor.

Además, poli(p-fenilen-vinileno) se ha preparado también por el método de polimerización llamado 'apertura de anillo', usando ciclofano sustituido por el grupo Siloxi o usando un monómero bicíclico (Miao y Bazan, 1994; Conticello *et al.*, 1992), Figura 10.

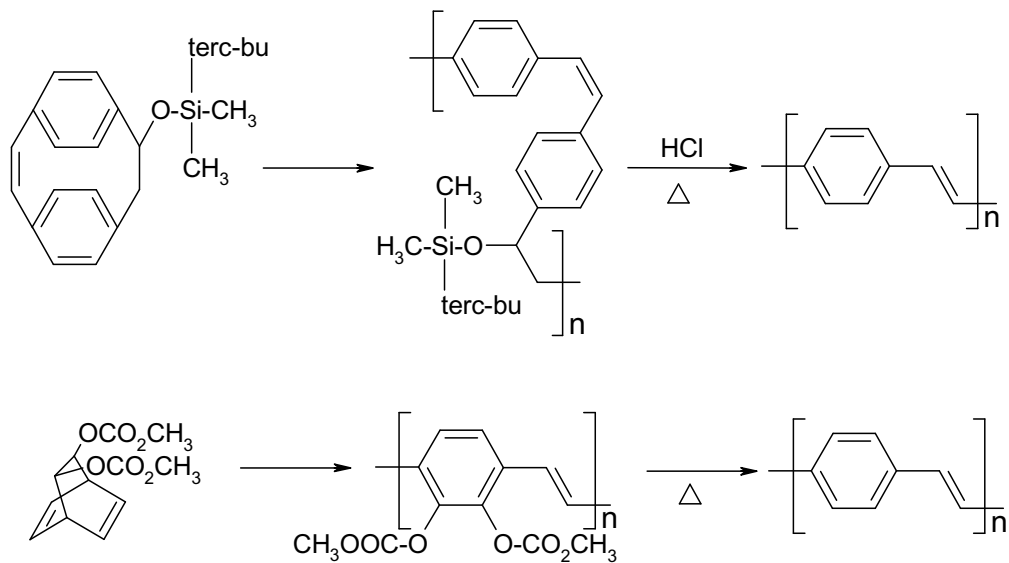


Figura 10: Obtención de PPV usando ciclofano sustituido o un monómero bicíclico.

Con el objeto de mejorar la solubilidad se han reportado derivados de PPV, solubles en cloroformo y tetrahidrofurano. En efecto, la solubilidad puede ser mejorada, introduciendo sustituyentes di-alcoxo en el anillo que contienen cadenas hidrocarbonadas de seis y doce átomos de carbono (Salbeck y Bunsenges, 1996; Wuld *et al.*, 1993). Otros derivados de poli(p-fenilen-vinileno) di-sustituidos por halógenos y grupos alcoxo han sido reportados y tienen mayor solubilidad en solventes orgánicos que los poli(p-fenilen-vinileno) sustituidos por cadenas laterales alifáticas (Sarnecki *et al.*, 1993; Hsieh *et al.*, 1995). Todas las rutas sintéticas de PPV y sus derivados son de

varios pasos, lo que hace disminuir el rendimiento sintético aumentando el costo de los polímeros.

Como se ha mencionado la modificación química de la estructura polimérica permite modular la solubilidad y, lo más importante, modifica la absorción y por tanto la banda prohibida (gap-band). Esta última variable es de mucha importancia en la separación de cargas para generar corriente en una celda fotovoltaica, lo ideal es que la banda prohibida tenga una banda-gap menor a 2,1 eV, que puede ser medida usando, i) los espectros de absorción en estado sólido o en disolución de los polímeros y ii) los potenciales redox determinados por voltametría cíclica (Li *et al.*, 1999).

De acuerdo con los antecedentes anteriores, en este trabajo se propone llevar a cabo la síntesis de nuevos materiales poliméricos modificados, poli(iminas) y poli(amidas) que absorban en la región visible del espectro, solubles en solventes orgánicos y de alta estabilidad térmica. Además, se estudiará el efecto en la posición e intensidad y la conjugación al incorporar unidades como p-fenilendiamina y tereftalaldehído en la cadena principal.

Las poli(iminas) serán preparadas a partir de 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído y se intentará la síntesis de 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído.

Las poli(amidas) serán preparadas a partir de ácido 4-aminocinámico, ácido 4-aminofenilacético y ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

Hipótesis

En esta investigación se propone sintetizar nuevos polímeros que contengan como unidad repetitiva el grupo fenilen-imina de estructura semejante a poli(p-fenilen-vinileno). Los métodos de síntesis propuestos tienen por objeto modificar propiedades químicas como, la estructura y la conjugación de la cadena polimérica y propiedades físicas como la solubilidad, estabilidad térmica y la posición e intensidad de las bandas de absorción en el espectro electromagnético. Para provocar estos cambios se propone incorporar en la cadena polimérica principal grupos laterales como metoxi, *n*-butoxi y amida. Los polímeros así sintetizados pueden tener propiedades físico-químicas más promisorias para ser usados con mayor éxito en dispositivos optoelectrónicos.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevas poli(iminas) y poli(amidas) que contengan en la cadena principal el grupo fenilen-imina.

Objetivos Específicos

1. Síntesis y caracterización de monómeros, 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído, 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído y ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

2. Preparación de poli(iminas) a partir de 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído y 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído.
3. Preparación de poli(amidas) a partir del ácido 4-aminocinámico, ácido 4-aminofenilacético y ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.
4. Caracterización de los polímeros mediante, espectroscopía de absorción IR y UV-visible.
5. Medir la estabilidad térmica a los polímeros.
6. Estudiar el efecto de absorción UV-visible y estabilidad térmica cuando es introducido *p*-fenilendiamina y terephthaldehído en la cadena principal de las poli(iminas) y ácido 4-aminofenilacético en la cadena de una poli(amida). En general estudiar la absorción de todos los polímeros en función de las estructuras. Medir la banda prohibida de los diferentes polímeros.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Reactivos de síntesis

Los reactivos fueron adquiridos de empresas comerciales.

4-nitrotolueno	Sigma-Aldrich
2-metil-5-nitroanisol	Sigma-Aldrich
1-butanol	Sigma-Aldrich
Cloruro p-toluensulfonilo	Sigma-Aldrich
2-metil-5-nitroanilina	Sigma-Aldrich
Nitrato de sodio	Merck
Ácido 4-aminofenilacético	Sigma-Aldrich
p-fenilendiamina	Sigma-Aldrich
Terephtaldehído	Sigma-Aldrich
Trifenilfosfito	Sigma-Aldrich
Piridina	Merck
Cloruro de litio	Sigma-Aldrich
Ácido 4-aminocinámico	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potasio	Equilab
Ácido clorhídrico	J.T. Baker
Ácido acético	J.T. Baker
Azufre	Merck
Hidróxido de sodio	Merck
Carbonato de potasio	Merck

Solventes

Los solventes fueron adquiridos de empresas comerciales.

Acetona	Equilab
Metanol	J.T. Baker
Etanol	Merck
Cloroformo	Riedel-de Haën
Diclorometano	J.T. Baker
Dimetilsulfóxido	Fisher
Éter etílico	J.T. Baker
N,N-dimetilformamida	J.T. Baker
Tolueno	J.T. Baker
Benceno	J.T. Baker
Nitrógeno gaseoso	AGA
Ácido sulfúrico	J.T. Baker
Ácido trifluoroacético	Merck

Instrumentos y Equipos

Placa agitadora/calefactora	Arquimed
Balanza analítica	Equilab, SHIMADZU AUX 220
Espectrofotómetro FT-IR	FT/IR-4200 Jasco
Espectrofotómetro UV-visible	Lambda 35 UV/VIS Spectrometer. PerkinElmer
Analizador Elemental	FISON, modelo EA-1108
Estufa a vacío	Quimis, Equilab Thermo SCIENTIFIC
Lámpara UV	Spectroline, modelo ENF-240C/FE
Kofler	Arquimed, meeting point SMP10
Estufa de secado	Equilab, modelo LDO-150F
Balanza digital	Arquimed, AND EK-610i
Bomba para vacío	Equilab, modelo NO.2546C-02
Analizador Termogavimétrico	STA Thermal Analyzer
Espectrómetro RMN-H ¹	Bruker de 400 MHz

Material fungible

Papel Parafilm, barras magnéticas de agitación, guantes desechables, espátulas metálicas, balones de vidrio, vasos de precipitado, papel filtro, embudos Büchner, condensador, refrigerante de reflujo, embudo de decantación, matraces Erlenmeyer, pipetas graduadas, probetas, varillas de vidrio, desecador, vidrios-reloj, capilares, embudos Goch, pipetas Pasteur, placas y cámaras cromatográficas, viales, kitsatos, termómetro, papel pH, lámpara UV, mechero, pinzas, soporte universal, anillo de hierro, tubos de ensayo, matraces aforados, pipetas graduadas, pinzas y nueces.

Métodos

Síntesis de los monómeros de las poli(iminas)

Los monómeros 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído y 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído, fueron preparados a partir de los compuestos nitrados, según la siguiente reacción:

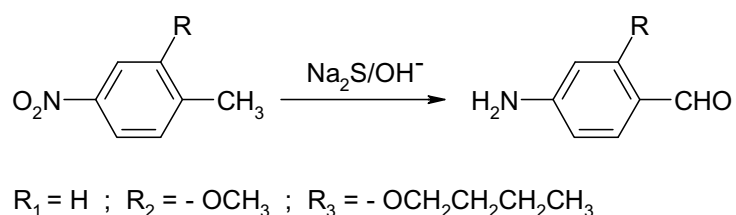


Figura 11: Estructura de los monómeros: 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído y 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído.

Síntesis de 4-aminobenzaldehído

En un balón de destilación de 250 mL conectado a un refrigerante de reflujo se agregaron 3,25 g de Na_2S (técnico, 48%) (0.042 moles), 2,4 g de S (0.075 moles), 4,32 g de NaOH (0.108 moles) y 96 mL de agua destilada. La mezcla es calentada en un baño de agua durante 20 min, bajo agitación magnética. Luego, se agrega una solución caliente que contiene 8.0 g de 4-nitrotolueno (0,058 moles) en 48 mL de etanol 95%. La mezcla es calentada a reflujo durante 200 min. La solución rojiza es destilada por arrastre por vapor hasta obtener 260 mL de destilado, que se desecha. La mezcla del balón de destilación es enfriada a temperatura ambiente y se deja reposar a temperatura ambiente durante 30 min y luego, es colocada en un baño de hielo durante

2 hrs. Los cristales amarillos son separados usando filtración a vacío, lavados con 30 mL de agua destilada y secados en una desecadora a vacío con pastillas de KOH durante 24 hrs. Se obtuvo 1,08 g, rendimiento 6,01%, T° fusión 68-70°C.

Síntesis de 4-amino-2-metoxibenzaldehído

En un balón de destilación de 50 mL conectado a un refrigerante de reflujo se agregaron 0,67 g de Na₂S (técnico, 48%) (9 mmoles), 0,48 g de S (15 mmoles), 0,91 g de NaOH (23 mmoles) y 20 mL de agua destilada. La mezcla fue calentada en un baño de agua durante 20 min, bajo agitación magnética. Luego, se agrega una solución caliente que contiene 2,0 g de 2-metil-5-nitroanisol (12 mmoles) en 10 mL de etanol 95%. La mezcla es calentada bajo reflujo durante 200 min. La solución rojiza es destilada por arrastre por vapor hasta recoger 60 mL de destilado que se desecha. La mezcla del balón de destilación fue enfriada a temperatura ambiente y se deja reposar a temperatura ambiente durante 30 min, y luego en un baño de hielo por 2 hrs. Los cristales obtenidos fueron recristalizados en una mezcla 1:1 de éter de petróleo/benceno caliente, enfriados a temperatura ambiente por 30 min. Los cristales fueron separados usando filtración a vacío y lavados con agua destilada. El sólido amarillo fue secado en una desecadora a vacío con pastillas de KOH durante 24 hrs. Se obtuvo 0,57 g, rendimiento 14,04 %, T° fusión 137-138 °C.

Intento de síntesis de 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído

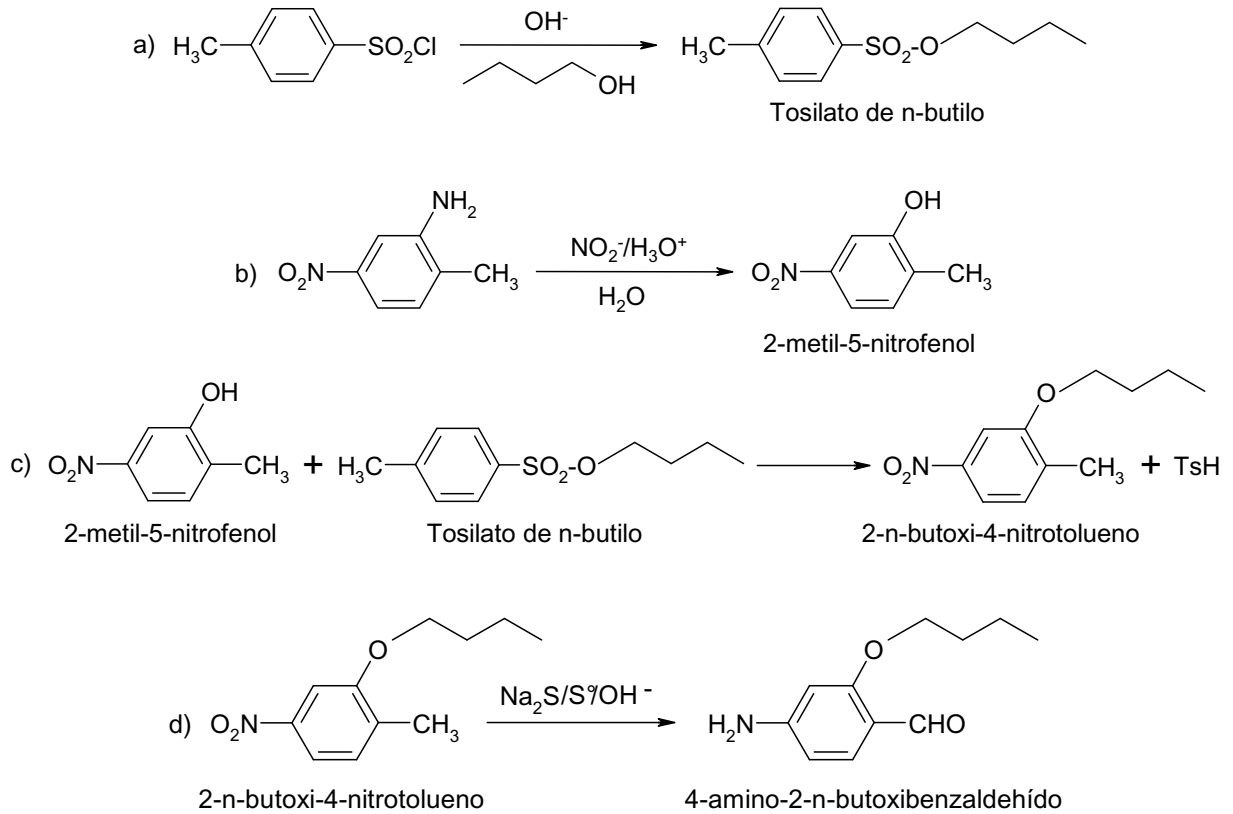


Figura 12: Propuesta de síntesis de: a) tosilato de *n*-butilo; b) 2-metil-5-nitrofenol; c) 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno y d) 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído.

Síntesis de tosilato de *n*-butilo

En un balón de 3 bocas de 100 mL conectado a un refrigerante de reflujo, se agregaron 8,9 mL de *n*-butanol (0,120 moles) y 21,0 g de cloruro *p*-toluensulfonilo comercial (0,110 moles). El balón se sumergió en un baño de hielo bajo agitación constante por 6 h. En el transcurso de las 2 primeras horas de reacción se agregó gota a gota 32 mL de

NaOH al 20%, controlando que la temperatura de reacción no supere los 15° C. Terminada la adición, se mantiene bajo reflujo y agitación magnética por las restantes 4 h. Luego, la mezcla de reacción fue extraída tres veces con 70 mL de éter de petróleo (fracción 40-60 °C). A la fase etérea se adicionaron 50 mL de éter de petróleo adicionales y fue secada con K₂CO₃. El K₂CO₃ fue removido por filtración y el éter removido por destilación. El producto fue destilado a alto vacío usando un baño de aceite a 180 °C, obteniéndose 10,50 g de un líquido incoloro, rendimiento 35,1 %.

Síntesis de 2-metil-5-nitrofenol

En un balón de destilación de 250 mL, conectado a un refrigerante de reflujo, se agregó 10,0 g de 2-metil-5-nitroanilina (0,066 moles) previamente pulverizado y 150 mL de HCl al 10%, luego la mezcla fue calentada y agitada en un baño de agua a 90 °C. Una vez disuelto el sólido se agregó sobre la solución caliente una disolución caliente de 4,75 g de NaNO₂ (0,069 moles) disuelto en 40 mL de agua. La mezcla se reflujo durante 35 min. El sólido se filtró y fue destilado a alto vacío sin corriente de agua. El destilado solidifica a baja temperatura en el refrigerante y es retirado por disolución con acetona. Eliminada la acetona, el sólido es purificado con agua caliente, adicionando porciones de agua al sólido abarajando, retirando el sobrenadante con pipeta Pasteur y se deja enfriar para la separación del sólido (24 h). Luego, el sólido es filtrado y secado en desecadora con pastillas de KOH. Se obtuvo 1,50 g, rendimiento 10,17 %, T° fusión 117-118 °C.

Síntesis de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno

En un balón de destilación de 10 mL conectado a un refrigerante de reflujo, se agregó a 0,20 g de 2-metil-5-nitrofenol (1,31 mmoles), 0,06 g de NaOH (1,5 mmoles) disueltos en 0,8 mL de agua destilada. Se calentó a 110 °C en un baño de aceite y se agregó 0,26 g de tosilato de *n*-butilo (1,1 mmoles). La mezcla fue refluida a una temperatura que varió entre 115-125 °C durante 210 min bajo agitación constante y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido se solubilizó con la mínima cantidad de etanol caliente, se filtró por gravedad para eliminar las impurezas insolubles, el filtrado se dejó enfriar a temperatura ambiente hasta la cristalización del sólido, que fue filtrado y secado a temperatura ambiente. Se obtuvo 0,27 g, 52 % rendimiento, T° fusión 52-53 °C.

Síntesis del monómero de una poli(amida)

Síntesis de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético

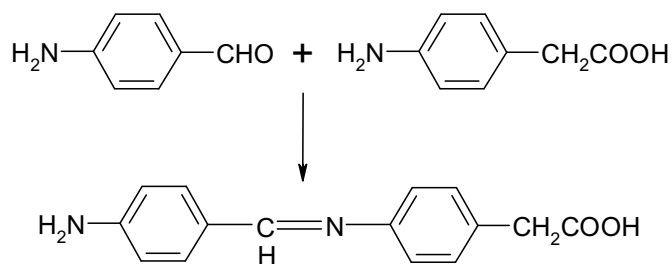


Figura 13: Síntesis de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

En una balón de destilación de 100 mL de capacidad conectado a un refrigerante de reflujo, se agregó 1,4 g de 4-aminobenzaldehído (12 mmoles), 1,84 g de ácido 4-

aminofenilacético (13 mmoles) y 60 mL de etanol. La mezcla se reflujo durante 1 h en un baño de agua a 90 °C. Luego, se filtró a vacío y se lavó con 10 mL de etanol. El producto se secó a temperatura ambiente y, a continuación, fue extraído con etanol caliente. Una vez removido el sólido por filtración se secó en una estufa a 60 °C. Se obtuvo 0,0893 g, 2,76 % de rendimiento, T° fusión 184-186 °C.

Síntesis de los Polímeros

Síntesis de las poli(iminas) por autocondensación

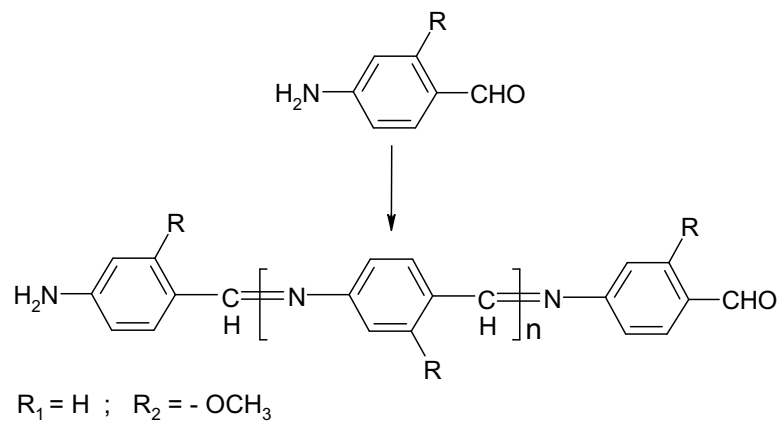


Figura 14: Poli(iminas) 1 y 2 obtenidas a partir de la autocondensación de los monómeros: 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído.

En un balón de 50 mL se agregó 1,0 g de monómero 4-aminobenzaldehído (8,2 mmoles), mientras, que en otro balón de 50 mL se agregó 1,0 g de monómero 4-amino-2-metoxibenzaldehído (6,6 mmoles). A cada balón se le agregó 3 gotas de HOAc y 25 mL de tolueno. Ambas mezclas por separado se reflejaron durante 48 h, se filtró, se lavó dos veces con tolueno y se secó durante 4 días a temperatura ambiente. En la

primera reacción se obtuvo 0,36 g de poli(imina) 1, rendimiento 36 %, T° fusión > 300 $^{\circ}\text{C}$. En la segunda reacción se obtuvo 0,40 g de poli(imina) 2, rendimiento 40 %, T° fusión > 300 $^{\circ}\text{C}$. Se etiquetó como Poli(imina) 1 y Poli(imina) 2.

Síntesis de poli(iminas) modificadas con p-fenilendiamina

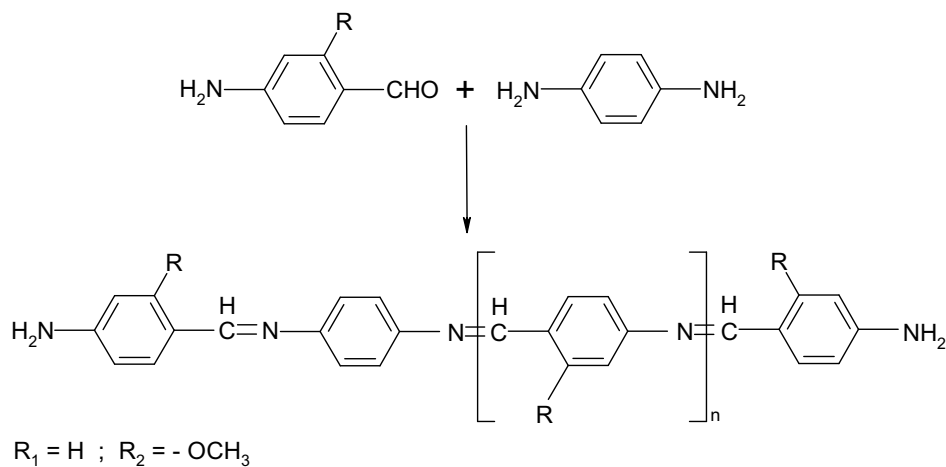


Figura 15: Reacción entre 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído y p-fenilendiamina.

Polimerización de 4-aminobenzaldehído con p-fenilendiamina

En un balón de 100 mL, se agregó 0,22 g de 4-aminobenzaldehído (1,8 mmoles), 0,29 g de p-fenilendiamina (2,7 mmoles) y 50 mL de etanol. Se calentó a 90 $^{\circ}\text{C}$ en un baño de agua y se agregó 0,5 mL de HCl al 98%. La mezcla de reacción se reflujo durante 10 min bajo agitación constante, el sólido fue separado por filtración y se lavó con 5 mL de etanol, luego con metanol y fue secado en estufa a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 48 h. Se obtuvo 0,24 g, rendimiento 48 %, T° fusión > 300 $^{\circ}\text{C}$. Se etiquetó como Poli(imina) 3.

Polimerización de 4-amino-2-metoxibenzaldehído con p-fenilendiamina

Reacción A

En un balón de 50 mL, se agregó 0,22 g de 4-amino-2-metoxibenzaldehído (1,4 mmoles), 0,16 g de p-fenilendiamina (1,5 mmoles) y 20 mL de etanol. Se calentó a 90°C en un baño de agua y se agregó 0,12 mL de HCl 37 %. Se reflujo durante 20 h bajo agitación constante, se filtró y se lavó con 5 mL de etanol, luego con metanol y se secó en una estufa a 60 °C durante 48 h. Se obtuvo 0,18 g, rendimiento 46 %, T° fusión 165-167 °C. Se etiquetó como Poli(imina) 4.

Reacción B

En un balón de 50 mL, se agregó 0,22 g de 4-amino-2-metoxibenzaldehído (1,4 mmoles) disueltos en 10 mL de tolueno, 3 gotas de HOAc. Se calentó a 95°C en un baño de agua y se agregó una solución en caliente de 0,16 g de p-fenilendiamina (1,5 mmoles) disueltos en 20 mL de tolueno. Se reflujo durante 23 h bajo agitación constante, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido se filtró. El producto obtenido fue lavado con diclorometano caliente, y secado en estufa durante 48 h. Se obtuvo 21,4 mg, rendimiento 5,6 %, T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(imina) 5.

Síntesis de poli(iminas) modificadas con terephthaldehído

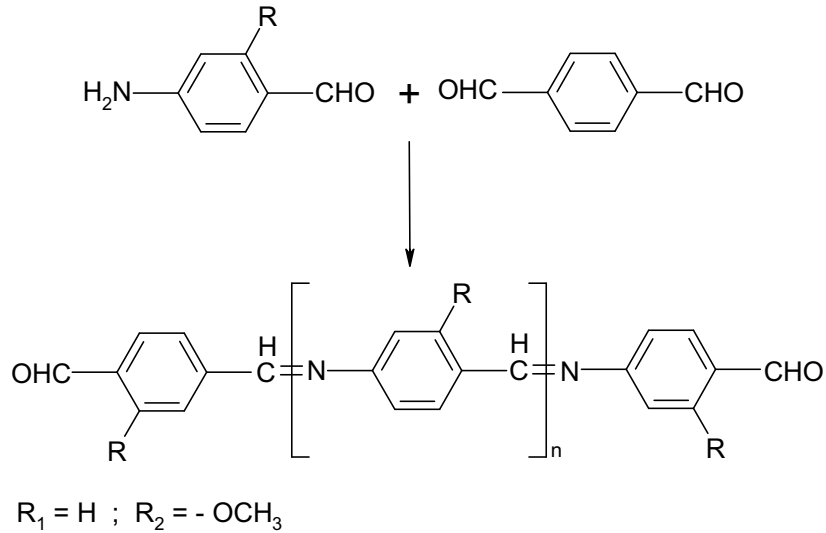


Figura 16: Reacción entre 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído y terephthaldehído.

Polimerización de 4-aminobenzaldehído con terephthaldehído

En un balón con esmerilado de 50 mL conectado a un refrigerante, se agregó 0,22 g de 4-aminobenzaldehído (1,8 mmoles), 0,29 g de terephthaldehído (2,2 mmoles) y 20 mL de etanol. Se calentó a 90 °C en un baño de agua y se agregó 0,12 mL de HCl al 98%. Se reflujo durante 15 min bajo agitación constante y el sólido fue separado por filtración, se lavó con 170 mL de etanol y se secó en estufa a 60 °C por 24 h. Se obtuvo 98 mg, rendimiento 18 %, T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(imina) 6.

Polimerización de 4-amino-2-metoxibenzaldehído con terephthaldehído

Reacción A

En un balón de destilación de 50 mL conectado a un refrigerante, se agregó 0,22 g de 4-amino-2-metoxibenzaldehído (1,5 mmoles), 0,20 g de terephthaldehído (1,5 mmoles) y 20 mL de etanol. Se calentó a 90 °C en un baño de agua y se agregó 0,24 mL de HCl al 98%. Se reflujo durante 20 h bajo agitación constante, se separó el sólido por filtración. Luego, se realizó extracción con 40 mL de metanol, se filtró a vacío y se secó en estufa a 60 °C durante 24 h. Se obtuvo 0,36 g, rendimiento 86 %, T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(imina) 7.

Reacción B

En un balón con esmerilado de 50 mL conectado a un refrigerante, se agregó 0,40 g de 4-amino-2-metoxibenzaldehído (2,6 mmoles) disueltos en 20 mL de tolueno y 3 gotas de HOAc. Se calentó a 95 °C en un baño de agua y se agregó una solución en caliente de 0,35 g de terephthaldehído (2,6 mmoles) disueltos en 5 mL de tolueno. Se reflujo durante 23 h bajo agitación constante, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se separó por filtración y se secó en estufa a 60 °C durante 48 h. Se obtuvo 0,43 g, rendimiento 57 %, T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(imina) 8.

Síntesis de poli(amidas)

Síntesis de ácido poli(4-aminocinámico)

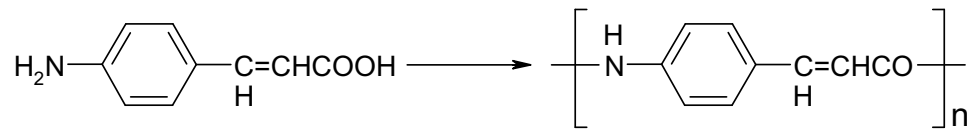


Figura 17: Poli(amida) 1 a partir de ácido 4-aminocinámico.

En un balón de 10 mL conectado a un refrigerante de reflujo se agregó 0,52 g de ácido 4-aminocinámico (3,2 mmoles), 5 mL de DMF, 0,77 g de trifenilfosfito (2,4 mmoles), 1,2 mL de piridina (15 mmoles) y 0,1 g de LiCl (1,8 mmoles). Se reflujo a 100 °C durante 5 h bajo agitación constante, se dejó enfriar a temperatura ambiente y la mezcla fue vertida sobre hielo, se dejó reposar, se filtró y se lavó con 10 mL de agua destilada y se secó durante 48 h en estufa a 60 °C. Se obtuvo 0,70 g, rendimiento 27 %, T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(amida) 1.

Síntesis de ácido poli(4-aminofenilacético)

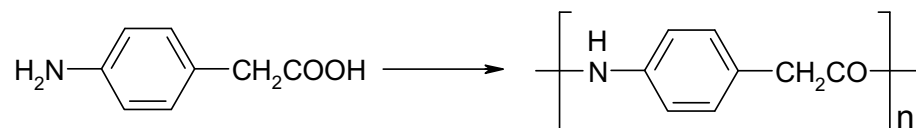


Figura 18: Poli(amida) 2 a partir de ácido 4-aminofenilacético.

En un balón de 10 mL conectado a un refrigerante de reflujo se agregó 0,40 g de ácido 4-aminofenilacético (2,6 mmoles), 5 mL de DMF, 0,77 g de trifenilfosfito (2,4 mmoles), 1

mL de piridina (13 mmoles) y 0,1 g de LiCl (1,8 mmoles). Se reflujo bajo agitación a 100 °C durante 23 h, se dejó enfriar a temperatura ambiente, la mezcla fue vertida sobre hielo, se dejó reposar, se filtró, se lavó con 10 mL de agua destilada, 10 mL de HCl 3,45 M y, nuevamente, con agua destilada. El polímero fue secado en estufa a 60 °C durante 48 h. Se obtuvo 0,36 g, rendimiento 16 %. T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(amida) 2.

Síntesis de ácido poli(4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético)

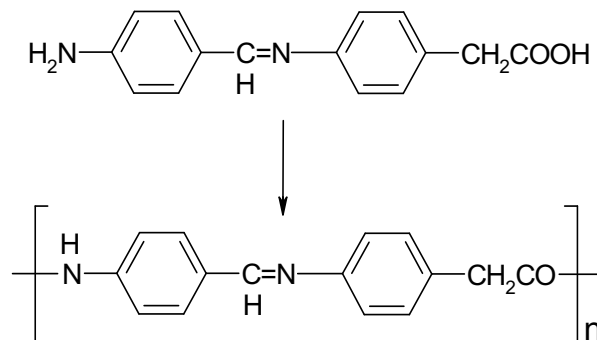


Figura 19: Poli(amida) 3 a partir de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

En un balón de 10 mL conectado a un refrigerante de reflujo se agregó 0,0853 g de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético (0,34 mmoles), 0,3 mL de DMF, 0,036 g de trifenilfosfita (0,12 mmoles), 0,1 mL de piridina (1,3 mmoles) y 0,005 g de LiCl (0,089 mmoles). Se reflujo a 100 °C durante 19 h bajo agitación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, la mezcla fue vertida sobre hielo, se dejó reposar, se filtró, se lavó con agua destilada y metanol. El polímero se dejó en estufa a 60 °C durante 48 h. Se obtuvo 50 mg, rendimiento 22 %. T° fusión > 300 °C. Se etiquetó como Poli(amida) 3.

Caracterización de monómeros y polímeros

La caracterización de los cromóforos en los monómeros y polímeros se realizó por espectroscopía IR en un espectrofotómetro FT/IR-4200 Jasco.

La caracterización de los hidrógenos se hizo por espectroscopía RMN-H¹ en un espectrofotómetro Bruker de 400 MHz, en la Universidad Católica de Chile.

La temperatura de fusión se determinó en un Kofler.

La composición porcentual de los átomos en los monómeros y polímeros, mediante un Analizador Elemental FISON, modelo EA-1108, en la Universidad Católica de Chile.

Las medidas de absorción se realizaron con un Espectrofotómetro UV-Visible Lambda 35 UV/VIS Spectrometer PerkinElmer, los espectros de absorción se registraron en disolución de los polímeros con una concentración de 10 mg/L.

La estabilidad térmica se realizó para caracterizar los polímeros de acuerdo a la variación de su peso en relación a un aumento gradual de la temperatura. Las medidas fueron hechas en un Analizador Térmogravimétrico STA, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de 10°C/min, en la Universidad de Concepción, Chile.

4. RESULTADOS

Caracterización de los monómeros

Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

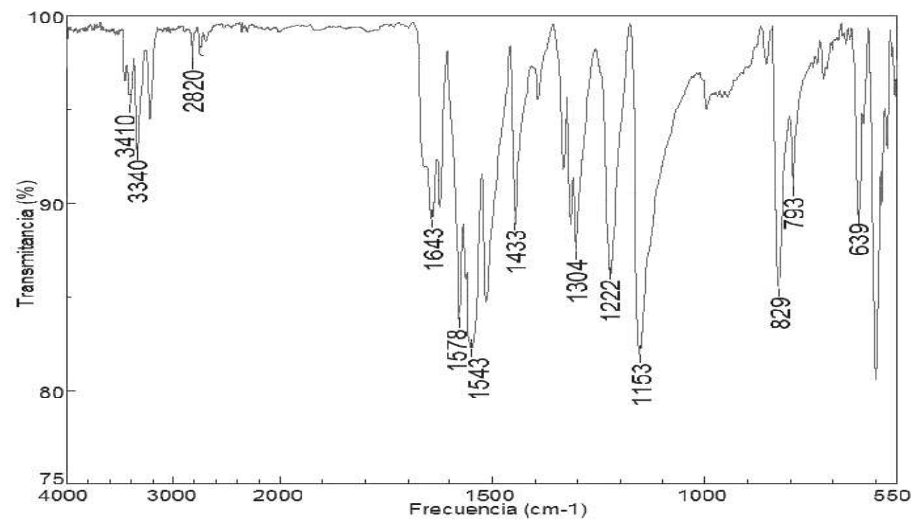


Figura 20: Espectro FT-IR de 4-aminobenzaldehído.

Usando una mezcla de 4-nitrotolueno, azufre, hidróxido de sodio y sulfuro de sodio fue posible la preparación de 4-aminobenzaldehído. El espectro de absorción IR del monómero se muestra en la Figura 20. Las bandas más importantes de 4-aminobenzaldehído son los estiramientos localizados entre 3410 y 3340 cm⁻¹, asignadas al grupo amino; la banda a 2820 cm⁻¹ corresponde al estiramiento C-H, asignado al grupo aldehído; la banda a 1643 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del grupo carbonilo; la banda a 1578 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=C del anillo aromático y la banda a 829 cm⁻¹ corresponde a la deformación fuera del plano de los

hidrógenos aromáticos, que indica que el monómero está di-sustituido en las posiciones 1,4 del anillo.

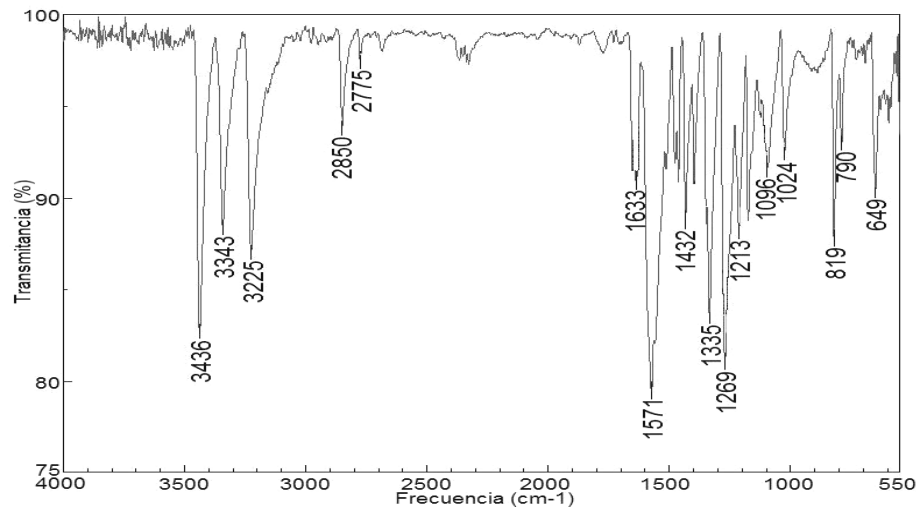


Figura 21: Espectro FT-IR de 4-amino-2-metoxibenzaldehído.

El espectro de absorción IR del monómero 4-amino-2-metoxibenzaldehído se muestra en la Figura 21. Las absorciones del grupo amino se localizan en 3436 cm^{-1} , 3343 cm^{-1} y 3225 cm^{-1} ; la banda a 1633 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo carbonilo; el estiramiento C=C del anillo aromático está localizado en 1571 cm^{-1} ; el estiramiento C-O (grupo metoxi) está ubicado en 1269 cm^{-1} . Además, se observa una banda localizada a 819 cm^{-1} , la cual es asignada al estiramiento de C-H aromático, aquella banda indica que el monómero está tri-sustituido.

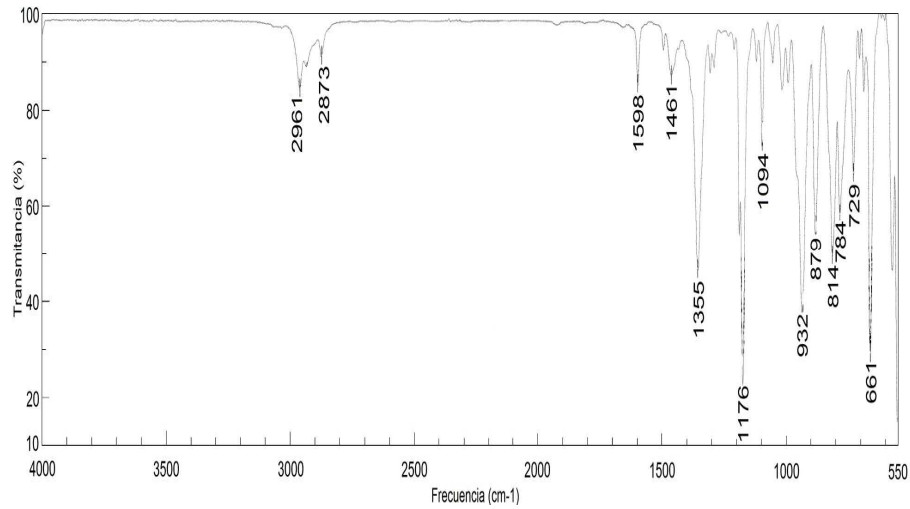


Figura 22: Espectro FT-IR de tosilato de *n*-butilo.

Usando una mezcla de cloruro de *p*-toluensulfonilo y *n*-butanol fue posible la preparación de tosilato de *n*-butilo. El espectro de absorción IR se muestra en la Figura 22. Las bandas de absorción a 2961 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} corresponden a los grupos alifáticos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$. Se observan dos bandas localizadas a 1598 cm^{-1} y 1461 cm^{-1} , las que son asignadas al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático. Además, en el espectro se aprecian dos bandas localizadas a 1355 cm^{-1} y 1176 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento del grupo $\text{S}=\text{O}$.

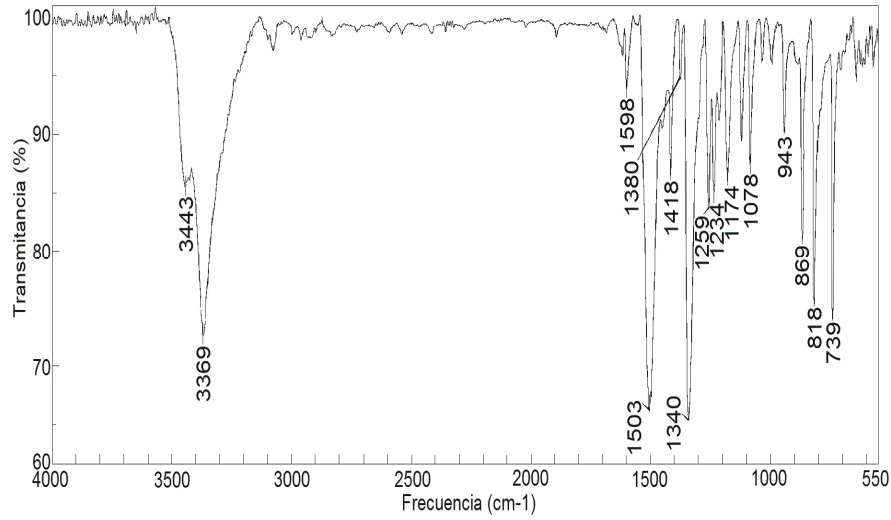


Figura 23: Espectro FT-IR de 2-metil-5-nitrofenol.

La Figura 23 muestra las principales absorciones del espectro IR de 2-metil-5-nitrofenol. La absorción del grupo O-H está localizada a 3369 cm^{-1} ; las bandas a 1503 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} corresponden al grupo C-NO₂ aromático, una banda correspondiente a C-O a 1174 cm^{-1} . Además, se observan dos bandas localizada a 869 cm^{-1} y 818 cm^{-1} las cuales son asignadas a la deformación C-H aromático, aquellas bandas indican que el compuesto está tri-sustituido.

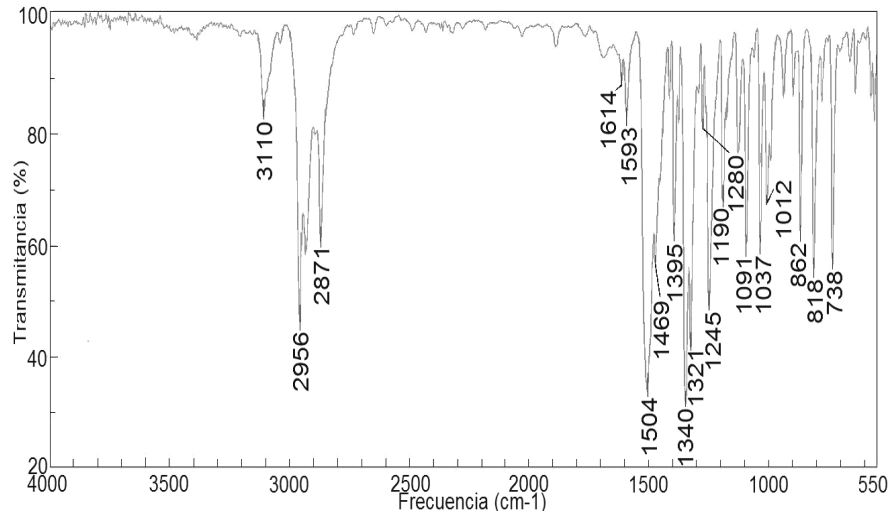


Figura 24: Espectro FT-IR de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno.

El espectro de absorción IR de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno se muestra en la Figura 24. Las bandas más importantes de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno son: estiramiento C-H alifático de los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, localizados a 2956 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} , la banda a 1504 cm^{-1} corresponden al estiramiento C=C del anillo aromático; el grupo C-NO₂ aromático, localizado a 1469 cm^{-1} y 1395 cm^{-1} ; la banda a 1245 cm^{-1} es asignada al grupo C-O; las bandas a 818 cm^{-1} y 862 cm^{-1} corresponden a la deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos, que indican que el anillo está tri-sustituido en las posiciones 1, 2, 4.

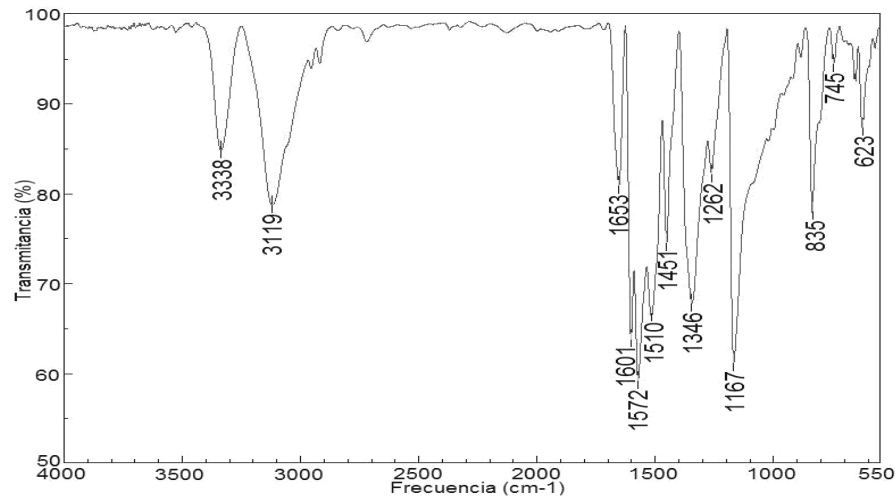


Figura 25: Espectro FT-IR de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético.

El espectro FT-IR del ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético se muestra en la Figura 25. Las principales bandas de absorción en el espectro IR son las relacionadas con el estiramiento N-H (grupo amino, banda ancha) a 3338 cm^{-1} ; la absorción O-H del grupo carboxílico corresponde a 3119 cm^{-1} ; C=O a 1653 cm^{-1} , CH=N (grupo imina) a 1601 cm^{-1} , C=C a 1572 cm^{-1} , además se puede observar una banda localizada a 835 cm^{-1} que corresponde a la deformación fuera del plano de los hidrógenos del anillo aromático, correspondiente a 1,4-disustitución.

Análisis Elemental

Los resultados de la determinación porcentual teórica y experimental de C, H y N de los monómeros 4-aminobenzaldehído, 4-amino-2-metoxibenzaldehído, los precursores del monómero 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído y el ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético respectivamente, son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis elemental teórico y experimental de los monómeros y precursores.

Monómeros y Precursores	Teórico (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
4-aminobenzaldehído	69,41	5,83	11,55	69.68	7.68	11.72
4-amino-2-metoxibenzaldehído	63,57	6,00	9,26	62.15	7.83	9.16
2-metil-5-nitrofenol	54,90	4,61	9,14	54.55	5.71	9.18
2- <i>n</i> -butoxi-4-nitrotolueno	63,15	7,22	6,69	61.59	8.47	7.23
Ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético	70,86	5,55	11,01	67.12	7.51	9.96

Los porcentajes encontrados en los precursores y monómeros están de acuerdo con los porcentajes calculados.

Espectroscopía RMN-H¹

La Figura 26 muestra el espectro RMN-H¹ de 4-aminobenzaldehído. Las señales observadas a 9,67 ppm (singulete) corresponden al grupo CHO, la señal a 5,71 ppm (singulete) al NH₂. En la zona aromática del espectro se observan dos doblete a 7,60 ppm y 6,74 ppm respectivamente, lo que indica que el anillo bencénico está disustituido en la posición 1, 4. Esto es confirmado por espectroscopía IR, ya que en la zona de deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos aparece una banda a 829 cm⁻¹.

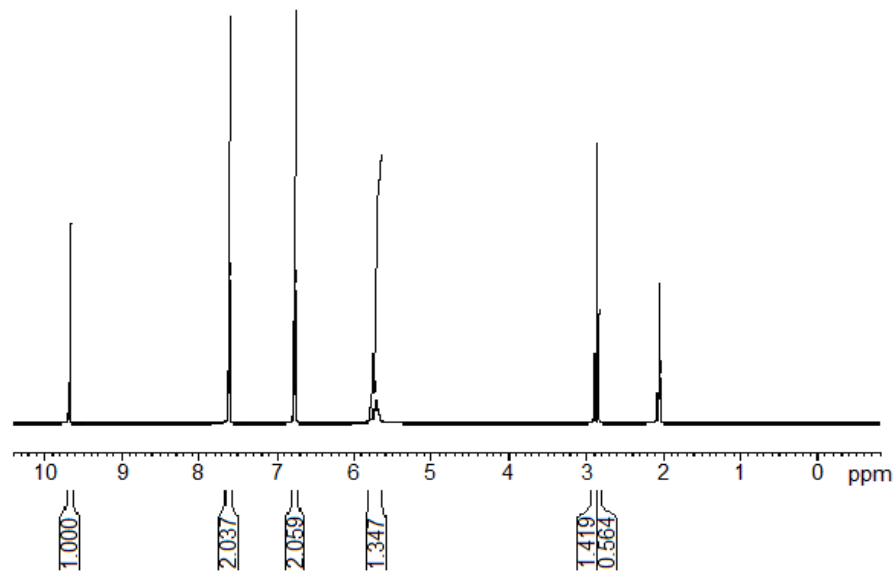


Figura 26: Espectro RMN-H¹ de 4-aminobenzaldehído en acetona-d₆.

La Figura 27 muestra el espectro RMN-H¹ de 4-amino-2-metoxibenzaldehído. Se observaron las señales a 10,09 ppm (singulete), 5,73 ppm (singulete) y 3,83 ppm (singulete) correspondientes a los hidrógenos CHO, NH₂ y -CH₃ respectivamente, además, en la zona aromática un singulete y dos doblete a 6,28 ppm, 7,50 ppm y 6,31

ppm, lo cual indica la tri-sustitución en el anillo aromático en las posiciones 1, 2, 4, lo cual fue confirmado por IR.

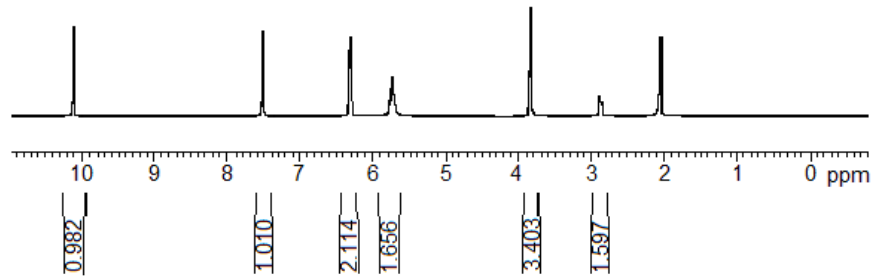


Figura 27: Espectro RMN-H¹ de 4-amino-2-metoxibenzaldehído en acetona-d₆.

La Figura 28 muestra el espectro RMN-H¹ de tosilato de *n*-butilo. Las señales observadas a 0,85 ppm (triplete), 1,64 ppm (multiplete), 1,28 ppm (multiplete) y 4,02 ppm (triplete) corresponden al *n*-butilo, la señal a 2,44 ppm (singulete) al grupo –CH₃ enlazado al anillo aromático. En la zona aromática del espectro se observó dos doblete doblete a 7,35 ppm y 7,78 ppm, lo cual indica la di-sustitución 1 y 4 en el anillo aromático.

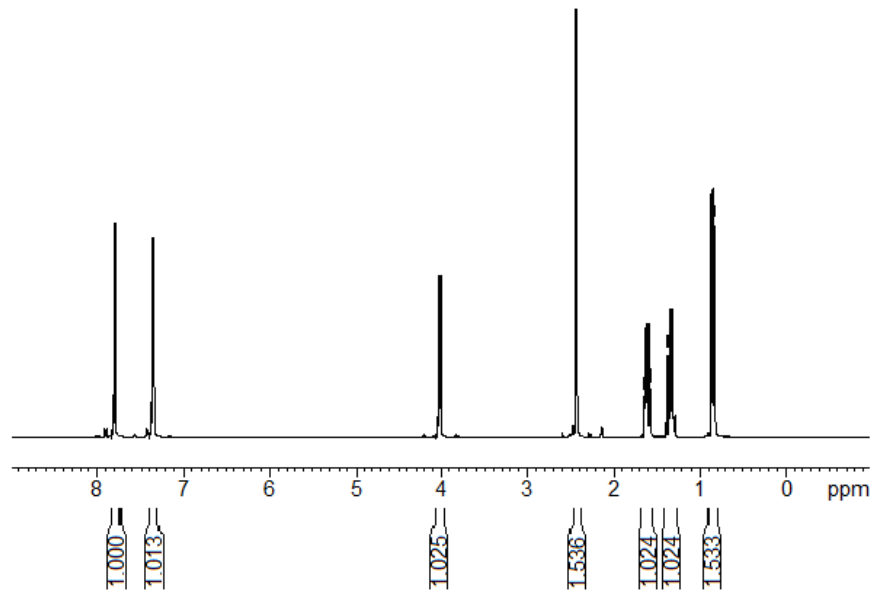


Figura 28: Espectro RMN- H^1 de tosilato de n-butilo en $CDCl_3$.

En el espectro RMN- H^1 de 2-metil-5-nitrofenol (Figura 29) se observó una señal a 9,24 ppm (singlete) correspondiente al grupo $-OH$, una señal (singlete) a 2,30 ppm del grupo $-CH_3$ enlazado al anillo aromático, además, en la zona aromática un singlete y dos señales doblete a 7,66 ppm, 7,60 ppm y 7,32 ppm respectivamente, lo que indica una tri-sustitución en el anillo aromático.

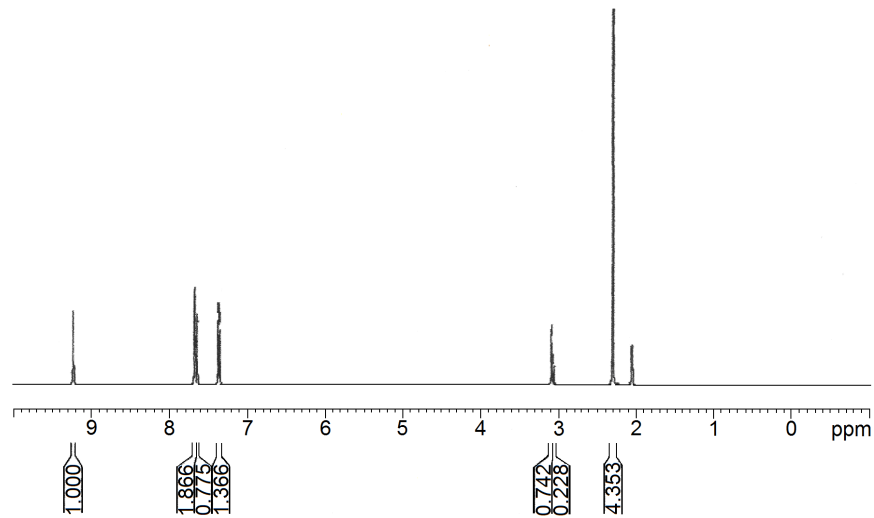


Figura 29: Espectro RMN- H^1 de 2-metil-5-nitrofenol en acetona- d_6 .

La figura 30 muestra el espectro RMN- H^1 de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno. Las señales asignadas son aquellas relacionadas con los grupos: $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ a 0,99 ppm (triplete, $-CH_3$), 1,57 ppm (multiplete, $-CH_2-$), 1,85 ppm (multiplete, $-CH_2-$) y 4,18 ppm (triplete, $-O-CH_2$); $-CH_3$ enlazado al anillo aromático a 2,30 ppm (singulete) y anillo aromático a 7,70 ppm (singulete), 7,75 ppm (doblete) y 7,40 ppm (doblete), lo que indica que el anillo bencénico está tri-sustituido en las posiciones 1, 2, 4. Esto es confirmado por espectroscopía IR, ya que en la zona de deformación del CH del anillo aromático aparece una banda a 818 cm^{-1} .

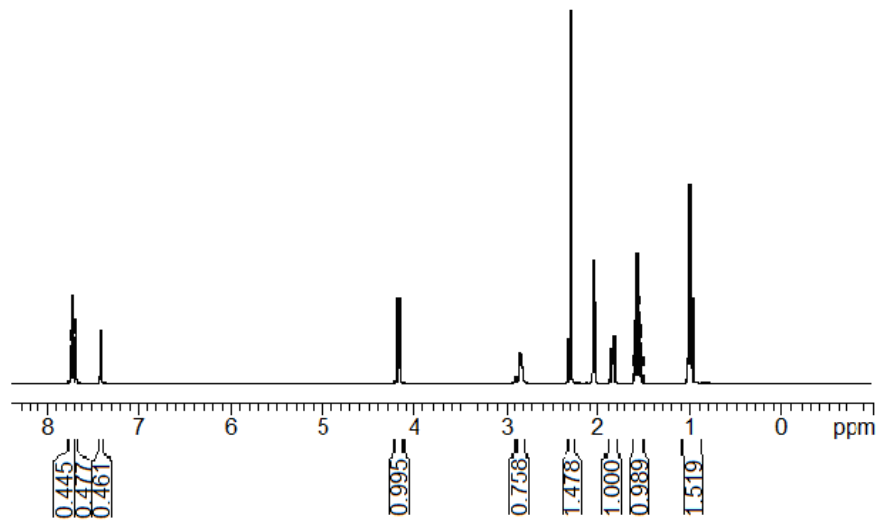


Figura 30: Espectro RMN- H^1 de 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno en acetona- d_6 .

La figura 31 muestra el espectro RMN- H^1 de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenil acético. Las señales se observaron a 8,31 ppm (singulete, 1H), 5,82 ppm (singulete, 2H), 3,55 ppm (singulete, 2H) correspondientes a los hidrógenos $-COOH$, $-NH_2$, y $-CH_2-$ respectivamente. La señal a 8,31 ppm (singulete, 1H) es asignada al grupo $-CH=N$, además, en la zona aromática se observan dos doblete a 7,58 ppm (d, 2H) y 6,63 ppm (d, 2H). En el segundo anillo aromático se observan dos doblete a 7,11 ppm (d, 2H) y 7,25 ppm (d, 2H) respectivamente, lo que indica que ambos anillos bencénicos están di-sustituidos en las posiciones 1,4. Esto es confirmado por espectroscopía IR, ya que en la zona de deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos aparece una banda a 835 cm^{-1} .

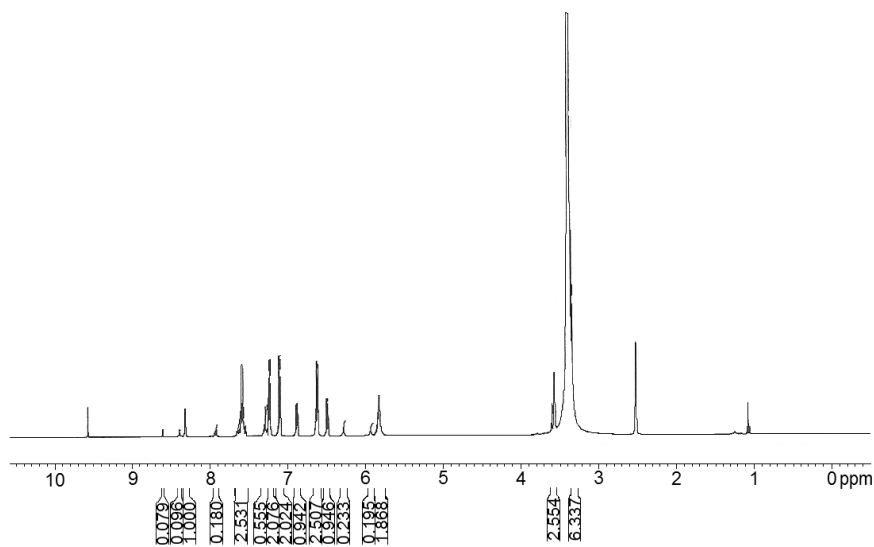


Figura 31: Espectro RMN- H^1 de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético en acetona- d_6 .

Los resultados espectroscópicos de los monómeros señalados anteriormente demuestran que dichos productos corresponden a las estructuras requeridas.

Caracterización de Polímeros

Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

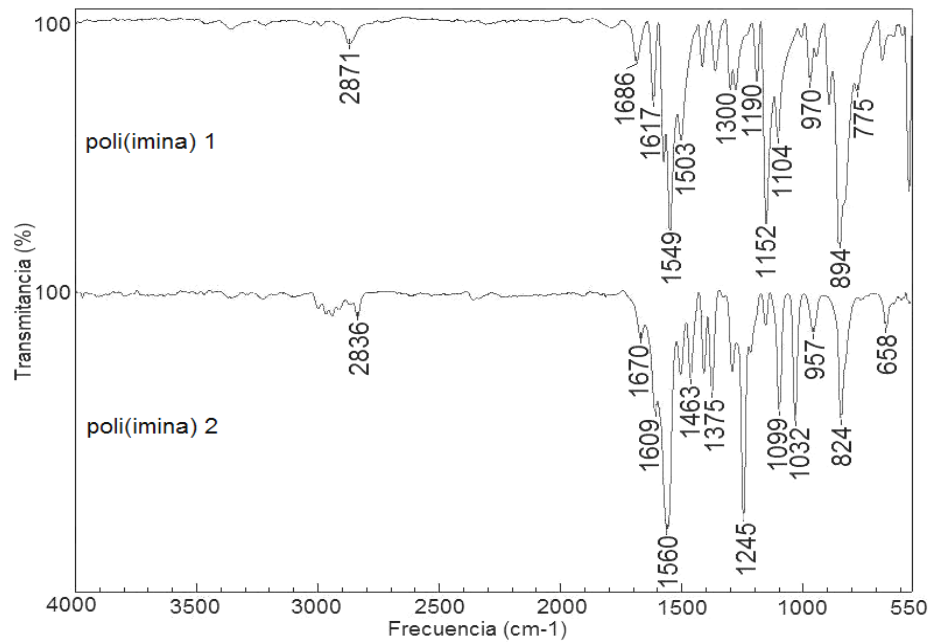


Figura 32: Espectros FT-IR de las poli(iminas) 1 y 2.

En la Figura 32 se muestran los espectros IR de las poli(iminas) sintetizadas por autocondensación, obtenidas desde los monómeros; 4-aminobenzaldehído etiquetada como poli(imina) 1 y 4-amino-2-metoxibenzaldehído etiquetada como poli(imina) 2, usando ácido acético como catalizador. Los espectros presentan bandas asociadas a los siguientes grupos funcionales: estiramiento C-H del grupo aldehído de fin de cadena a 2871 cm^{-1} y 2836 cm^{-1} ; grupos C=O de baja intensidad a 1686 cm^{-1} y 1670 cm^{-1} que corresponden a fin de cadena, grupos C=C de los anillos aromáticos a 1549 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} ; el grupo CH=N (imina) se encuentra a 1617 cm^{-1} y 1609 cm^{-1} . Además, aparecen dos bandas que son asignadas a la deformación fuera del plano de los

hidrógenos aromáticos a 894 cm^{-1} para poli(imina) 1 y a 824 cm^{-1} para poli(imina) 2. Para poli(imina) 2 existe una banda adicional a 1245 cm^{-1} que es asignada al grupo C-O del grupo éter.

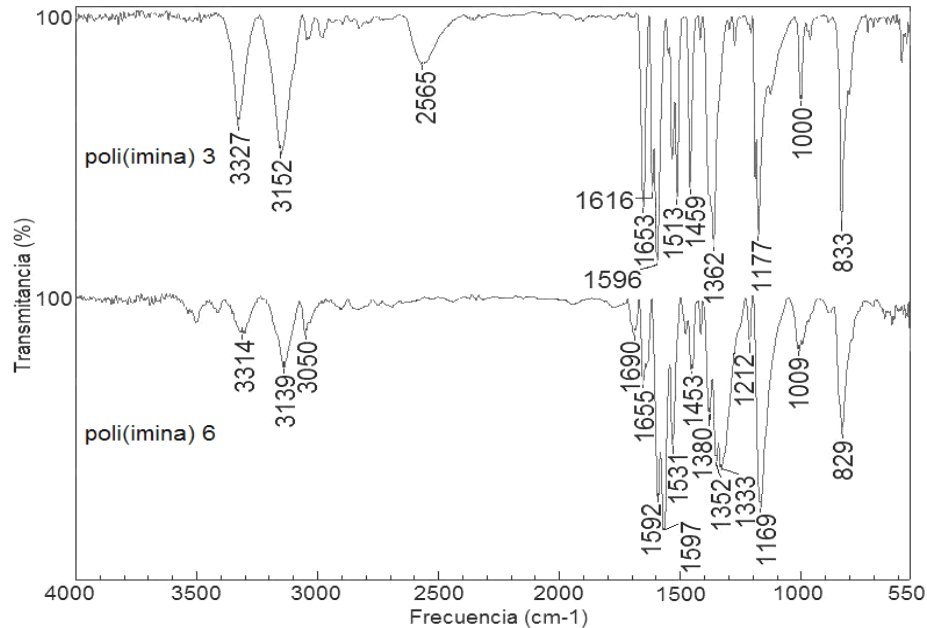


Figura 33: Espectros FT-IR de las poli(iminas) 3 y 6.

Los espectros de absorción IR de las dos poli(iminas) sintetizadas por un mecanismo de condensación, se muestran en la Figura 33. Estas se separaron usando una mezcla del monómero 4-aminobenzaldehído y p-fenilendiamina, etiquetada como poli(imina) 3 y 4-aminobenzaldehído con terephthaldehído etiquetada como poli(imina) 6. Ambas reacciones fueron realizadas en medio etanol y catalizadas con HCl. Las bandas más importantes en poli(imina) 3 son: estiramiento N-H, localizada a 3327 cm^{-1} y 3152 cm^{-1} , la cual es asignada a grupos amino de fin de cadena, la banda a 1615 cm^{-1} corresponde al estiramiento CH=N, la que es asignada a grupos imina; la banda a 1459 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=C de los anillos aromáticos del polímero; la banda a 833

cm^{-1} corresponde a la deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos. Aquella banda indica que poli(imina) 3 está di-sustituida en la posición 1, 4 del anillo. El espectro IR de poli(imina) 6 muestra una absorción del C-H aromático en 3050 cm^{-1} ; una absorción C=O del grupo aldehído, localizada a 1655 cm^{-1} que corresponde a final de cadena; la banda a 1616 cm^{-1} corresponde al estiramiento CH=N del grupo imina. Además, existe un patrón de deformación fuera del plano localizada a 829 cm^{-1} que corresponde a una o-di-sustitución en los anillos del polímero.

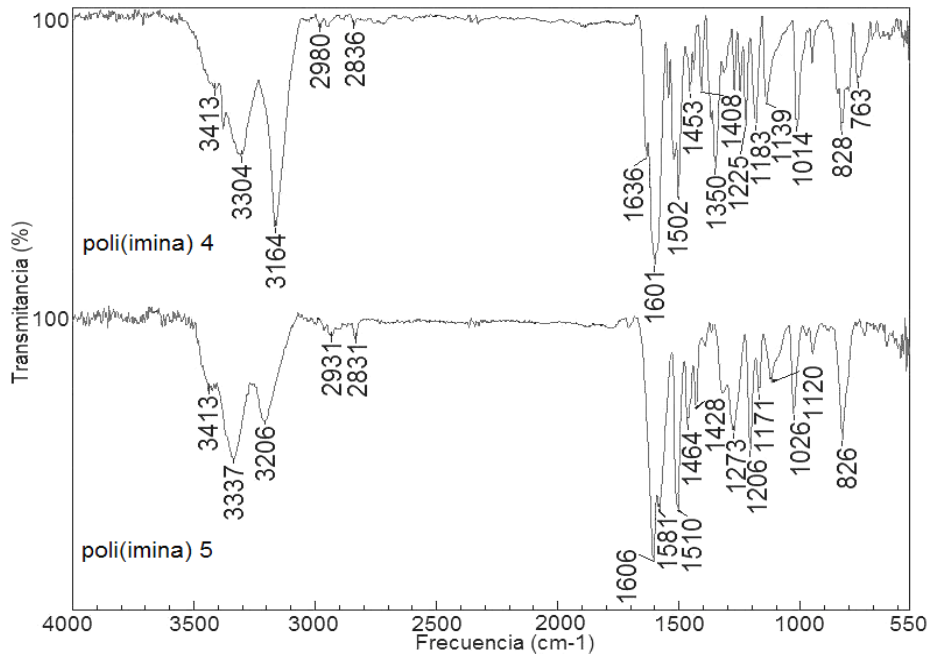


Figura 34: Espectros FT-IR de las poli(iminas) 4 y 5.

En la Figura 34 se observan las bandas de las poli(iminas) 4 y 5 sintetizadas a partir del monómero 4-amino-2-metoxibenzaldehído con p-fenilendiamina en dos diferentes medios, en etanol y tolueno. Se puede observar que los dos espectros son similares. Las bandas mas significativas son las siguientes, grupos amino, a 3304 cm^{-1} , 3413 cm^{-1}

y 3337 cm^{-1} , 3413 cm^{-1} ; estiramiento de los grupos C=C de los anillos aromáticos, a 1581 cm^{-1} ; una banda que corresponde al grupo imina, a 1601 cm^{-1} y 1606 cm^{-1} ; estiramiento C-O de los grupos metoxi a 1225 cm^{-1} y 1206 cm^{-1} respectivamente.

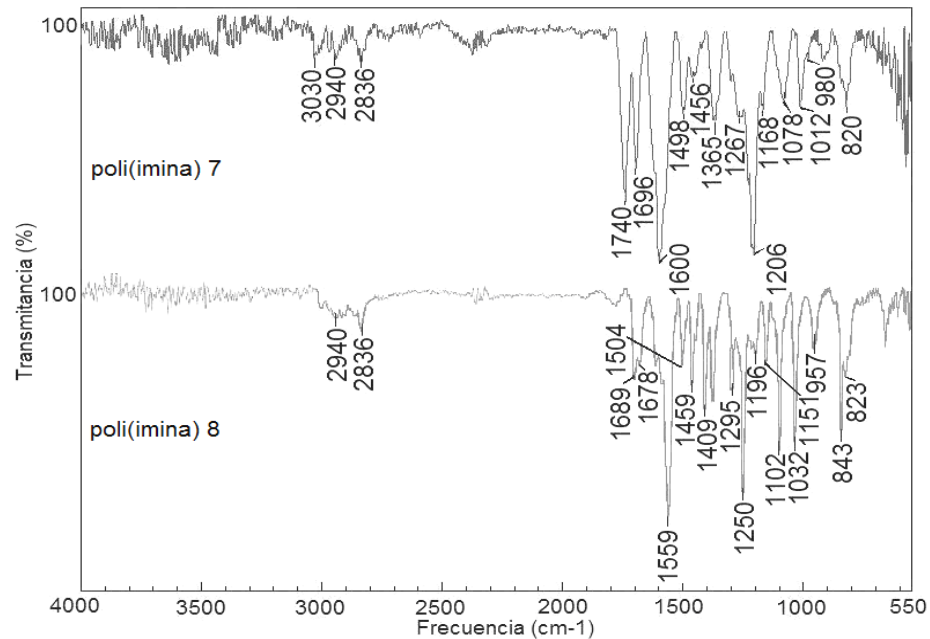


Figura 35: Espectros FT-IR de las poli(iminas) 7 y 8.

Los espectros de absorción IR de las poli(iminas) 7 y 8 sintetizadas a partir de 4-amino-2-metoxibenzaldehído con tereftalaldehído en dos diferentes medios, etanol y tolueno usando HCl y ácido acético respectivamente como catalizadores son mostrados en la Figura 35. Los espectros presentan bandas asociadas a los siguientes grupos funcionales: estiramiento C-H del metilo, localizado a 2940 cm^{-1} ; estiramiento C-H aromático a 3030 cm^{-1} , la banda a 1600 cm^{-1} es asignada al estiramiento del grupo imina CH=N. Las bandas a 1206 cm^{-1} y 1196 cm^{-1} son asignadas al estiramiento C-O del grupo metoxi. Las absorciones a 823 cm^{-1} y 843 cm^{-1} , son asociadas a vibraciones

de deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos, que indica que las poli(iminas) están tri-sustituidas en el anillo aromático.

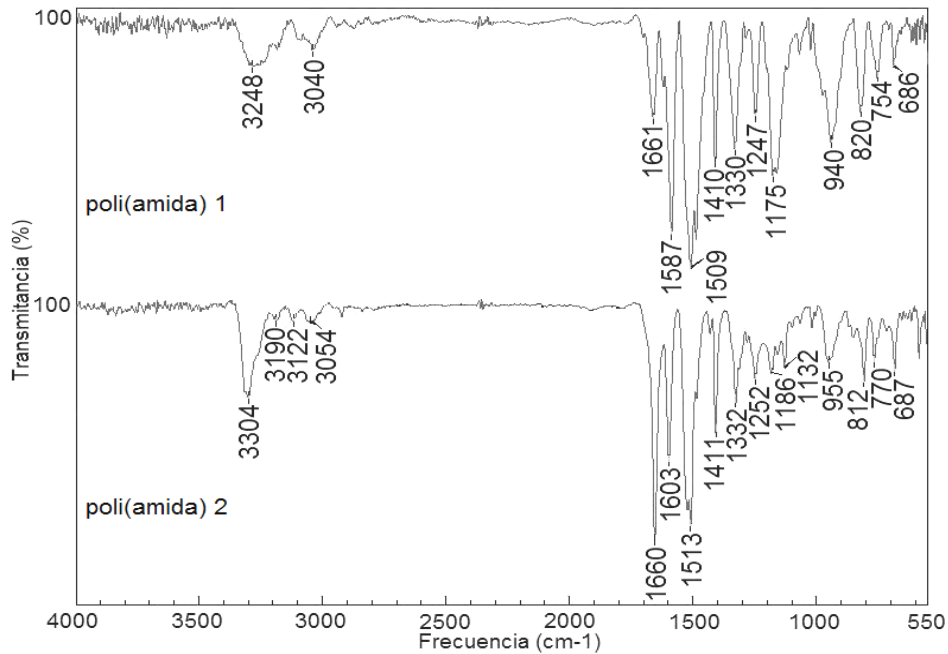


Figura 36: Espectros FT-IR de las poli(amidas) 1 y 2.

Los espectros de absorción IR de las poli(amidas) 1 y 2 sintetizadas por el método de fosforilación se muestran en la Figura 36. Las bandas más importantes en poli(amida) 1 son: estiramiento N-H del grupo amida localizado a 3248 cm^{-1} y 3304 cm^{-1} , las bandas a 3040 cm^{-1} y 3054 cm^{-1} son asociadas a los modos de estiramiento de los enlaces C-H de los anillos aromáticos; las bandas a 1661 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} corresponde al C=O del grupo amida; la banda a 1587 cm^{-1} es asociada al enlace vinílico (CH=CH), las bandas de estiramiento del enlace C=C de los anillos aromáticos están localizados a 1509 cm^{-1} y 1513 cm^{-1} . Para ambas poli(amidas) existe un patrón de deformación fuera del

plano localizado a 820 cm^{-1} y 812 cm^{-1} respectivamente, lo que indica que las poli(amidas) están p-di-sustituidas.

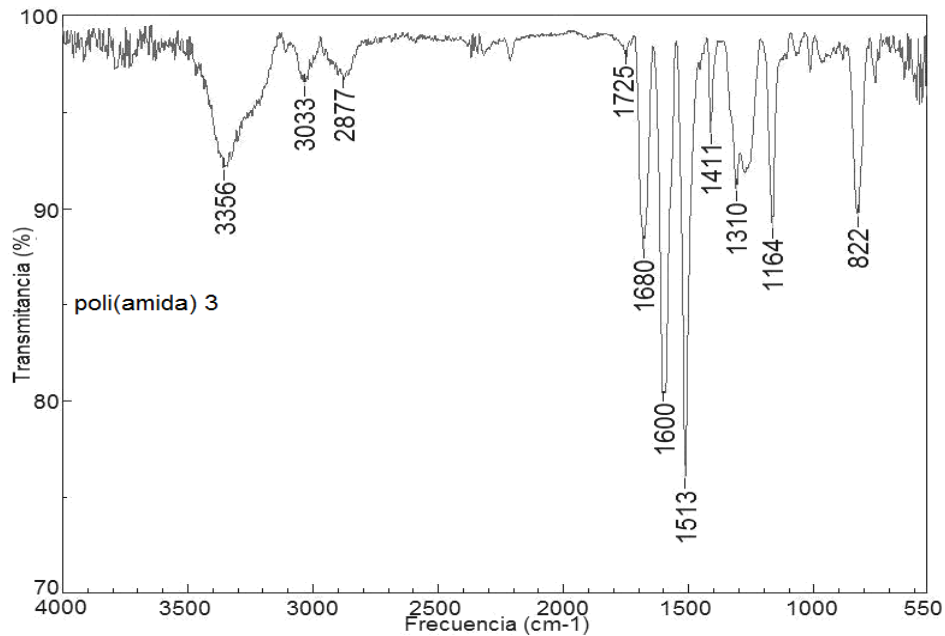


Figura 37: Espectro FT-IR de la poli(amida) 3.

Usando una mezcla de ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético, DMF, trifetilfosfito, piridina y LiCl fue posible la preparación de la poli(amida) 3. El espectro de absorción IR del polímero se muestra en la Figura 37. Las bandas más importantes son: estiramiento N-H del grupo amida localizado a 3356 cm^{-1} ; estiramiento C-H de los anillos aromáticos localizada a 3033 cm^{-1} , estiramiento C-H del grupo $-\text{CH}_2-$ localizada a 2877 cm^{-1} , estiramiento del enlace C=O del grupo amida localizada a 1680 cm^{-1} . La banda más importante se encuentra localizada a 1600 cm^{-1} la cual es asignada al grupo imina (CH=N). La banda a 1513 cm^{-1} es asignada al estiramiento C=C del anillo aromático. Además, una banda a 822 cm^{-1} correspondiente a la vibración de

deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos, esto indica que el polímero es p-di-sustituido (Dyer, 1965).

Espectroscopía de Absorción UV-Visible

Los espectros de absorción UV-Visible de las poli(iminas) sintetizadas por un mecanismo de autocondensación y adición son mostrados en las Figuras 38 a la 41. Los espectros Uv-visible de las poli(amidas) se muestran en las figuras 42 y 43.

Usualmente, las bandas de absorción corresponden a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ y de transferencia de carga de unidades quinónicas. La Tabla 3 muestra las principales longitudes de onda al cual se producen los máximos de absorción y el valor de la banda prohibida para cada polímero.

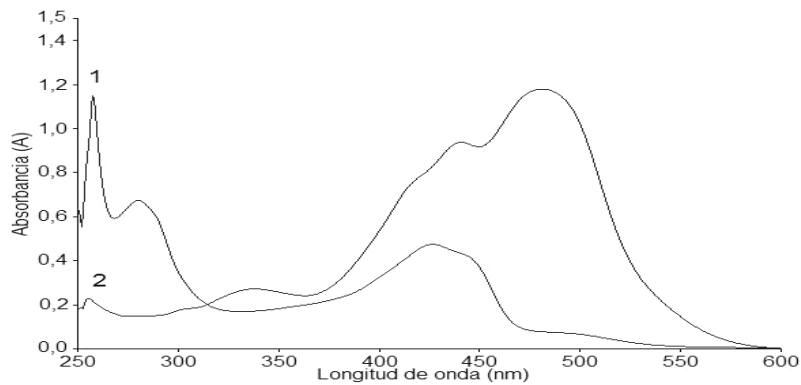


Figura 38: Espectros de absorción UV-Visible de las poli(iminas) 1 y 2.

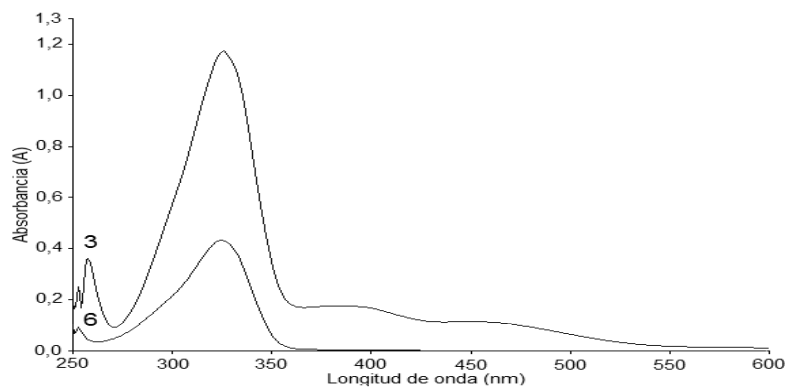


Figura 39: Espectros de absorción UV-Visible de las poli(iminas) 3 y 6.

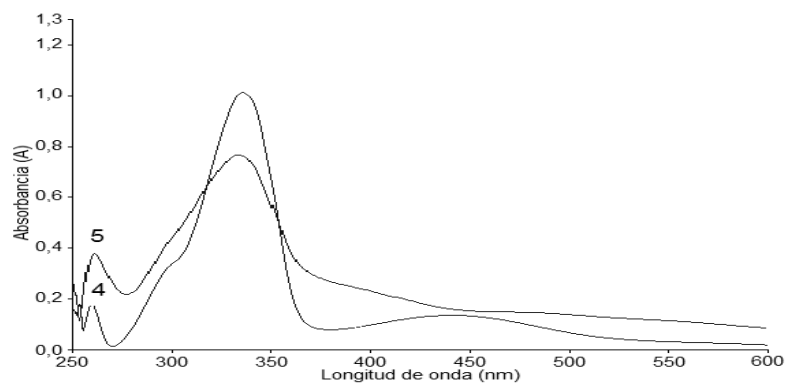


Figura 40: Espectros de absorción UV-Visible de las poli(iminas) 4 y 5.

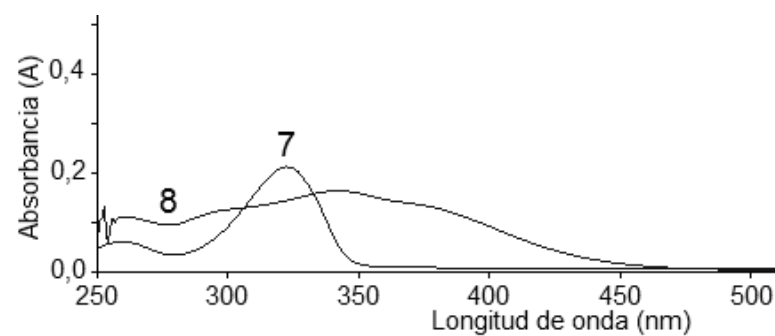


Figura 41: Espectros de absorción UV-Visible de las poli(iminas) 7 y 8.

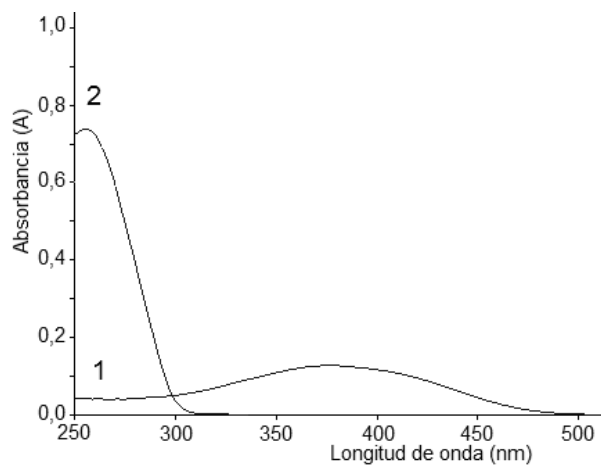


Figura 42: Espectros de absorción UV-Visible de las poli(amidas) 1 y 2.

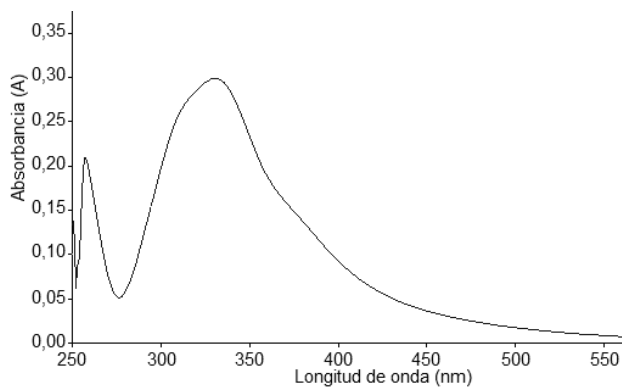


Figura 43: Espectros de absorción UV-Visible de la poli(amida) 3.

Tabla 3. Longitud de onda en el máximo de absorción de los polímeros en solución y valores de la banda prohibida de los polímeros en solución

Polímero	Solvente	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	Banda prohibida ^a (eV)
poli(imina) 1	ácido trifluoroacético	257	280	425 ^b	2,6
poli(imina) 2	ácido trifluoroacético	338	481 ^b		2,1
poli(imina) 3	DMSO	257	325	460 ^b	3,3
poli(imina) 4	DMSO	259	335	450 ^b	2,3
poli(imina) 5	DMSO	262	334		3,1
poli(imina) 6	DMSO	250	325		3,5
poli(imina) 7	H ₂ SO ₄	259	322		3,5
poli(imina) 8	DMSO	342			2,8
poli(amida) 1	H ₂ SO ₄	377			2,6
poli(amida) 2	H ₂ SO ₄	255			4,1
poli(amida) 3	DMSO	257	330		2,7

a) Banda prohibida medida en el valle de la absorción de mayor longitud de onda, $1241/\lambda$ eV; b) Bandas de transferencia de carga de grupos quinónicos.

Análisis Termogravimétrico

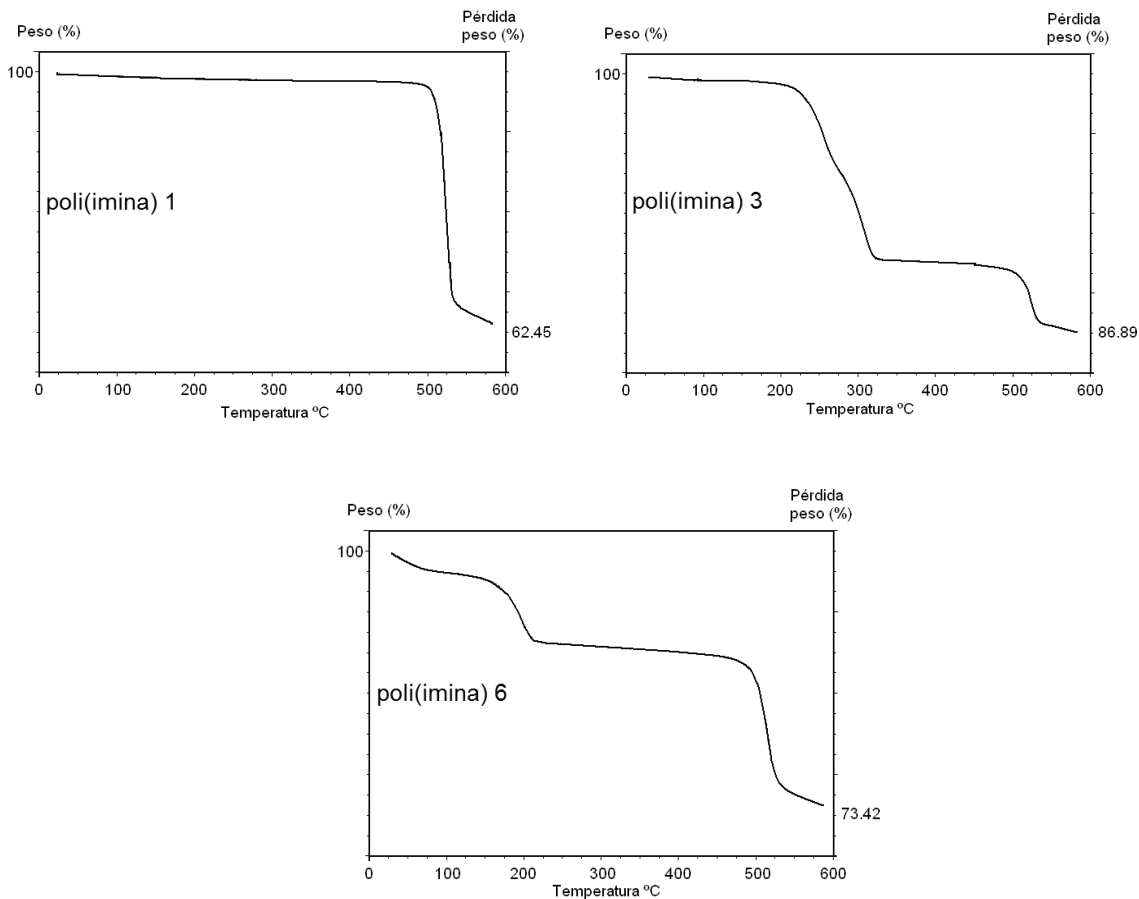


Figura 44: Termogramas de poli(imina) 1, poli(imina) 3 y poli(imina) 6.

En la figura 44 se muestran los termogramas de los polímeros sintetizados a partir del monómero 4-aminobenzaldehído y en la figura 45 se muestran los termogramas de las poli(iminas) sintetizadas a partir de 4-amino-2-metoxibenzaldehído.

En la figura 45 se muestran los termogramas de las poli(amidas) obtenidas por auto-condensación de los monómeros ácido 4-aminocinámico, ácido 4-aminofenilacético y

ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético. La caída en el termograma a menos de 100 °C en poli(amida) 3 es debido a la pérdida de h umedad.

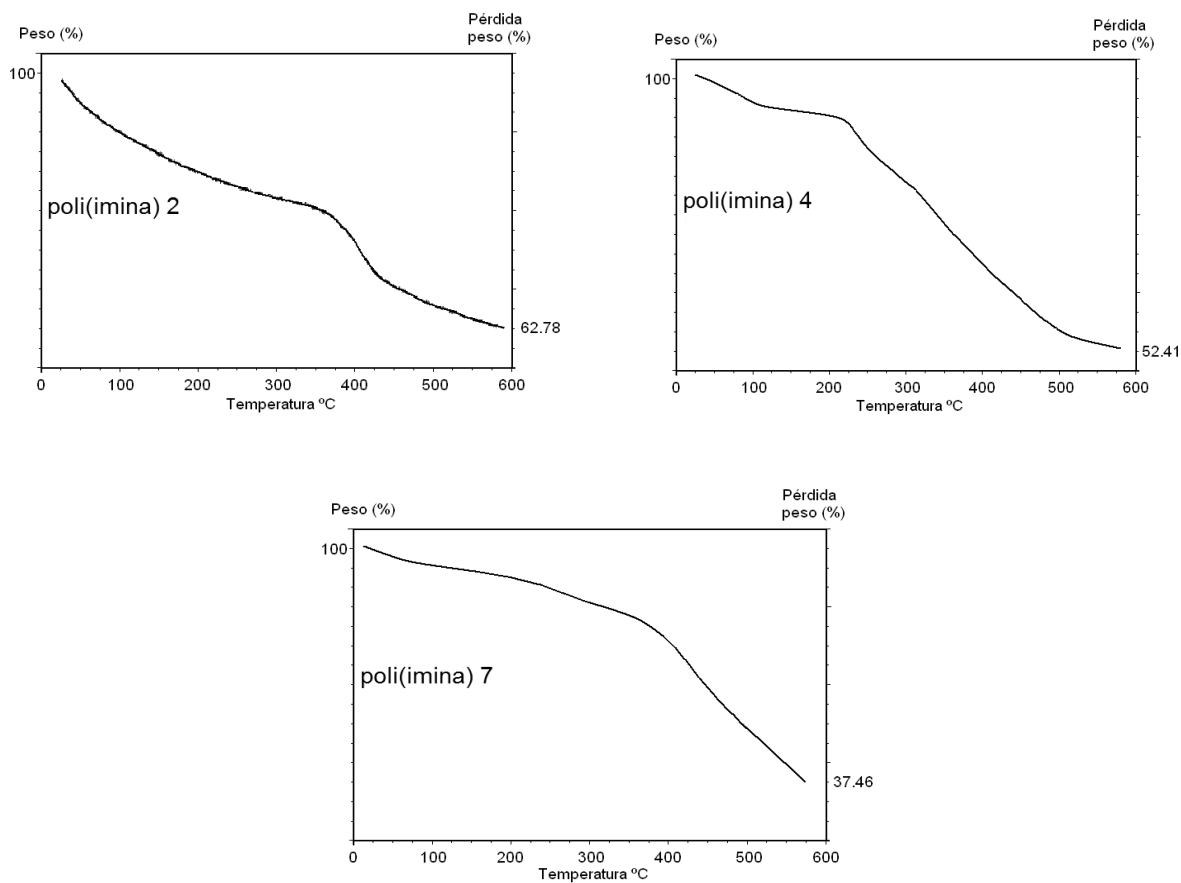


Figura 45: Termogramas de poli(imina) 2, poli(imina) 4 y poli(imina) 7.

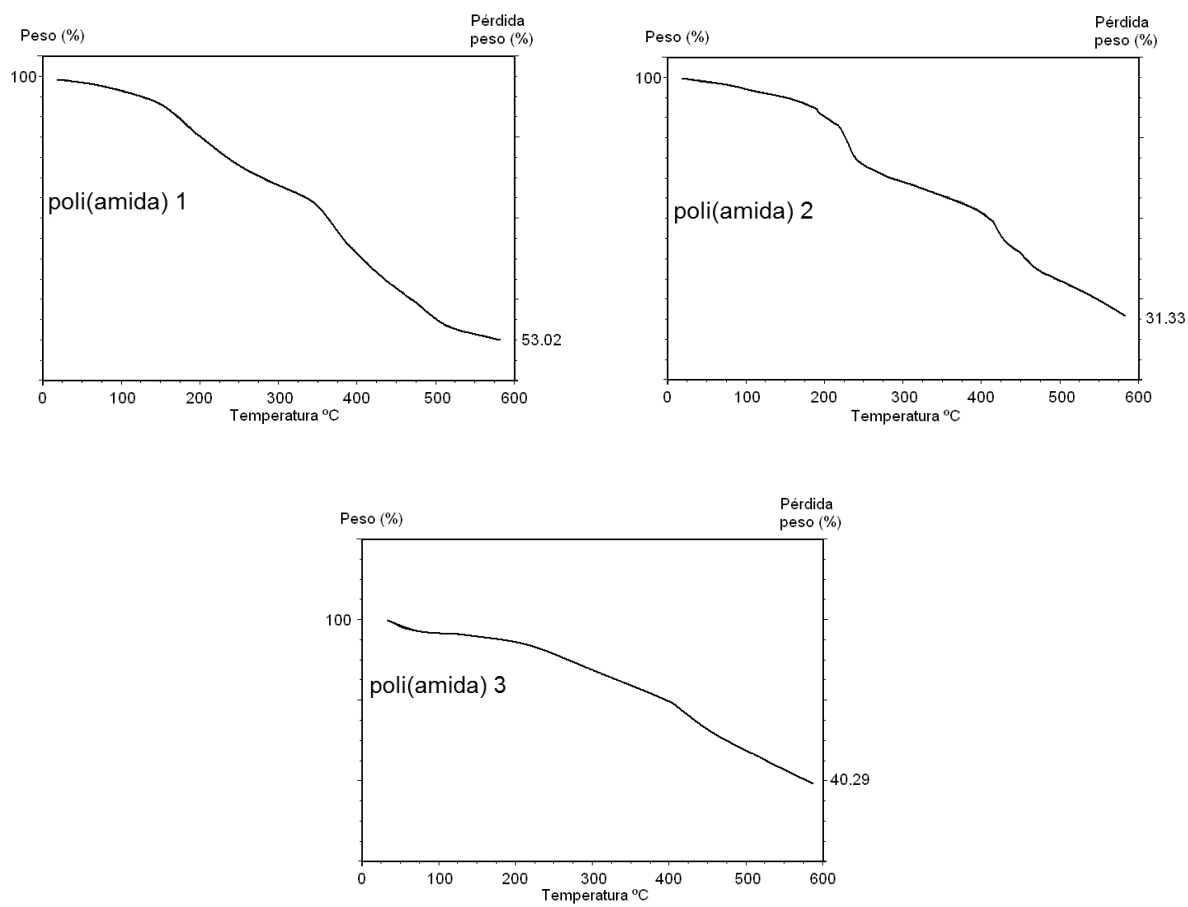


Figura 46: Termogramas de poli(amida) 1, poli(amida) 2 y poli(amida) 3.

Análisis de solubilidad

La Tabla 4 muestra la solubilidad de los polímeros en distintos disolventes: acetonitrilo (CH_3CN), acetona (CH_3COCH_3), ácido trifluoroacético (CF_3COOH), etanol (ETOH), N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), ácido acético (HOAc) y H_2SO_4 .

Tabla 4. Solubilidad de los polímeros

Polímeros	Soluble	Poco soluble	Insoluble
Poli(imina)1	CF_3COOH	H_2SO_4 , DMF, HOAc, DMSO	CH_3COCH_3 , ETOH, CH_3CN
Poli(imina)2	CF_3COOH	H_2SO_4 , DMF, HOAc, DMSO	CH_3COCH_3 , ETOH, CH_3CN
Poli(imina)3	CF_3COOH , DMSO, H_2SO_4 , HOAc	ETOH, DMF	CH_3COCH_3 , CH_3CN
Poli(imina)4	CF_3COOH , DMSO, H_2SO_4 , HOAc	ETOH, DMF	CH_3COCH_3 , CH_3CN
Poli(imina)5	CF_3COOH , DMSO, H_2SO_4 , HOAc	CH_3COCH_3 , CH_3CN , DMF	ETOH
Poli(imina)6	CF_3COOH , DMSO, H_2SO_4 , HOAc	ETOH, DMF	CH_3COCH_3 , CH_3CN
Poli(imina)7	H_2SO_4	HOAc, DMSO, DMF, ETOH	CH_3COCH_3 , CH_3CN
Poli(imina)8	CF_3COOH , DMSO, HOAc, DMF	CH_3COCH_3 , CH_3CN	ETOH
Poli(amida)1	H_2SO_4	HOAc, DMF, DMSO	CH_3COCH_3 , ETOH, CH_3CN
Poli(amida)2	H_2SO_4	HOAc, DMSO, DMF	CH_3COCH_3 , ETOH, CH_3CN
Poli(amida)3	CF_3COOH , DMSO, HOAc, DMF	CH_3COCH_3 , ETOH, CH_3CN	CH_3COCH_3 , ETOH

5. DISCUSIÓN

La preparación de los monómeros 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído se llevó a cabo en medio ácido. Las estructuras se confirmaron a través de espectroscopía IR, RMN- H^1 y análisis elemental. Se intentó sintetizar un tercer monómero 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído, pero no fue posible, no hubo reacción en la última etapa de la síntesis, esto es, la oxidación del metilo y la reducción del grupo nitro. Esto se puede deber al gran tamaño del grupo *n*-butoxi que impide que se oxide el grupo metilo.

Se sintetizó el monómero, ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético por condensación entre 4-aminobenzaldehído y el ácido 4-aminofenilacético. La estructura fue confirmada por espectroscopía y análisis elemental.

Respecto a la estabilidad térmica de los polímeros, una pérdida de peso a una temperatura inferior a 120 °C es debida a la pérdida de humedad. Poli(imina) 1 es el más estable de todos los polímeros, la alta estabilidad con una pérdida de peso de un 5% ocurre a 512 °C. La estabilidad térmica disminuye si es introducido *p*-fenilendiamina o tereftalaldehído en la cadena polimérica (poli(imina) 3 y poli(imina) 6). Considerando que el anillo aromático en la cadena es muy estable y como las pérdidas de peso en las caídas en los termogramas son del 20%, se puede asumir que las primeras descomposiciones se centran en los grupos imina. La descomposición sucesiva de los grupos imina depende, entonces, de las primeras descomposiciones que ocurren entorno a los grupos *p*-fenilendiamina y tereftalaldehído en las cadenas de estos dos polímeros.

Una comparación entre poli(imina) 1 y poli(imina) 2 (Figura 45) indica que el grupo metoxi sobre el anillo aromático disminuye la estabilidad térmica del polímero, posiblemente el efecto donador-electrón del grupo metoxi debilita los enlaces imina. Al contrario, los enlaces imina son reforzados si p-fenilendiamina y terephthaldehído son introducidos en la cadena en presencia del grupo metoxi (Figura 45). La poli(imina) 2, poli(imina) 4 y poli(imina) 7 pierden un 10% de peso a 75°, 175° y 352° respectivamente.

La caída en el termograma a menos de 100 °C en poli (amida) 3 es debido a la pérdida de humedad. Una pérdida de peso de un 10% en poli(amida) 1, poli(amida) 2 y poli(amida) 3, ocurre a 170°, 200° y 280° respectivamente. La forma de los termogramas de poli(amida) 1 y poli(amida) 2 hasta los 200 °C son algo similar luego, tienen una abrupta caída, por tanto la presencia del grupo vinilo no afecta fuertemente la estabilidad térmica. Sin embargo, la presencia del grupo imina en la poli(amida) 3 aumenta la estabilidad respecto a las poli(amidas) 1 y 2.

En las figuras 38-43 se muestran los espectros de absorción de los polímeros en solución. Los desplazamientos de las bandas de absorción a mayor longitud de onda indican que el esqueleto polimérico está más conjugado. Esto se debe a la disminución de la energía del estado excitado, es decir, a mayor longitud de onda de absorción menor es la energía de transición. El grupo metoxi en poli(imina 2) (Figura 38) afecta la conjugación respecto a poli(imina) 1. El grupo metoxi provoca una planarización del sistema conjugado, el ángulo de torsión entre unidades adyacentes disminuye y el sistema es más conjugado. Las poli(iminas) con unidades terephthaldehído y p-

fenilendiamina impiden fuertemente la formación de estructuras quinónicas, en el caso de poli(imina) 3 disminuyen fuertemente y en poli(imina) 6 desaparecen las estructuras quinónicas. En ambas poli(iminas) la longitud de onda en el máximo de absorción es la misma, 325 nm. Los resultados son similares para las poli(iminas) sintetizadas con 4-amino-2-metoxibenzaldehído, las unidades quinónicas decrecen con p-fenilendiamina (poli(imina) 4) y no se forman con la introducción de tereftalaldehído (poli(imina) 7), Figuras 40, 42. Por otra parte, en la polimerización de 4-amino-2-metoxibenzaldehído se introdujo p-fenilendiamina y tereftalaldehído en dos diferentes medios, en un medio polar (ETOH/HCl) y en un medio apolar levemente ácido (tolueno/HOAc), los espectros de absorción son mostrados en las Figuras 40 y 41. La introducción de p-fenilendiamina en el esqueleto en cualquier medio no modifica las absorciones. Usando tereftalaldehído, no es posible comparar el corrimiento de banda, pues los espectros tuvieron que ser tomados en diferentes solventes, sin embargo, el ancho de banda es mayor en la poli(imina) 8 alcanzando en el valle de la absorción 450 nm. El mayor ancho de banda puede ser debido a una concentración mayor de unidades que absorben, esto es al mayor tamaño molecular asociado a las condiciones del medio de la reacción, es decir, en un medio ácido fuerte (HCl) los grupos amino son protonados y disminuye fuertemente su nucleofilidad, al contrario, en un medio apolar (tolueno) y levemente ácido los grupos amina son más nucleofílicos y por tanto su reactividad en la polimerización es mayor.

Las absorciones de las poli(amidas) 1 y 2 son diferentes, la absorción a mayor longitud de onda de la poli(amida) 1 es debida a la mayor conjugación debido a la presencia del grupo vinilo en una unidad repetitiva. No fue posible la comparación del espectro de

absorción de la poli(amida) 3 con los espectros de las poli(amidas) 1 y 2 debido a la insolubilidad de los tres polímeros en un determinado solvente.

La banda prohibida de los polímeros es mostrada en la Tabla 3. Los polímeros de menor banda prohibida son: poli(imina) 2 (2,1 eV) y poli(imina) 4 (2,3 eV). El valor bajo de la banda prohibida es debida a la total conjugación de las cadenas poliméricas.

La Tabla 4 muestra la solubilidad de los polímeros en distintos solventes. Todos son solubles en solventes polares próticos. Con esta información es posible preparar películas. Considerando la mayor absorción, el bajo valor de la banda prohibida y solubilidad, poli(imina) 2 y poli(imina) 4 serían las que reúnen los requisitos para ser probados en celdas fotovoltaicas. Aunque la poli(imina) 2 tiene una menor estabilidad térmica que poli(imina) 4, su absorción es mucho mayor, es decir, su absorción es más ancha a mayor longitud de onda.

Los polímeros con grupos fenilen-imina son isoelectrónicos con fenilen-vinileno, son estructuralmente semejantes y nos ha permitido modular las propiedades, tanto de absorción óptica, como de estabilidad térmica, banda prohibida y solubilidad. Algunos de ellos han sido descartados para ser probados en optoelectrónica, sin embargo, han entregado una valiosa información para proponer nuevas estructuras.

CONCLUSIÓN

Durante el transcurso de esta investigación, se prepararon dos monómeros: 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído. Por otro lado, se intentó sintetizar un tercer monómero, 4-amino-2-*n*-butoxibenzaldehído, pero la síntesis total no fue posible llegando sólo hasta la síntesis de uno de los compuestos intermediarios del monómero: 2-*n*-butoxi-4-nitrotolueno. Además se preparó el monómero de una poli(amida), ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético. Cada compuesto fue caracterizado usando espectroscopía IR, RMN- H^1 y análisis elemental. Usando los monómeros 4-aminobenzaldehído y 4-amino-2-metoxibenzaldehído se prepararon dos poli(iminas) mediante una reacción de autocondensación y, también por modificación de estos precursores con *p*-fenilendiamina y tereftalaldehído para obtener poli(iminas) modificadas. Adicionalmente, fueron sintetizadas tres poli(amidas) usando como precursores ácido 4-aminofenilacético, ácido 4-aminocinámico y ácido 4-(4-aminobencilidenamino)fenilacético. Todos los polímeros fueron caracterizados usando espectroscopía IR, UV-visible y análisis termogravimétrico. La síntesis de los polímeros se realizó con el objetivo de obtener macromoléculas con potenciales propiedades optoelectrónicas, con características como un amplio rango de absorción y un alto coeficiente de extinción molar en la región visible del espectro electromagnético y una elevada estabilidad térmica. Los polímeros que reúnen estas características son poli(imina) 2 y poli(imina) 4.

6. REFERENCIAS

Adams R., Bullock R., Wilson W. (1923) Contribution to the Structure of Benzidine, J. Am. Chem. Soc. 45, 521-527.

Borroughes J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks. R. N., Mackay. K., Friend, R. H. (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers, Nature, 347, 539.

Conticello V. P., Gin, D. L., Grubbs, R. H. (1992) Synthesis of PNV homo and copolymers by a ROMP precursor route, J. Am. Chem. Soc., 114, 9708.

Cram D. J., Hammond G. S. (1963) Química Orgánica, Pag. 578.

Dyer J. R. (1965) Applications of absorption spectroscopy of organic compounds, Prentice-Hall, INC., 32.

Fox y Whitesell, 2000.

Fuji, A., Zakhidov, A. A., Borovkov, V. V., Ohmori, Y. (1996) Organic photovoltaic cell with donor-acceptor double heterojunctions, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 1438.

Holmes, A. B., Kraft, A., Grimsdale A. (1998) Angew. Chem. Int. Ed. 37, 417.

Hsieh, B. R., Antoniadis. H., Feld, W. A. (1995) *Adv. Mater.* 7, 36.

Li Y., Cao, Y., Cao J., Wang, D., Yu, G., Heeger, A. J. (1999) *Synth. Met.* 99, 243.

Marvel C. S. (1992) *Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de la síntesis.* 3-5.

Marvel C. S., Bonsignore P. V. (1959) *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2668.

Marvel C. S., Tarkov, N. (1957) *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6000.

McMurry, J. (2001) *Química orgánica.* 5^a Ed. International Thomson editors, México. 1265.

Mutolo K. L., Mayo, E. I., Rand, B. P., Forrest, S. R. (2006) *J. Am. Chem. Soc.*, 128. 810.

Miao, Y. J., Bazan, G. C. (1994) *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9379.

Ohmori, Y., Morishima, C., Uchida, M., Muro, K., Yoshino, K. (1992) *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 568.

Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K., Yoshino, K. (1991) *Solid State Commun.* 80. 605.

Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K., Yoshino, K. (1991) Jpn. J. Appl. Phys., 30. 1938.

Peumans, P., Yakimov, A., Forrest, S. R. (2003) J. Appl. Phys., 93. 3693.

Peumans, P., Uchida, S., Forrest, S. R (2003) Nature., 425, 158.

Pine, S. H. (1992) Química Orgánica. 85

Richards J. H. (1968) Elementos de Química Orgánica. 423-429.

Rieche, A. (1963) Química orgánica técnica. Fundamentos de química orgánica industrial. Pág. 438.

Salbeck, J., Bunsenges, B. (1996) Phys. Chem.100, 1666.

Sánchez C. O., Bustos C. J., Alvarado F. A., Gatica N., Fernández N. (2006) Synthesis and characterization of oligo(azomethine) hybrids, Polymer Bulletin., 57. 505-512.

Sarnecki, G. J., Burn, P. L., Kraft, A., Friend, R. H. (1993) Synth. Met. 55, 914.

Schafer, O., Greiner, A., Pommerehne, J., Guss, W., Vestweber, H. (1996) Synth. Met. 82, 1.

Staring, E. G. J., Demandt, R. C. J. E., Braun, D., Rikken, G. L. J., Kessener, Y. A. R. R., Venhuizen, A. H. J., Van Knippenberg, M. M. F., Bouwmans, M. (1995) *Synth. Met.*, 71, 2179.

Steinkopf, W., Eger W. (1938) *Liebigs Ann. Chem.* 533, 270.

Wudl, E., Allemand, P. M., Srdanov, G. (1993) *Chem. Abstr.*, 118, 255575.

Zhou, E., Tan, Z., Yang, Y., Huo, L., Zou, L., Yang, C. (2007) *Macromolecules* 40, 1831.