



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

### **MATERIALES POROSOS III**

*Autor: Beatriz Quevedo Flores*

*Tutor/es: Alfonso González Ortega*



## **RESUMEN**



## **RESUMEN**

Existe un interés tanto industrial como social de búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades que permitan su uso en aplicaciones como la captura de CO<sub>2</sub>, la catálisis en sistemas confinados y otros sistemas de almacenaje de energía. En este contexto, en el trabajo de fin de grado que se presenta se han sintetizado una serie de poliméricos orgánicos porosos mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática a partir de isatina y monómeros aromáticos trifuncionales (tripticeno y 1,3,5-trifenilbenceno). Previamente se prepararon los monómeros precursores mediante diferentes síntesis orgánicas, obteniendo unos rendimientos razonables y dándose una descripción detallada y reproducible de todos ellos. Finalmente han sido caracterizados mediante IR, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H y TGA.

## **ABSTRACT**

There is both industrial and social interest in finding new materials with better properties that allow their use in applications such as CO<sub>2</sub> capture, catalysis in confined systems and other energy storage systems. In this context, a series of porous organic polymers have been synthesized in the end-of-degree work presented by means of electrophilic aromatic substitution reactions from isatin and trifunctional aromatic monomers (tripticene and 1,3,5-triphenylbenzene). Previously, the precursor monomers were prepared through different organic syntheses, obtaining reasonable yields and giving a detailed and reproducible description of all of them. Finally they have been characterized by IR, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H and TGA.



## ÍNDICE



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2. SÍNTESIS DE POLIMEROS ORGANICOS POROSOS (POPs).....</b>	<b>29</b>
<b>3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2. SÍNTESIS DE POLIMEROS ORGANICOS POROSOS (POPs).....</b>	<b>45</b>
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>51</b>
<b>5. ANEXO. MATERIAL SUPLEMENTARIO DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>55</b>



## **1.INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente estamos viviendo en un periodo donde el rápido avance de la tecnología ha traído consigo un gran consumo de combustibles fósiles como petróleo, carbón y gas, produciendo un aumento significativo en las emisiones de CO<sub>2</sub>. Estas emisiones han provocado una gran variedad de problemas medio ambientales relacionados con el calentamiento global, suponiendo un riesgo para nuestra sociedad actual y sobre todo futura.<sup>1</sup>

Por esta causa, se ha producido una motivación en la búsqueda de alternativas que puedan paliar este problema, reduciendo de alguna forma las emisiones. Una de estas opciones son los materiales porosos, tales como zeolitas, estructuras organometálicas y polímeros orgánicos porosos (POPs), siendo estos últimos una clase de polímeros amorfos reticulados microporosos<sup>2</sup> los cuales han adquirido un gran interés tanto a nivel industrial como científico debido a que los poros y las cavidades que tienen en su estructura permiten alojar distintos tipos de moléculas, pudiéndose utilizar en diversas estrategias de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> para reducir sus emisiones a la atmósfera.

El desarrollo del campo general de los materiales porosos está progresando a un ritmo rápido, consiguiendo una gran variedad de estudios sobre el comportamiento de los materiales micro, mero y macro porosos, siendo la función de todos ellos la captura de CO<sub>2</sub> a través de la fisisorción mediante las fuerzas débiles de van der Waals.<sup>3</sup>

Estos materiales deben de tener una serie de requisitos para poder ser eficientes, siendo los más importantes la selectividad hacia el CO<sub>2</sub> sobre otros gases (como por ejemplo N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>), tener estabilidad química y física, buena capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a altas y bajas presiones, mantener la actividad tras repetir su uso y preferiblemente ser preparado a partir de materiales baratos.

---

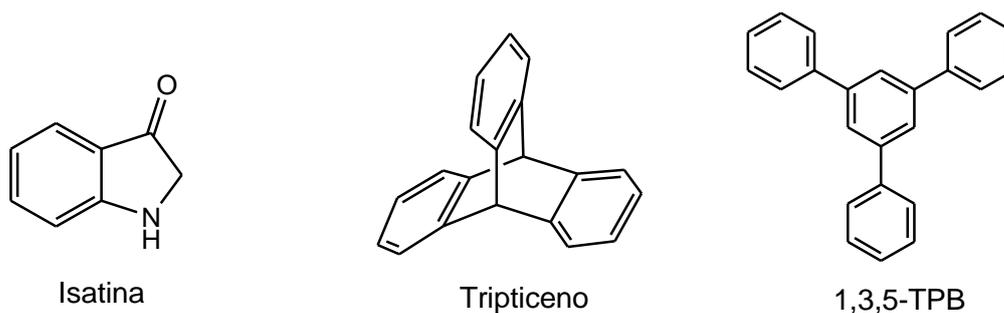
<sup>1</sup> Cao, L.; Caldeira, K. Atmospheric carbon dioxide removal: long-term consequences and commitment, *Environ. Res. Lett.* 2010, 5, 24011-24016

<sup>2</sup> P. Kaur, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, Porous organic polymers in catalysis: Opportunities and challenges, *ACS Catal.* 1 (2011) 819–835. doi:10.1021/cs200131g.

<sup>3</sup> W. Lu, Z. Wei, D. Yuan, J. Tian, S. Fordham, H.-C. Zhou, Rational Design and Synthesis of Porous Polymer Networks: Toward High Surface Area, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4589–4597. doi:10.1021/cm501922h.

Puede ser difícil de conseguir ya que las síntesis de polímeros requieren un gran número de etapas, dando lugar a un alto coste. Para ello se han llevado a cabo novedosas síntesis de POPs a partir de materiales fácilmente disponibles como por ejemplo la reacción de Friedel-Crafts catalizada por  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{AlCl}_3$ , siendo así de bajo coste.

Para llevar a cabo la síntesis se utilizan componentes rígidos que evitan que la red colapse. La rigidez y estabilidad suelen aportarla monómeros poli aromáticos unidos por otros grupos rígidos.



**Esquema 1.1** Monómeros utilizados para la síntesis de POPs.

En todos los materiales porosos se forma una red interconectada de canales necesaria para albergar moléculas de gases. La efectividad y selectividad a la hora de capturar y almacenar  $\text{CO}_2$  deriva principalmente de esa red, en la que el tamaño del poro y la superficie específica del material adquieren gran importancia.<sup>4,5</sup> En función de tamaño se pueden dividir en<sup>6</sup>:

1. Microporoso: Contribuyen a la obtención de materiales con alta superficie específica, con un diámetro de poro inferior a 2 nm.
2. Mesoporoso: Baja la selectividad del material, las superficies específicas son más pequeñas, con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm.

<sup>4</sup> I. Senkowska, S. Kaskel, Ultrahigh porosity in mesoporous MOFs: promises and limitations., Chem. Commun. (Camb). (2014) 7089–7098. doi:10.1039/c4cc00524d.

<sup>5</sup> J.R. Holst, A.I. Cooper, Ultrahigh surface area in porous solids., Adv. Mater. 22 (2010) 5212–5216. doi:10.1002/adma.201002440.

<sup>6</sup> Yuan, D.; Lu, W.; Zhao, D.; Zhou, H. C., Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. Advanced Materials 2011, 23, 3723- 3725.

3. Macroporoso: Obtiene una selectividad y superficie específica muy baja, con un diámetro de poro superior a 50 nm.

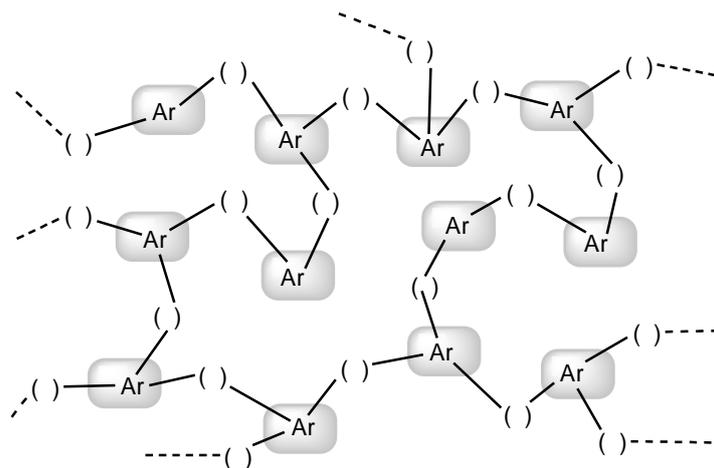
El parámetro se obtiene generalmente mediante medias de adsorción de gases <sup>7</sup>, suponiendo que la adsorción de las moléculas de gas se produce de forma homogénea en todo el material, que se supone totalmente ordenado y que no presenta ninguna imperfección. Junto al tamaño del poro, la superficie específica (relación entre el área y la masa del sólido), es el parámetro que mejor caracteriza un material poroso.

Uno de los principales métodos de aplicación de estos materiales en funciones de CCS (captura y almacenamiento de carbono) es la preparación de Membranas de Matriz Mixta (MMM), formadas a partir de una matriz polimérica en la que se dispersan como carga los materiales mencionados anteriormente. La introducción de estas cargas en la membrana pretende mejorar su permeabilidad y selectividad a los gases, que depende principalmente del empaquetamiento, la movilidad de las cadenas y el volumen libre de la estructura del polímero. La preparación de las MMM surge de la necesidad de mejorar aún más la relación permeabilidad-selectividad de las membranas simples, que en los últimos años casi había alcanzado el límite, a través de la suma de las cualidades de una matriz polimérica (bajo precio, fácil procesamiento industrial) y una carga que puede ser tanto orgánica como inorgánica (excelente estabilidad química y térmica).

Enmarcado en este planteamiento general, el trabajo de fin de grado se diseñó como una serie de ensayos sobre la preparación de polímeros lineales precursores de membranas y de redes tridimensionales entrecruzadas. Ambos casos irán precedidos de la síntesis y purificación de los monómeros requeridos.

---

<sup>7</sup> W. Lu, Z. Wei, D. Yuan, J. Tian, S. Fordham, H.-C. Zhou, Rational Design and Synthesis of Porous Polymer Networks: Toward High Surface Area, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4589–4597. doi:10.1021/cm501922h.



**Esquema 1.2** *Modelo de polimerización general.*

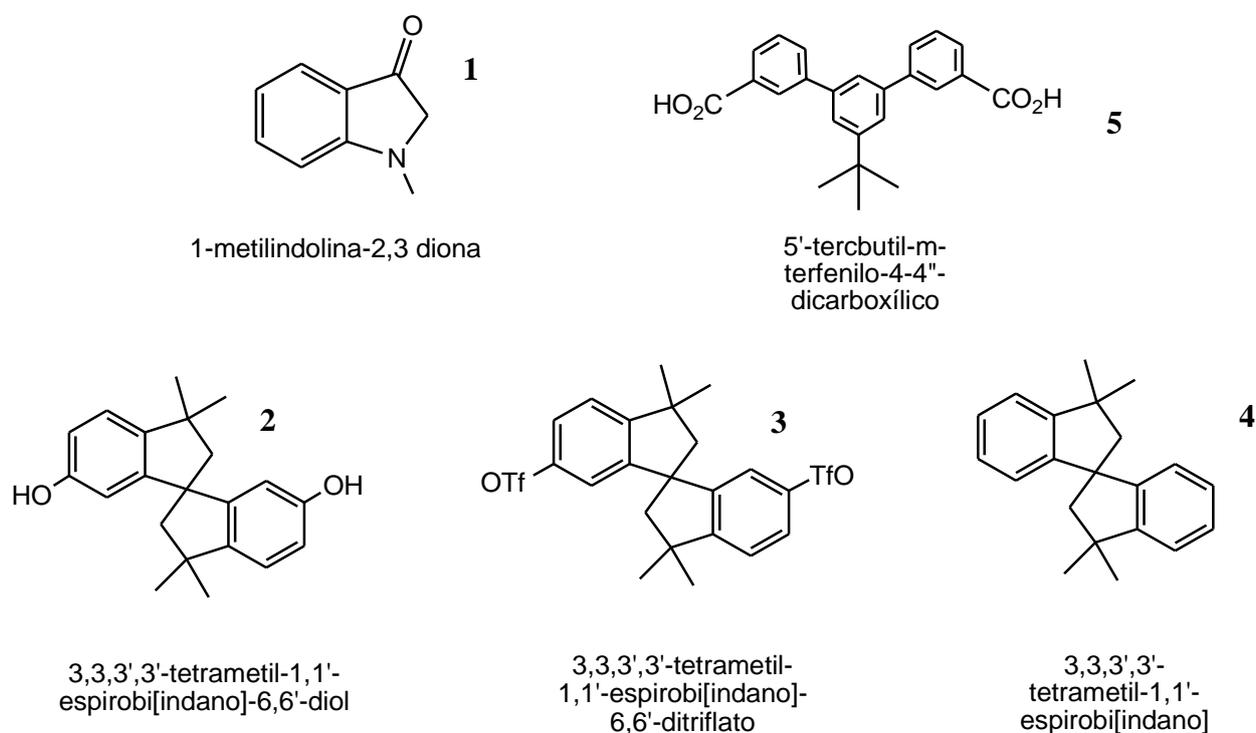
## 1.2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Como se ha indicado en la introducción, el objetivo del trabajo es la preparación de redes tridimensionales entrecruzadas y polímeros lineales capaces de servir como soportes de los mismos. Ambos, diseñados para conseguir materiales porosos con un elevado volumen libre que puedan utilizarse en aplicaciones de CCS.

También se pretende optimizar el procedimiento experimental de forma que este sea reproducible, de bajo coste y que proporcione el producto final de forma casi cuantitativa (en los POPs) o de elevado rendimiento (en los polímeros lineales). Los objetivos se pueden dividir de la siguiente forma:

- **OBJETIVO PRELIMINAR. Preparación de monómeros.**

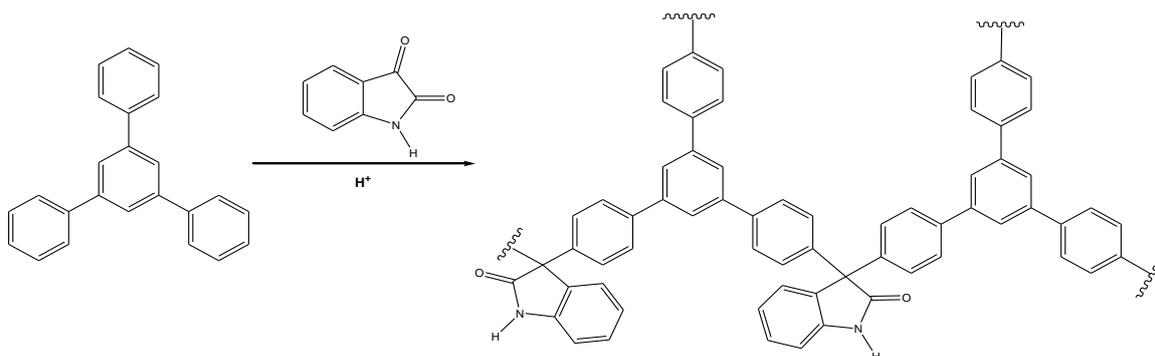
Previamente a la polimerización de los monómeros es necesario que estén disponibles en cantidades abundantes, por lo que el primer paso deberá ser la obtención de los no comerciales y la purificación de los comerciales.



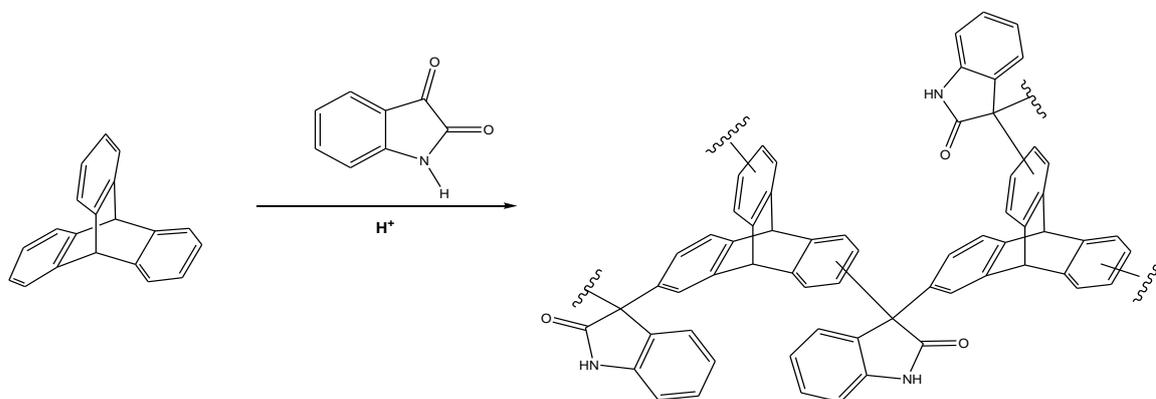
**Esquema 1.3** *Monómeros sintetizados.*

- **OBJETIVOS PARCIAL 1. Preparación de POPs.**

Las redes poliméricas se prepararán mediante reacciones de sustitución electrófila aromática SEAr, a partir de los monómeros poli aromáticos (1,3,5-TPB y tripticeno) en medio super-ácido utilizando derivados de isatina como electrófilos.



**Esquema 1.4** Polimerización 1,3,5-TPB + Isatina.

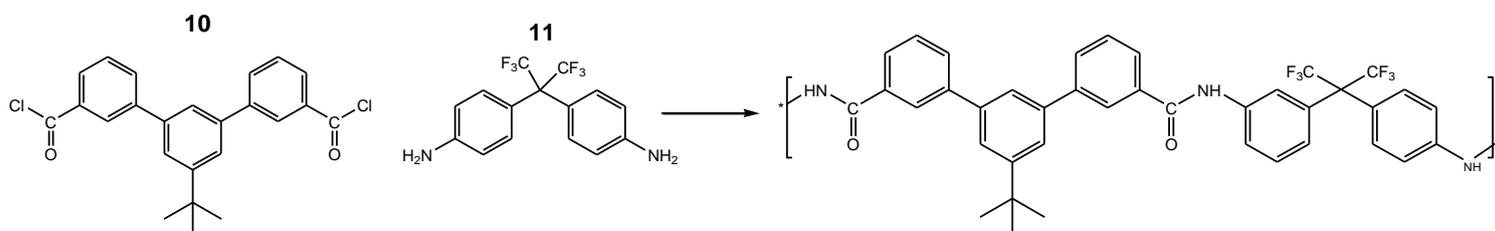


**Esquema 1.5** Polimerización Tripticeno + Isatina.

Los monómeros aromáticos nos aportan la rigidez y estabilidad necesaria, mientras que la isatina proporciona el sistema entrecruzado, en proporciones 3:2 con respecto al monómero aromático.

- **OBJETIVOS PARCIAL 2. Preparación de polímeros lineales.**

Inicialmente se diseñó una matriz o soporte de naturaleza poliamídica, obtenida según el esquema 1.6 a partir del cloruro de diácido 3'-terbutil-m-terfenilo-4,4''-dicarboxílico (tBTpCl) (**10**) y 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) dianilina (6FpDA) (**11**).



**Esquema 1.6**

## PLAN DE TRABAJO

Considerando todo lo anterior, se han propuesto las siguientes etapas en el plan de trabajo:

### 1. Síntesis de monómeros.

- Síntesis de 1-metilindolina-2,3-diona (**1**).
- Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (**2**).
- Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-ditriflato (**3**).
- Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano] (**4**).
- Síntesis de 5'-tercbutil-m-terfenilo-4,4''-dicarboxílico (**5**).

### 2. Síntesis de POPs.

Se han realizado dos series de materiales poliméricos. En la primera se ha empleado 1,3,5-TPB polimerizándolo con el monómero bifuncional de la isatina. En la segunda serie se repite el mismo procedimiento, pero utilizando en este caso tripticeno como sistema trifuncional.

Como codisolvente se utilizó en ambas síntesis metano sulfónico.

- Síntesis de 1,3,5-TPB + Isatina 6.
- Síntesis de Tripticeno + Isatina 7.

### 3. Caracterización.

Para poder caracterizar a los monómeros sintetizados, así como los materiales polímeros descritos en esta memoria, se han realizado los siguientes estudios de propiedades mediante las técnicas indicadas en la introducción. Siendo una fase preliminar en la investigación de los POPs se han utilizado solamente las técnicas más accesibles.

- Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -RMN): información estructural de los carbonos de monómeros y precursores en disolución.
- Resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  ( $^1\text{H}$ -RMN): información estructural de los protones de monómeros y precursores en disolución.
- En algunos casos se ha podido utilizar la difracción en polvo de rayos X, dándonos información sobre la cristalinidad del material, aunque la mayoría de los polímeros orgánicos son amorfos, en algunos se puede conseguir cierta regularidad.
- Análisis termogravimétrico (TGA): Se ha utilizado en los polímeros orgánicos porosos para determinar la estabilidad térmica del material, determinado la temperatura de inicio de degradación.



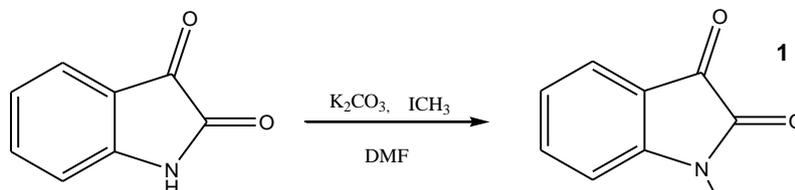
## **2. EXPERIMENTAL**



## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS

#### 2.1.a Síntesis de 1-metilindolina-2,3-diona (metilisatina).



En un matraz se prepara una mezcla de 12 g (81,56 mmol) de isatina, 13,52 g (98,7 mmol) de  $K_2CO_3$  y 5,047 ml de  $ICH_3$  en 165 ml de DMF. Se deja agitando a temperatura ambiente durante 12 horas.

Transcurrido ese tiempo se adicionan 500 ml de agua (nota 1) y se extrae por decantación con diclorometano (3x300ml). Las fases orgánicas reunidas se secan con sulfato magnésico, filtran y concentran. Aparece un residuo cristalino de color rojo (11,903 g (99,1%)) (nota 2) que se purifico por recristalización en 40 ml de cloroformo/hexano (4:1). Se obtuvieron 11,28 g (rendimiento del 94%).

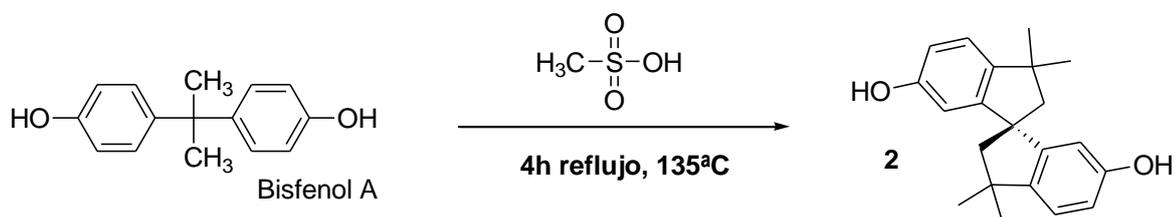
#### NOTAS:

1. La metilisatina permanece insoluble en la mezcla DMF/agua, por lo que hay que proceder a una extracción.
2. Se obtuvo con una pureza técnicamente suficiente para proceder a posteriores operaciones de síntesis. Para ser utilizado como monómero en polimerizaciones conviene proceder a una purificación posterior.

**$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_H$  (ppm) = 7,60 (d,d,d,  $J= 7,44,7,44$  Hz y 0,59, 1H) 7,58 (d,d,d,  $J= 7,68, 7,68$  y 1,33 Hz, 1H) 7,12 (d,d,d,  $J= 7,68,7,68$  y 0,81 Hz, 1H) 6,89 (d,m,  $J= 7,88,7,88$  Hz, 1H) 3,24 (s, 3H ( $CH_3$ )).**

**$^{13}C$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta_C$  (ppm) = 178,29 (C) , 153,37 (C), 146,1 (C) , 133,40 (CH), 120,52 (CH), 118,38 (CH), 112,24 (CH), 105,15 (C) , 21,26 (  $CH_3$ ).**

### 2.1.b.1 Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (SBIDO).



En un matraz de 500 ml de dos bocas, equipado de refrigerante de reflujo y de embudo de llave, se introducen 70 g (306,63 mmol) de bisfenol A y una varilla imantada (nota 1). Se inertiza mediante cuatro purgas consecutivas vacío/nitrógeno.

Mediante un embudo de goteo se añade 10 ml de ácido metanosulfónico y se calienta a 135°C durante 4 horas. A lo largo de ese periodo la disolución se va coloreando hasta llegar a un rojo-marrón.

Una vez fría, la disolución se vierte sobre una mezcla de agua/hielo en la cual va apareciendo un precipitado de color marrón rojizo (nota 2).

El precipitado se filtra, se lava con abundante agua y se deja secar. Resultan 62,42 g de un sólido color marrón rojizo que se purifica por recristalización en etanol/agua (40/60; v/v) (nota 3). El nuevo sólido fue decolorado por un tratamiento con anhídrido trifílico (nota 4) y carbonato, intentando conseguir eliminar el colorante sin verse afectado el compuesto dihidroxiespirobisindano **2**.

Se obtuvieron 54,85 g (78%) de un sólido blanco con un punto de fusión de 180,4 °C.

#### NOTAS:

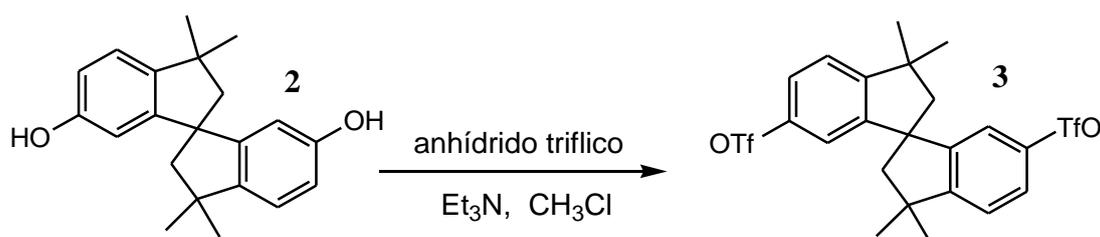
1. Cantidades superiores necesitan agitación mecánica.
2. El precipitado se deja envejecer durante toda la noche.
3. Las percolaciones en diferentes disolventes o las recristalizaciones no consiguieron eliminar la coloración.

4. Accidentalmente se observó que en la obtención de ditriflato por el método clásico en la que se implica el tratamiento del fenol correspondiente con anhídrido triflico desaparecía la coloración.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm) =** 8,93 (s, -OH, 2H); 6,96 (d, J=8,67 Hz, 2H); 6,57 (d,d, J=8,26 y 2,37 Hz, 2H); 6,07 (d, J=2,33 Hz, 2H); 2,20 (d, J=12,71 Hz, 2H); 2,01 (d, J=12,71 Hz, 2H); 1,29 (s, 6H); 1,22 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub> (ppm) =**157,12 (2C), 151,87 (2C), 142,48 (2C),122,66 (2CH), 114,77 (2CH), 110,35 (2CH), 59,80 (2C),57,34 (2CH<sub>2</sub>),42,79 (1C), 32,10 (2CH<sub>3</sub>), 30,92 (2CH<sub>3</sub>).

### 2.1.b.2 Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-ditriflato (Tf<sub>2</sub>OSBI).



En un matraz de 500 ml con agitación magnética se prepara una mezcla de 16,48 g (53,43 mmol) de SBIDO y 17,7 ml (127,1 mmol) de Et<sub>3</sub>N en 200 ml de cloroformo seco.

Se enfría la disolución en un baño de hielo/agua y se gotea lentamente 21,5 ml de TfO<sub>2</sub>. Posteriormente se retira del baño refrigerante y se deja a RT durante aproximadamente 12 horas. Finalizada la reacción (nota 1) se adicionan 150 ml de agua y pasado un tiempo se decanta y extrae con cloroformo (2x70ml). Se juntan las fases orgánicas y se hace un lavado rápido con disolución de NaOH (10%) (nota 2) y salmuera.

Después de secar y concentrar aparece un residuo oleoso color crema oscuro que solidifica. Se obtienen 29 g (95%) de un sólido con una pureza superior del 96%, suficiente para proseguir sin purificación adicional para la obtención del tetrametilspirobisindano 4.

NOTAS:

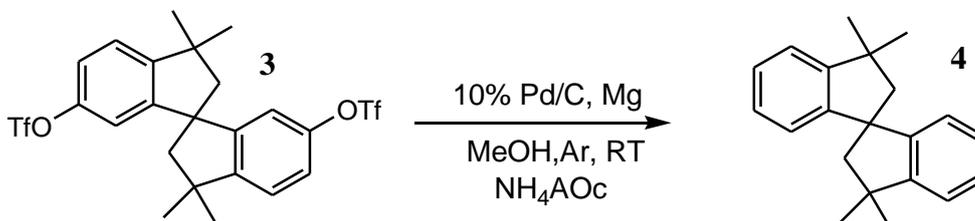
1. Monitorizado por TLC, hexano/acetona 15:1.
2. Sirve para asegurarse la eliminación de anhídrido triflico.

Una pequeña fracción fue recristalizada en hexano para su caracterización. Solido blanco con punto de fusión 87-88°C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm) =** 7,43 (d, J=8,11 Hz, 2H); 7,31(d,d, J=8,236y 2,27Hz, 2H); 6,77 (d, J=2,40 Hz, 2H); 2,37 (d, J=13,02 Hz, 2H); 2,20 (d,J=13,02 Hz, 2H); 1,37 (s, 6H); 1,29 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> (ppm) =**152,41 (2C), 151,82 (2C), 149,14 (2C),123,70 (2C), 120,60 (2CH), 120,26 (2C), 116,92 (2CH),59,05 (2CH<sub>2</sub>),57,57 (2C), 43,40 (1C), 31,45 (2CH<sub>3</sub>), 29,95 (2CH<sub>3</sub>).

### 2.1.b.3 Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano] (TMSBI).



En un matraz mezclamos 28,6 g TfO<sub>2</sub>-SBIDO, 6g de Pd/C (nota 1), 2,92 g de Mg y 7,7 g de amino acetato en metanol (150 ml).

Esta mezcla se agita a una presión normal a la temperatura de 20°C. Después se filtra, y haciéndose pruebas con metanol y hexano, se obtiene mejor resultado con hexano, dando un rendimiento del 75%.

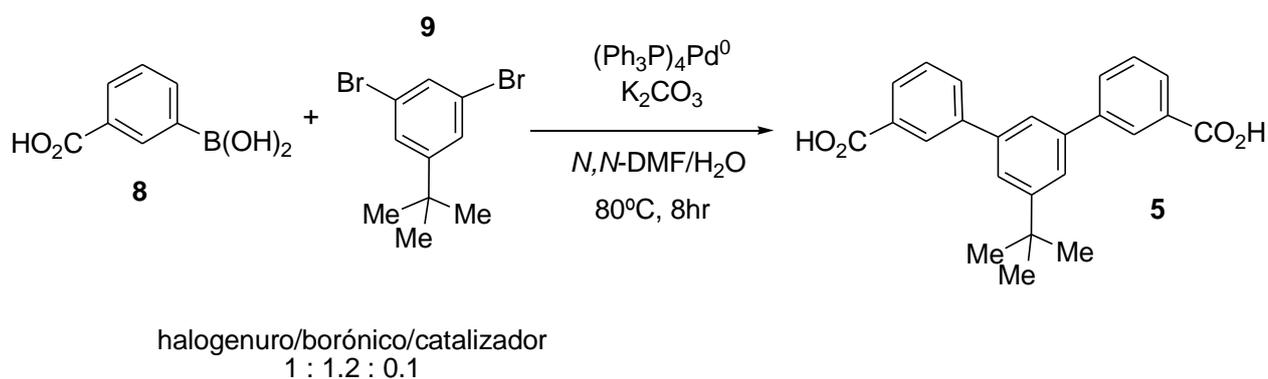
NOTAS:

1. Primero se hecha el Pd/C y luego los demás compuestos, ya que si no puede resultar inflamable.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub> (ppm) = 7,24 (d,d, J=7,89 y 1,21 Hz, 2H); 7,22 (d, J=1,15 Hz, 2H); 7,20 (d,d, J=7,67 y 1,38 Hz, 2H); 7,15 (t,d, J=7,47 y 1,48 Hz, 2H); 2,36 (d, J=14,18 Hz, 2H); 2,27 (d, J= 14,18 Hz, 2H); 1,42 (s, 6H); 1,37 (s, 6H).**

**<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub> (ppm) =152,12 (2C), 150,64 (2C), 127,07 (2CH),126,84 (2CH), 124,28 (2CH), 121,72 (2CH), 59,37 (2CH<sub>2</sub>),57,68 (2C),43,46, 31,70(2CH<sub>3</sub>), 30,20 (2CH<sub>3</sub>).**

### 2.1.c. Síntesis de 5'-tercbutil-m-terfenilo-4,4''-dicarboxílico.



*(Esta reacción se ha hecho por duplicado, por lo tanto, se tienen dos matraces con las cantidades especificadas.)*

En un matraz de fondo redondo de 500 ml se añaden 3,63 g (12,46 mmol) de 1,3-dibromo-5-tercbutilbenceno (**9**), 5,5 g (33,17 mmol) de ácido-3-carboxilfenilboranico (**8**), 1,362 g (1,181 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y por último 360 ml de N-N-DMF (nota 1). Una vez que la disolución se ha desoxigenado mediante purgas de nitrógeno y vacío, se añaden 80 ml de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,2M) (nota 1) y se repite el proceso de desoxigenación.

La reacción se deja durante 8 horas a 85°C con agitación magnética, observándose en este tiempo la aparición de un precipitado con tono grisáceo (nota 2). Seguidamente, y una vez frío el matraz, se vierte sobre una mezcla de hielo/agua, y se acidifica con HCl hasta Ph= 1 (nota 3). Aparece un precipitado y se añade agua hasta conseguir un volumen de 1500 ml. La mezcla se deja envejecer en la nevera durante toda la noche.

A la mañana siguiente se filtra el sólido en Bushner y se disuelve en un vaso con 50 ml de NaOH (2M), volviéndose a filtrar. La mezcla se neutraliza con HCl y se repite la acción de filtrar mediante lavados con agua.

Antes de estar completamente seco se vierte en un vaso y se lava con acetona (nota 4). Una vez filtrado y seco proporciona 3,72 g, (80%).

#### NOTAS:

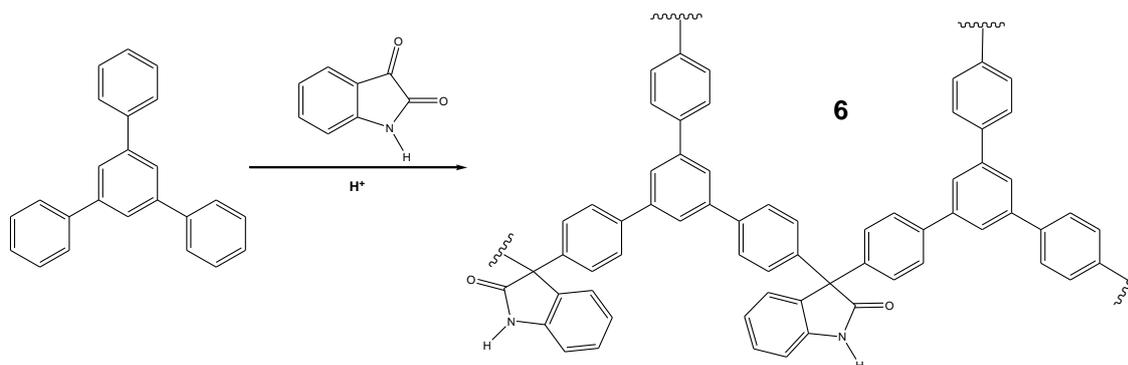
1. La DMF y la disolución de  $K_2CO_3$  son desoxigenadas previamente mediante purgas alternativas de nitrógeno y vacío.
2. Ese color es debido a la degradación del Pd.
3. Hay que tener cuidado ya que genera bastante efervescencia.
4. La mezcla acetato/agua es 1:1.

$^1H$ -NMR (500 MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta_H$  (ppm) = 12,96 (s, -OH, 2H); 8,03 (d, J=8,62 Hz, 4H); 7,88 (d, J=7,90 Hz, 4H); 7,80 (s, 1H); 7,72 (s, 2H); 1,37 (s, 9H).

$^{13}C$ -NMR (500 MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta_C$  (ppm) = 167,54 (2C), 152,43 (1C), 144,72 (2C), 139,89 (2C), 130,33 (4CH), 127,60 (4CH), 124,53 (2CH), 153,59 (1CH), 35,25 (1C), 31,55 (3CH $_3$ ).

## 2.2 SÍNTESIS DE POLIMEROS ORGANICOS POROSOS (POPs)

### 2.2.a. Síntesis de POP 1 (Escalado 1,3,5-TPB con Isatina)



En un matraz Schlenk de dos bocas de 500 ml, equipado con agitación mecánica y refrigerante, se coloca una mezcla de 15,58 g (50,9 mmol) de 1,3,5-TPB y 11 g (748 mmol) de isatina. La mezcla se homogeniza bajo atmósfera de nitrógeno durante unos minutos y seguidamente se adicionan 55 ml de  $CHCl_3$ , el cual será nuestro disolvente.

Refrigerado en un baño de hielo/sal (-10°C aproximadamente) se adicionan goteando lentamente (80 minutos) 110 ml de TFMSA mediante un embudo de adición (nota 1). La reacción se mantiene agitando durante 4 días a aproximadamente 60°C (nota 2).

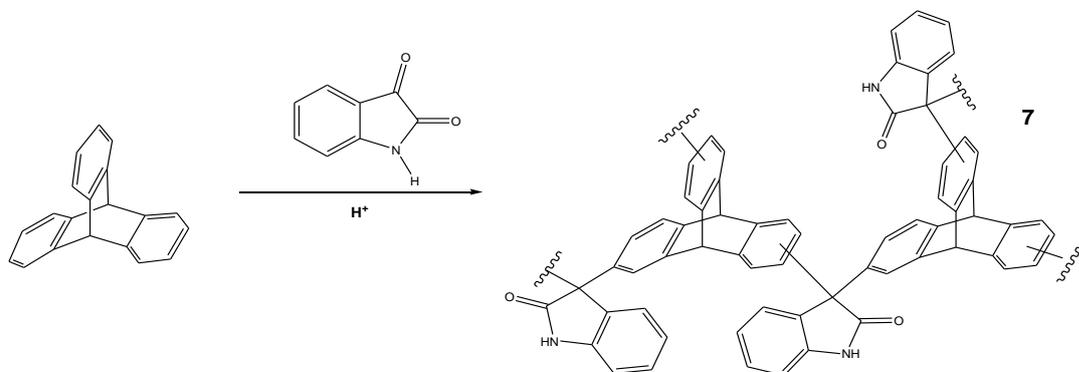
Transcurrido ese tiempo y en baño de hielo se adicionan 200 ml de agua. Aparece un sólido verde disgregado el cual se filtra en Buchner y se lava repetidamente con agua (nota 3).

Después de un posterior lavado con agitación durante dos horas en un vaso de precipitados con 300 ml de agua caliente y filtrar el sólido, se suspende en la mínima cantidad de agua y se tritura en el Ultra Turrax durante aproximadamente una hora. El polvo resultante se somete a sucesivos lavados con agua caliente (3x200ml) (nota 4) y acetona caliente (3x200 ml) (nota 5). Se seca a vacío con calefacción (1 mmHg, 100°C → 180°C) durante ocho horas. Resulta 23,17 g, rendimiento del 97%, de un sólido ocre pálido (nota 6).

#### NOTAS:

1. A medida que se adiciona el catalizador va adquiriendo la reacción un color cada vez más oscuro, pasa de un tono anaranjado a rojo, finalizando en negro.
2. Según progresa la reacción va apareciendo un sólido que en ocasiones dificulta la agitación mecánica.
3. Los lavados con agua son para eliminar la acidez superficial del sólido.
4. Son lavados destinados a eliminar la acidez ocluida en el sólido.
5. Son lavados destinados a eliminar fracciones de bajo peso molecular.
6. Cuando se destina a la preparación de membranas mixtas (MMMs) el sólido es previamente tamizado o triturado en molino de bolas.

## 2.2.b. Síntesis de POP 2 (Escalado Triptíceno con Isatina)



En un matraz Schlenk de 3 bocas de 500 ml, equipado con agitación mecánica y equipo de purga de nitrógeno por barrido, se añaden 9 g (0,0612 mol) de isatina y 10,583 g (0,04078 mol) de triptíceno (ambos secados a 80 °C y 1 mmHg). La mezcla se homogeniza bajo atmósfera de nitrógeno durante unos minutos y seguidamente se adicionan 45 ml de CHCl<sub>3</sub>.

Refrigerado en un baño de hielo/sal (-10°C aproximadamente) se gotean lentamente 90 ml de ácido TFMSA (nota 1) mediante un embudo de presión compensado. Tras la adición, se deja evolucionar la mezcla de reacción durante 50 minutos a temperatura ambiente y después a 60°C durante 4 días.

Transcurrido ese tiempo y en baño de hielo se adicionan 200 ml de agua. Aparece un sólido color salmón, el cual se filtra en Buchner y se lava repetidamente con agua (nota 2). Después de un posterior lavado con agitación durante dos horas en un vaso de precipitados con 300 ml de agua caliente y filtrar el sólido, se suspende en la mínima cantidad de agua y se tritura en el Ultra Turrax durante aproximadamente una hora. El polvo resultante se somete a sucesivos lavados con agua caliente (3x200ml) (nota 3) y acetona caliente (3x200 ml) (nota 4). Se seca a vacío con calefacción (1 mmHg, 100°C → 180°C) durante ocho horas. Resulta 18,11 g, rendimiento del 98%, de un sólido ocre pálido (nota 5).

### NOTAS:

1. Con la adición de dicho ácido vemos un cambio de coloración en la disolución pasando de rojo anaranjado a negro y la primera aparición de un sólido.

2. Los lavados con agua son para eliminar la acidez superficial del sólido.
3. Son lavados destinados a eliminar la acidez ocluida en el sólido.
4. Son lavados destinados a eliminar fracciones de bajo peso molecular.
5. Cuando se destina a la preparación de membranas mixtas (MMMs) el sólido es previamente tamizado o triturado en molino de bolas.



### **3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

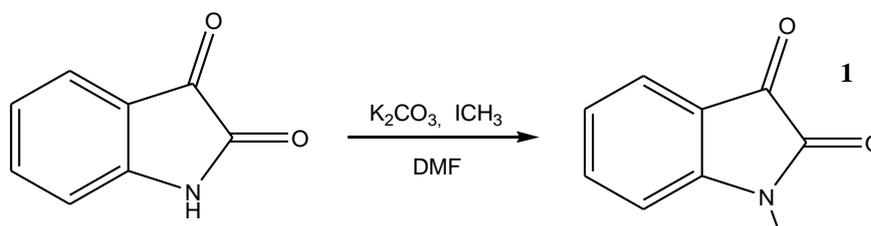
En este apartado se ha descrito la síntesis de cada monómero de manera independiente, incluyendo en cada uno de ellos una breve introducción del procedimiento, seguido de observaciones experimentales.

La exposición se ajusta a las etapas previstas en el plan de trabajo. En primer lugar, se detallan los procedimientos de la síntesis de monómeros o de sus precursores (apartado 3.1.) y en segundo lugar se abordan los polímeros orgánicos (apartado 3.2).

#### 3.1 SÍNTESIS DE MONÓMEROS.

##### 3.1.a Síntesis de 1-metilindolina-2,3-diona.

La 1-metilindolina-2,3-diona fue preparada por el procedimiento descrito por Amrita A. Nagle, Shridhivya y colaboradores<sup>8</sup> a partir de isatina (comercial) y yoduro de metilo en presencia de una base débil ( $K_2CO_3$ ) (esquema 3.1). El protocolo, aparentemente simple, fácil de reproducir y elevado rendimiento, encierra alguna particularidad:



**Esquema 3.1**

Llama la atención que, una vez finalizada la reacción, habiendo obtenido un rendimiento químico superior al 95% y usando N,N dimetil formamida como disolvente, no se fuerce la precipitación del producto final por simple dilución en agua, mucho más rápido, económico y verde. El protocolo, sin especificar el motivo, aplica un procedimiento estándar de extracción con diclorometano/agua.

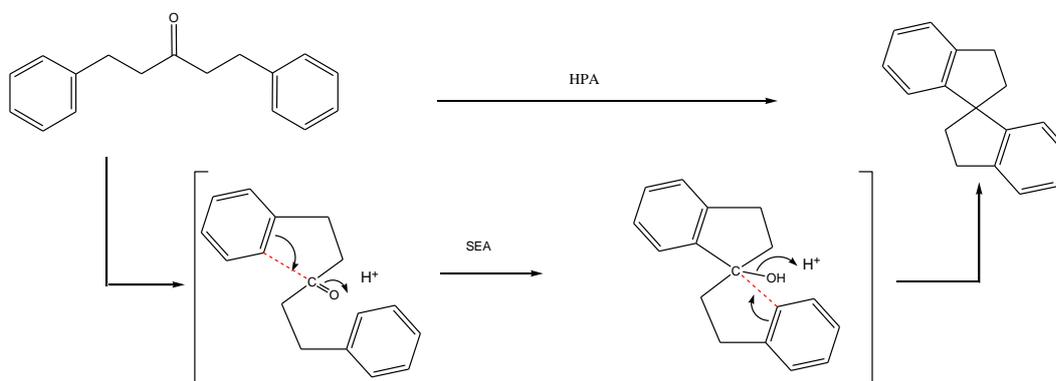
<sup>8</sup> Amrita A. Nagle, Shridhivya A. Reddy, Helene Bertrand, Hisashi Tajima, TruongMinh Dang, Siew-Cheng Wong, John D. Hayes, Geoffrey Wells, and Eng-Hui Chew. 3-(2-Oxoethylidene)indolin-2-one Derivatives Activate Nrf2 and Inhibit NF- $\kappa$ B: Potential Candidates for Chemoprevention.

Ensayada la opción de dilución en agua resultó que la metilisatina fue soluble en la mezcla DMF/H<sub>2</sub>O. Por lo tanto, era ineludible seguir el protocolo de extracción.

Como inconveniente se puede decir que en el disolvente de recristalización la isatina (compuesto de partida) es de muy baja solubilidad<sup>9</sup>, por ello es imprescindible conseguir un elevado rendimiento químico si no se desea la coprecipitación y la necesidad de reiteradas recristalizaciones. En ese caso no es aconsejable purificar, si no volverla a tratar el concentrado de reacción con CH<sub>3</sub>I/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### 3.1.b.1 Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (SBIDO).

Las síntesis directas de espirobisindanos (hidrocarburos) se pueden encontrar descritas por *Kun Lan, Zixin Shan and Shao Fan* en 2006 a partir de una cetona simétrica, en un medio heteropoliácido (HPA).<sup>10</sup>



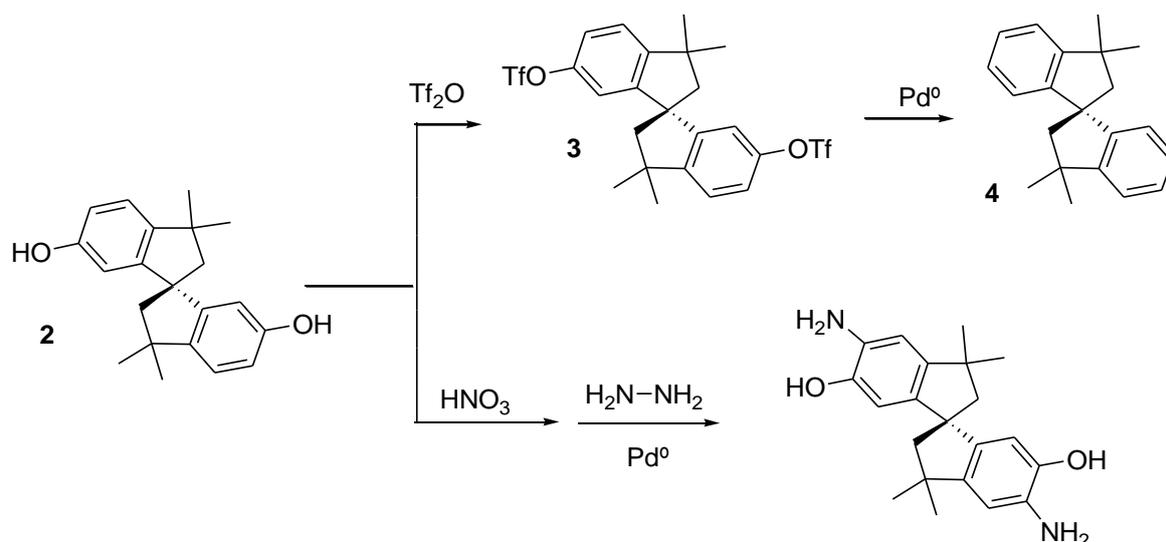
Esquema 3.2

Este procedimiento se basa en la transformación de 1,5-difenil-3-pentatona mediante dos sustituciones electrófilas aromáticas consecutivas, catalizadas por ácido, para obtener nuestro producto final (esquema 3.2).

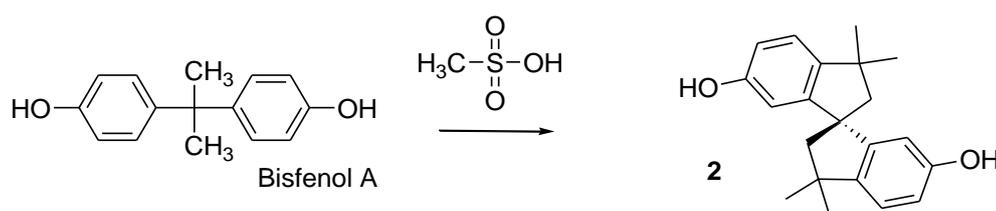
<sup>9</sup> Gupta, N.; Tak, R.; Nazish, M.; Jakhar, A.; Khan, N-H.; Kureshy, R-I. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 1384.

<sup>10</sup> K. Lan, Z. Shan, S. Fan, *Tetrahedron Letters*, **2006** (47) 4343-4345.

Aunque la síntesis parece la más sencilla, por razones estratégicas se decidió sintetizar el dihidroxi-espirobisindano **2**, y a partir de él obtener tanto el hidrocarburo **4** como otro tipo de espirobisindanos funcionalizados, ampliando así el campo de síntesis (esquema 3.3).<sup>11,12</sup>



**Esquema 3.3**



**Esquema 3.4**

<sup>11</sup> V. Molteni, D. Rhodes, K. Rubins, M. Hansen, F. D. Bushman, J. S. Siegel, *J. Med. Chem.*, **2000**, 47, 2031 – 2039.

<sup>12</sup> M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J.C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N.B. McKeown, *Science*, **2013**, 339.

La obtención del dihidroxi-espirobisindano **2** se basa en la degradación y reorganización del bisfenol A en metanosulfónico siguiendo el procedimiento descrito por Xiahua Ma y colaboradores<sup>13</sup> (esquema 3.4). El único problema importante que encontramos en el protocolo fue en la etapa de purificación.

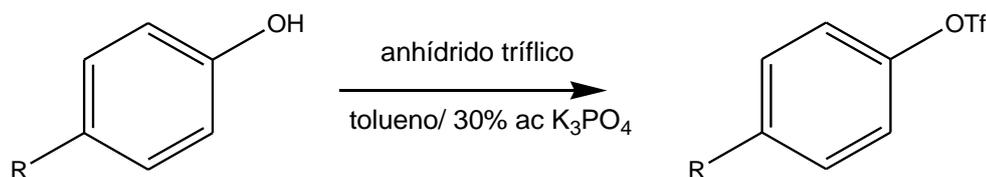
El producto bruto de una pureza superior al 85%, estaba coloreado por un contaminante que no conseguimos eliminar por recristalización (tal como hacen los autores) o percolación.

Tras sucesivas recristalizaciones en etanol/agua (40/60) se consiguió un producto de pureza técnica suficiente para la siguiente etapa, alcanzando un rendimiento del 58%.

Accidentalmente se observó que en la síntesis del triflato (apartado siguiente) se podría conseguir la decoloración por un tratamiento con anhídrido triflico y carbonato sin verse afectado el compuesto dihidroxiespirobisindano. Esta alternativa no se ensayó a escalas superiores a un gramo.

### 3.1.b.2 Síntesis de 3,3,3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-ditriflato (Tf<sub>2</sub>OSBI).

Inicialmente utilizamos el método descrito *Doug E. Frantz, y colaboradores*<sup>14</sup> en el cual se describe la síntesis práctica y eficiente de los triflatos de arilo en condiciones acuosas básicas bifásicas. Es un procedimiento verde en el que se emplea agua en vez de disolventes halogenados y aminas (esquema 3.5).

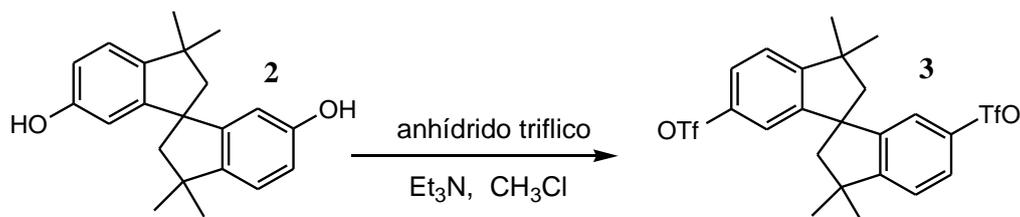


**Esquema 3.5**

<sup>13</sup> X. Ma, R. Swaidan, Y. Belmabkhout, Y. Zhu, E. Litwiller, M. Jouiad, I. Pinnau, Y. Han, *Macromolecules*, **2012**, 45, 3841-3849

<sup>14</sup> Doug E. Frantz, \* Damian G. Weaver, James P. Carey, Michael H. Kress, and Ulf H. Dolling, , *organic letters*, 2002, 26 4717-4718.

Al aplicar el procedimiento a nuestro objetivo fracasamos en el intento. Interpretamos que fue debido a la insolubilidad del dihidroxiespirobisindano **2** en la mezcla agua/tolueno. Como alternativa se recurrió a la forma clásica que implica el tratamiento del fenol correspondiente con anhídrido trifílico, una base amínica y disolventes halogenados (esquema 3.6).



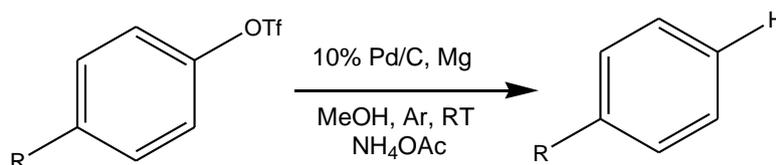
**Esquema 3.6**

Se extrapolo la información proporcionada por una patente <sup>15</sup> sobre la preparación de tetratrilato de espirobisindano. Sobre una disolución del hidroxiespirobisindano **2** en diclorometano/trietilamina se goteó lentamente el anhídrido trifílico. Finalizada la reacción (aproximadamente 12 horas), se siguieron los procedimientos estándares de extracción, secado y destilación de disolvente, obteniéndose un concentrado de reacción de elevado rendimiento (95%) y de una pureza técnica suficiente para proseguir con las siguientes etapas. Una pequeña fracción fue purificada por recristalización en hexano para su caracterización.

<sup>15</sup> MA, Xiaohua (26 May 2017) *Dianhydrides, polyimides derived from biscatechol, methods of making, and methods of use*, WO 2017/085601 A1.

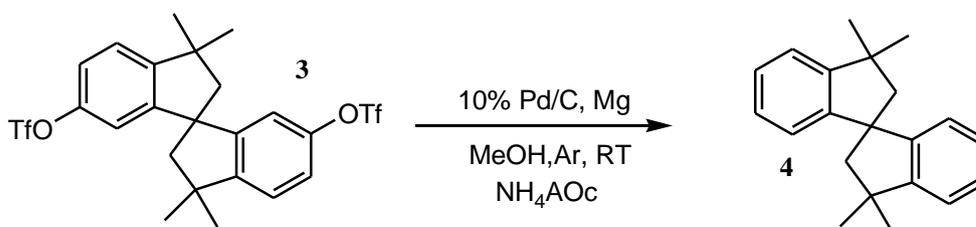
### 3.1. b.3 Síntesis de 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano] (TMSBI).

El procedimiento utilizado fue el descrito por *Hironao Sajiki, Akinori Mori, Tomoteru Mizusaki, Takashi Ikawa, Tomohiro Maegawa, and Kosaku Hirota*.<sup>16</sup> Se basa en un método de reducción de triflatos de arilo en Mg/MeOH catalizada por Pd/C, siendo el uso del disolvente MeOH esencial para el progreso de la reacción. (esquema 3.7).



**Esquema 3.7**

Al margen de las precauciones que se deben adoptar en el manejo de Pd/C, el procedimiento descrito por los autores es simple. La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente hasta su finalización (monitorizada por TLC). El Pd/C y otros componentes inorgánicos se eliminan por filtración y el filtrado se extrae, obteniendo el producto final **4** (esquema 3.8).



**Esquema 3.8**

<sup>16</sup> Hironao Sajiki,\* Akinori Mori, Tomoteru Mizusaki, Takashi Ikawa, Tomohiro Maegawa, and Kosaku Hirota, Pd/C-Catalyzed Deoxygenation of Phenol Derivatives Using Mg Metal and MeOH in the Presence of NH<sub>4</sub>OAc, *organic letters*, 2006, 8, 987-990.

A pesar de la aparente simplicidad del protocolo, la baja solubilidad del hidrocarburo **4** en metanol, ha representado alguna dificultad:

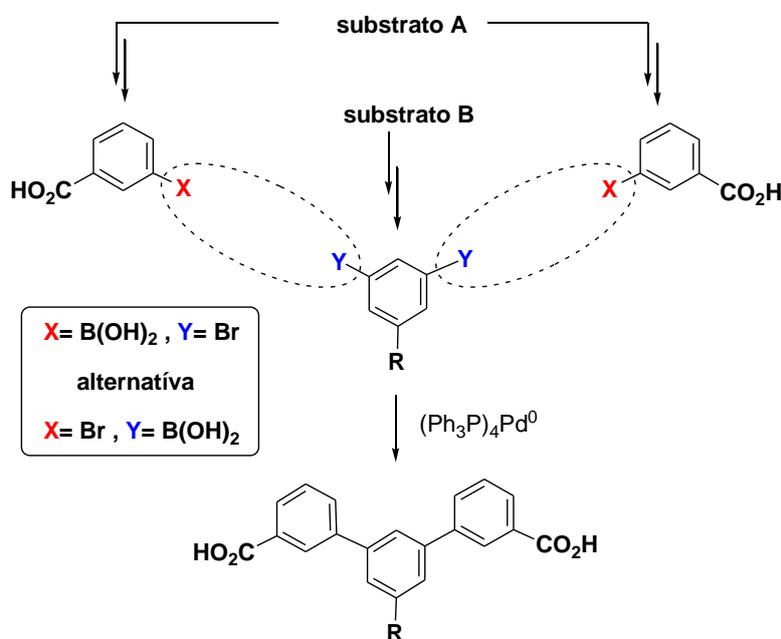
- Aparentemente el precipitado del producto de reacción encapsula el catalizador dificultando la evolución del proceso.
- La eliminación del Pd/C por filtración requiere reiterados lavados de la mezcla sólida para asegurar la total disolución del hidrocarburo **4** (la suspensión de Pd/C dificulta su estimación). El mayor volumen de disolvente, como problema añadido, facilita el paso del Pd/C a través de los filtros y complica su completa eliminación.

A pesar de estos inconvenientes logramos un rendimiento del 75%.

Aunque los autores recomiendan el metanol como disolvente idóneo para el proceso catalítico, nosotros sugerimos que en posteriores síntesis se pruebe el etanol o la mezcla metanol/etanol como disolvente.

### 3.1.c Síntesis del ácido 5'-tercbutil-m-terfenilo-4,4''-dicarboxílico.

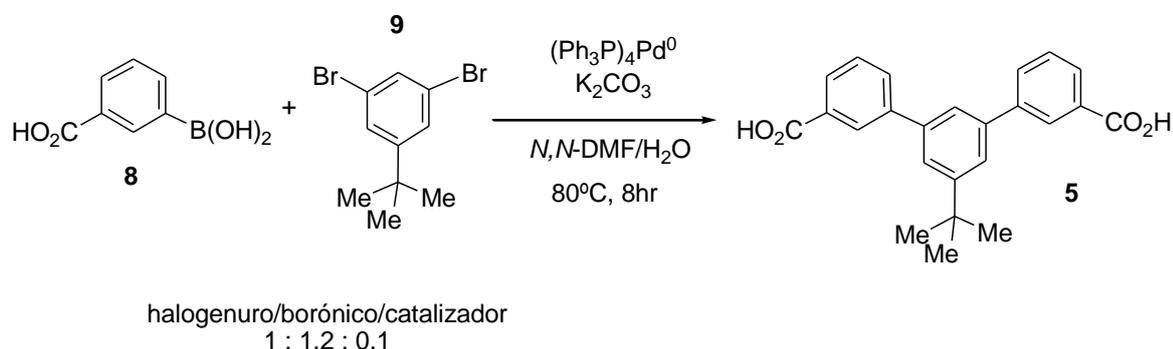
La característica estructural del terfenilo buscado permite aplicar un diseño de síntesis convergente simétrica, en la que el acoplamiento de Suzuki-Miyaura es la etapa clave del proceso (esquema 3.9).



Esquema 3.9

Entre las dos alternativas del esquema 3.9 (ambas factibles) se eligió aquella en la que el derivado de ácido benzoico portaba a su vez el grupo borónico. El motivo es doble:

- De los dos reactivos que se precisan, el 1-terbutil-3,5-dibromobenceno (**9**) es comercial y el ácido 3-carboxi-fenilborónico (**8**) se preparó por saponificación de su éster metílico (también comercial).
- En segundo lugar, la información bibliográfica sobre la síntesis de terfenilos por acoplamiento de Suzuki-Miyaura era más próxima a este diseño.<sup>17,18,19</sup>



### Esquema 3.10

Siguiendo las mismas condiciones descritas por *E.J.F. Klotz, T.D.W. Claridge y H.L. Anderson*<sup>20</sup> la mezcla de reactivos y catalizador de paladio en N,N-dimetilformamida/agua se calienta se calienta a 80°C durante 8 horas. Después de acidificar y provocar la precipitación del diácido por dilución en agua, este se separa por simple filtración.

<sup>17</sup> J.D.Daniel Rehm, B. Ziemer, G. Szeimies. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2079-2085.

<sup>18</sup> Z. Bo and A. D. Schlüter. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5327-5332.

<sup>19</sup> J. Graff, T. Debende, J. Praz, L. Guénée and A. Alexakis. *Organic Letters.* **2013**, 15 (16), 4270-4273.

<sup>20</sup> E. J. F. Klotz, T. D. W. Claridge, and H. L. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 15374-15375.

No debemos pasar por alto una serie de detalles e inconvenientes que aparecen a lo largo del experimento.

Normalmente en la reacción de Suzuki Miyaura acaba apareciendo un precipitado negro como consecuencia de la degradación parcial del complejo de tetrakis(trifenilfosfina)-paladio(0), por ello, frecuentemente se fracciona la adición del catalizador en dos o tres porciones. Nosotros observamos que la degradación se aceleraba cada vez que se destapaba el reactor para añadir el sólido y se minimizaba utilizando disolventes desoxigenados, atmosfera rigurosamente inerte y una adición única de reactivos.

La aparición del precipitado negro no implica necesariamente una disminución de la eficacia química, pero si puede complicar las operaciones de aislamiento y purificación.

Por todo ello se elaboraron una serie de etapas de aislamiento y purificación sencillas y eficaces.

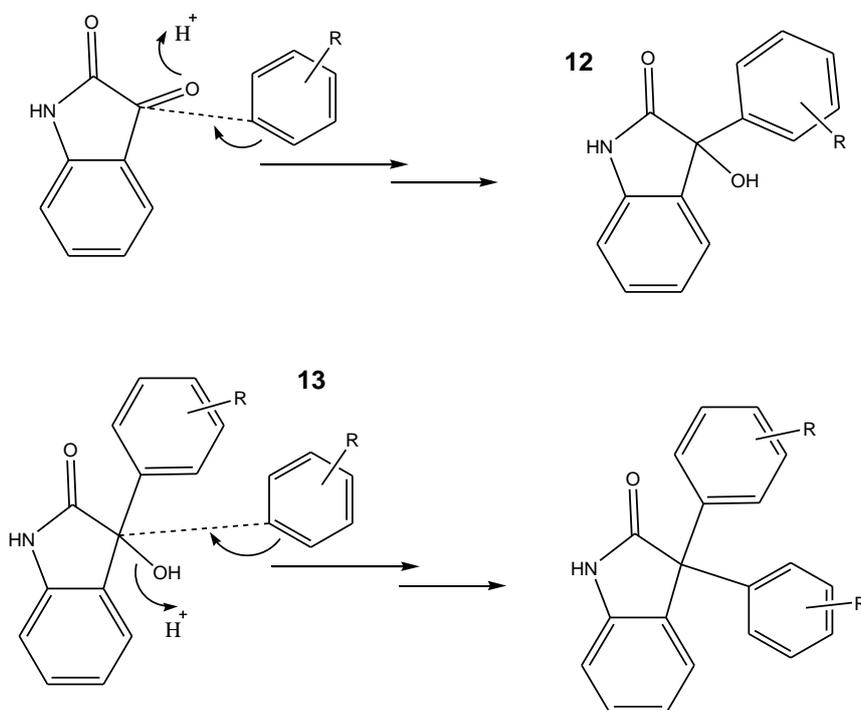
- 1) Neutralizar la disolución final de reacción con HCl y diluir con agua para disminuir la proporción de NN-DMF frente al agua. Asegurando la precipitación de los ácidos orgánicos en el medio acuoso.
- 2) Filtrar el precipitado y lavarlo con agua. Para eliminar restos de NN-DMF, acidez y sales inorgánicas.
- 3) Disolución de los ácidos en NaOH/H<sub>2</sub>O (10%). El producto de degradación del catalizador (negro) y el posible óxido de trifenilfosfina formado permanecen insolubles.
- 4) Filtración para eliminar componentes insolubles. Para eliminar el producto de degradación del catalizador (negro) y el posible óxido de trifenilfosfina.
- 5) Reprecipitación del ácido por neutralización hasta Ph $\approx$ 1, filtración y lavado con agua.
- 6) Secado y lavado con acetona.

En todas las síntesis realizadas a escala de 5,5 gr de 1-terbutil-3,5-dibromobenceno se ha alcanzado un rendimiento del 80 %.

## 3.2 SÍNTESIS DE POLÍMEROS ORGÁNICOS POROSOS (POPs)

Como se indicó en la introducción, la polimerización tiene lugar por reacciones de sustitución electrófila a partir de monómeros poliaromáticos y cetonas activadas. Las condiciones super ácidas, gracias al uso de ácido trifílico, en las que se han desarrollado las polimerizaciones activan enormemente la electrofilia de la isatina por protonación del oxígeno carbonílico, desencadenando la reacción de SEAr. La subsiguiente protonación del alcohol terciario intermedio **12** facilita una segunda SEAr hacia el eslabón **13**. (esquema 3.11).

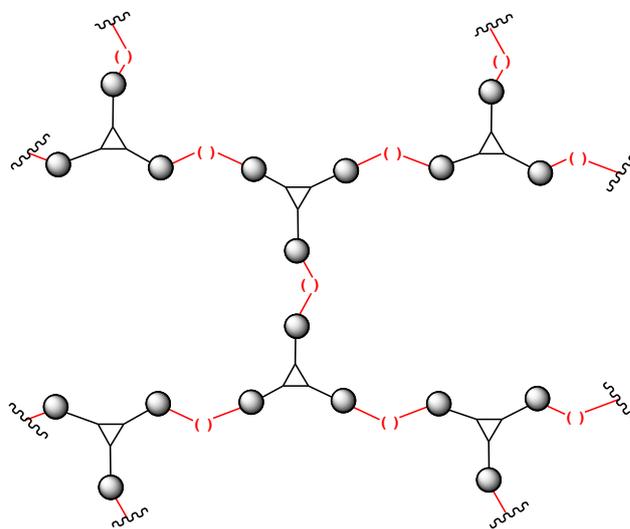
La repetición del proceso con más moléculas de isatina y monómero aromático trifuncional, en la que los entrecruzamientos y alargamientos de la cadena se producirán simultáneamente, conduce a la formación de las redes de polímeros orgánicos porosos (POPs)<sup>21, 22</sup> (esquema 3.12).



**Esquema 3.11**

<sup>21</sup> P. Kaur, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, Porous organic polymers in catalysis: Opportunities and challenges, ACS Catal. 1 (2011) 819–835. doi:10.1021/cs200131g.

<sup>22</sup> R. Dawson, A.I. Cooper, D.J. Adams, Chemical functionalization strategies for carbon dioxide capture in micro



**Esquema 3.12** Modelo de polimerización general

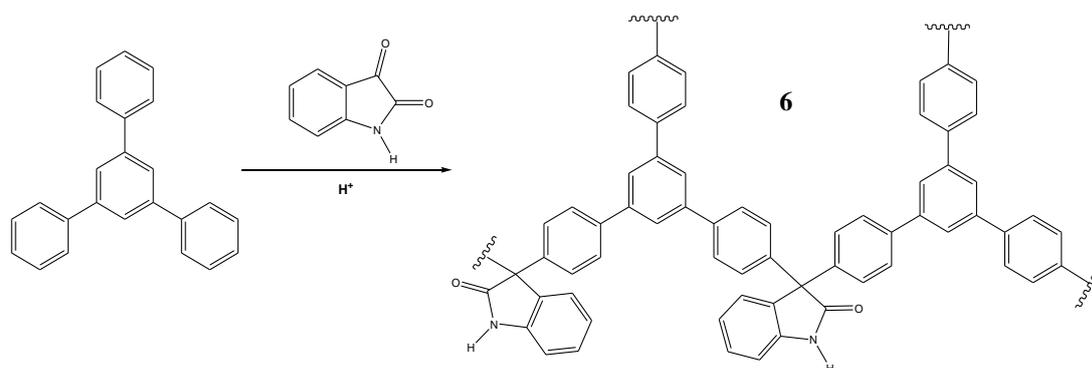
Todos los experimentos condujeron a unos resultados prácticamente cuantitativos (> 90%).

### 3.2 a Síntesis de POP 1 (Escalado 1,3,5-TPB con Isatina).

Se ha utilizado la síntesis propuesta por *Lopez-Iglesias, F. Suárez-García y colaboradores*.<sup>23</sup> El procedimiento se puede llevar a cabo con una alta conversión, siendo factible obtener polímeros de alta viscosidad y excelentes propiedades mecánicas, mucho mejores que las alcanzadas por otras polimerizaciones técnicas que llevaron a las mismas estructuras macromoleculares. Es posible ampliar esta metodología para producir grandes cantidades de materiales.

Como inconveniente de este método podemos decir que es difícil conseguir eliminar todo el ácido tríflico, por lo tanto, hay que hacer sucesivas filtraciones y secados. Se puede monitorizar a través de la termogravimetría observando la desaparición de la pérdida de masa mediante el ácido tríflico.

<sup>23</sup> B. Lopez-Iglesias, F. Suárez-García, C. Aguilar-Lugo, A. González Ortega, J.M. Martínez-Illarduya, J.G. De La Campa, Á.E. Lozano, C. Álvarez, New Porous Polymer Networks for Carbon Capture Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces. (n.d.) 1–12. Aceptado con revisiones menores

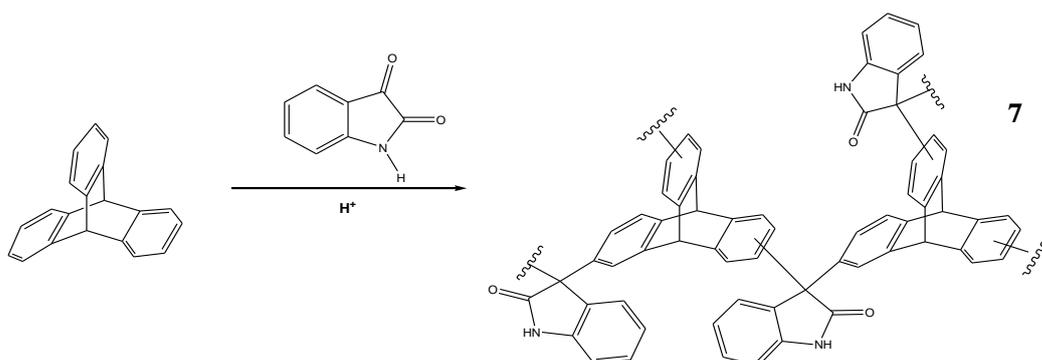


**Esquema 3.13** Polimerización 1,3,5-TPB con Isatina

### 3.2 b Síntesis de POP 2 (Escalado Trypticeno con Isatina).

Sigue la misma síntesis que el procedimiento anterior<sup>23</sup> cambiando solamente el monómero aromático, siendo esta vez tripticeno. Se obtiene el polímero orgánico poroso **7** que puede ser destinado a la preparación de membranas mixtas (MMMs) cuando al sólido previamente se le tamiza o tritura.

Se vuelve a encontrar la dificultad de conseguir eliminar todo el ácido triflico del polímero, necesitándose sucesivos lavados para eliminar la acidez superficial y ocluida del sólido.



**Esquema 3.14** Polimerización Trypticeno con Isatina.



## **4. CONCLUSIONES**



## 4. CONCLUSIÓN

A la vista de todo lo expuesto en este trabajo podemos concluir que se han sintetizado una serie de monómeros con excelentes rendimientos. Así mismo, se ha puesto a punto una técnica para preparar polímeros orgánicos porosos partiendo de los monómeros aromáticos trifuncionales anteriores e isatina en condiciones fuertemente ácidas.

No obstante, revisadas y comprobadas experimentalmente las síntesis de los compuestos anteriores, conviene precisar las siguientes matizaciones:

- La purificación del 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (**2**) por simple recristalización en etanol, como describen las citas bibliográficas a partir del concentrado de reacción, no es un método aconsejable. Puede combinarse con una decoloración con anhídrido tríflico/ $K_2CO_3$ .
- Los *protocolos verdes*, para la síntesis de triflatos a partir de fenoles en medio acuoso no se han podido aplicar en el 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-ditriflato (**3**) por insolubilidad del compuesto de partida. Ha sido necesario recurrir al método clásico con anhídrido tríflico/trietilamina/diclorometano.
- La reacción de Suzuki-Miyaura, utilizando catalizadores de  $(PPH_3)_4Pd^0$  en N,N-DMF, se ha mostrado como un procedimiento químico eficaz en la creación de sistema terfenílicos funcionalizados.
- La preparación de los polímeros orgánicos porosos **6** y **7** ha dado buenos resultados, pero por causas ajenas al diseño inicial no se ha podido medir ni observar sus propiedades.

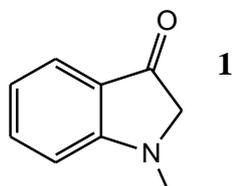


## **5. ANEXO**

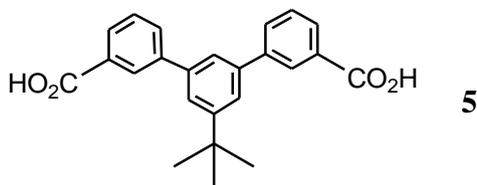


## 5. ANEXO. MATERIAL SUPLEMENTARIO DE CARACTERIZACIÓN.

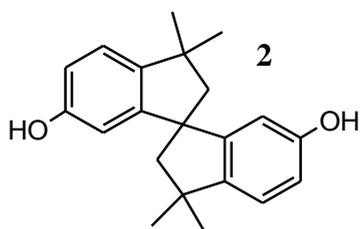
Se incluyen los espectros de los productos finales ordenados por su numeración correlativa.



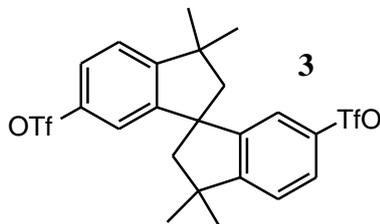
1-metilindolina-2,3 diona



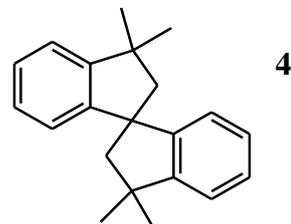
5'-tercbutil-m-terfenilo-4-4''-dicarboxílico



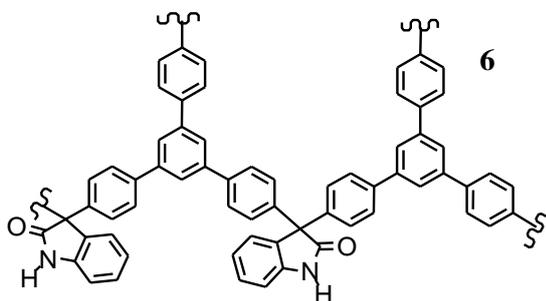
3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol



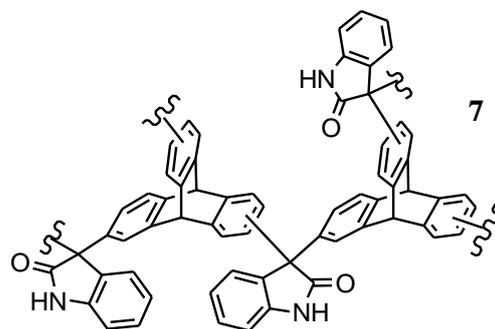
3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-ditriflato



3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]



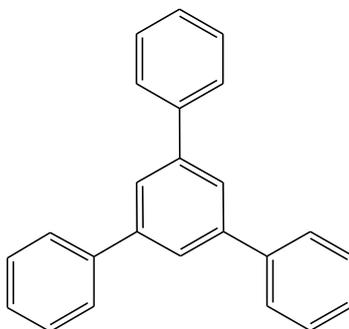
1,3,5-TPB + Isatina



Tripticeno + Isatina

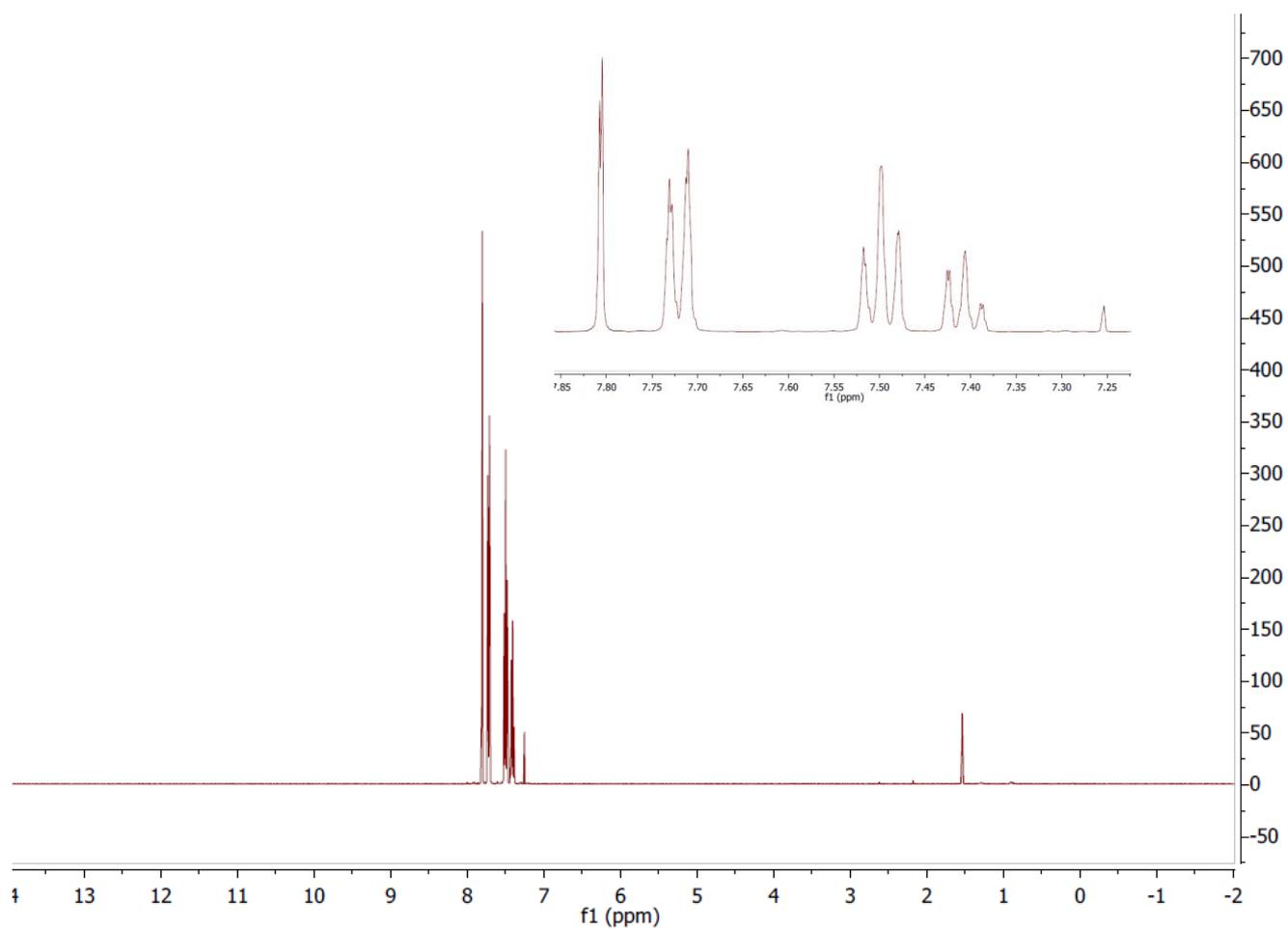
## 1,3,5-Trifenilbenceno (1,3,5-TPB)

Sólido blanco con punto de fusión de 172-174°C.



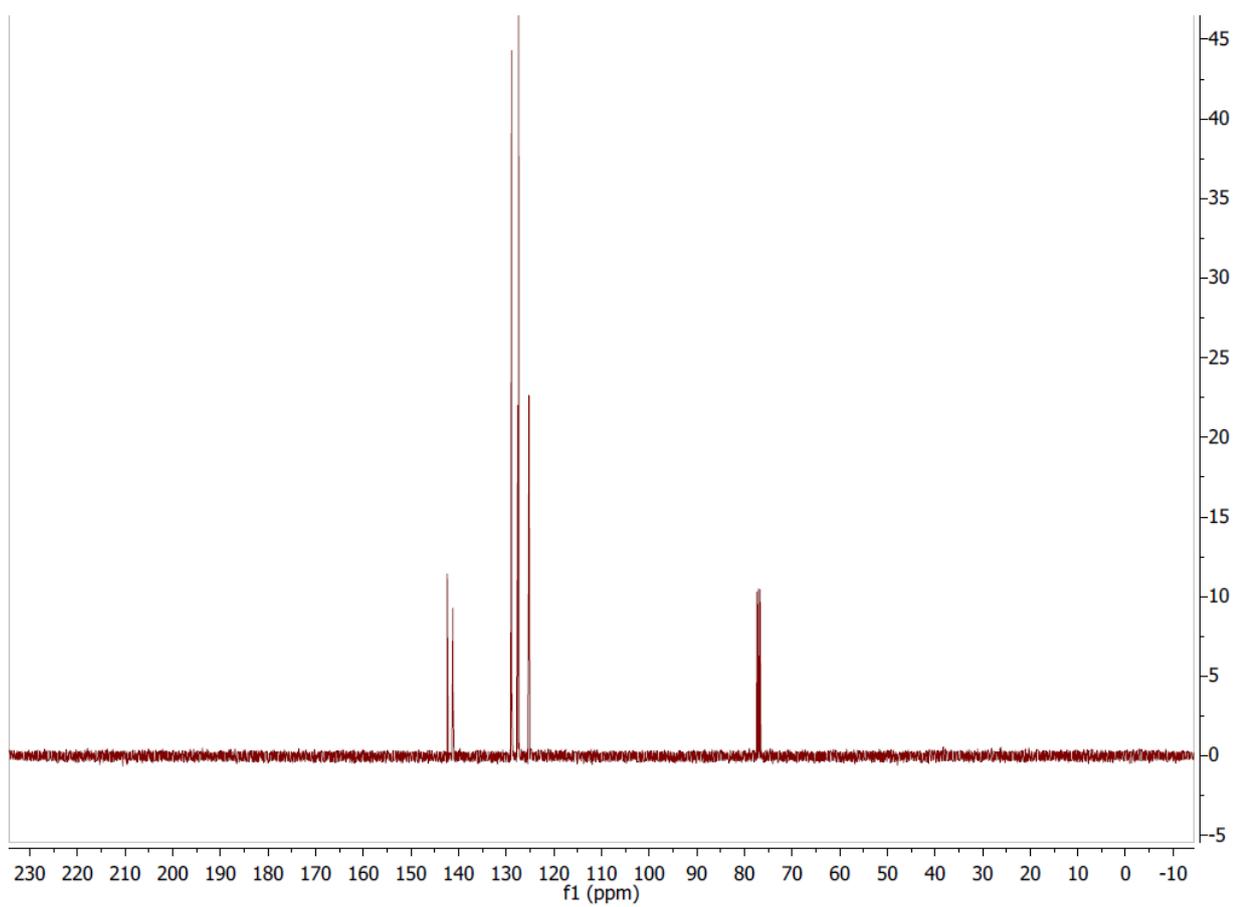
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: CDCl<sub>3</sub>



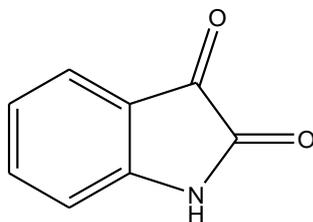
• <sup>13</sup>C-RMN

Disolvente: CDCl<sub>3</sub>



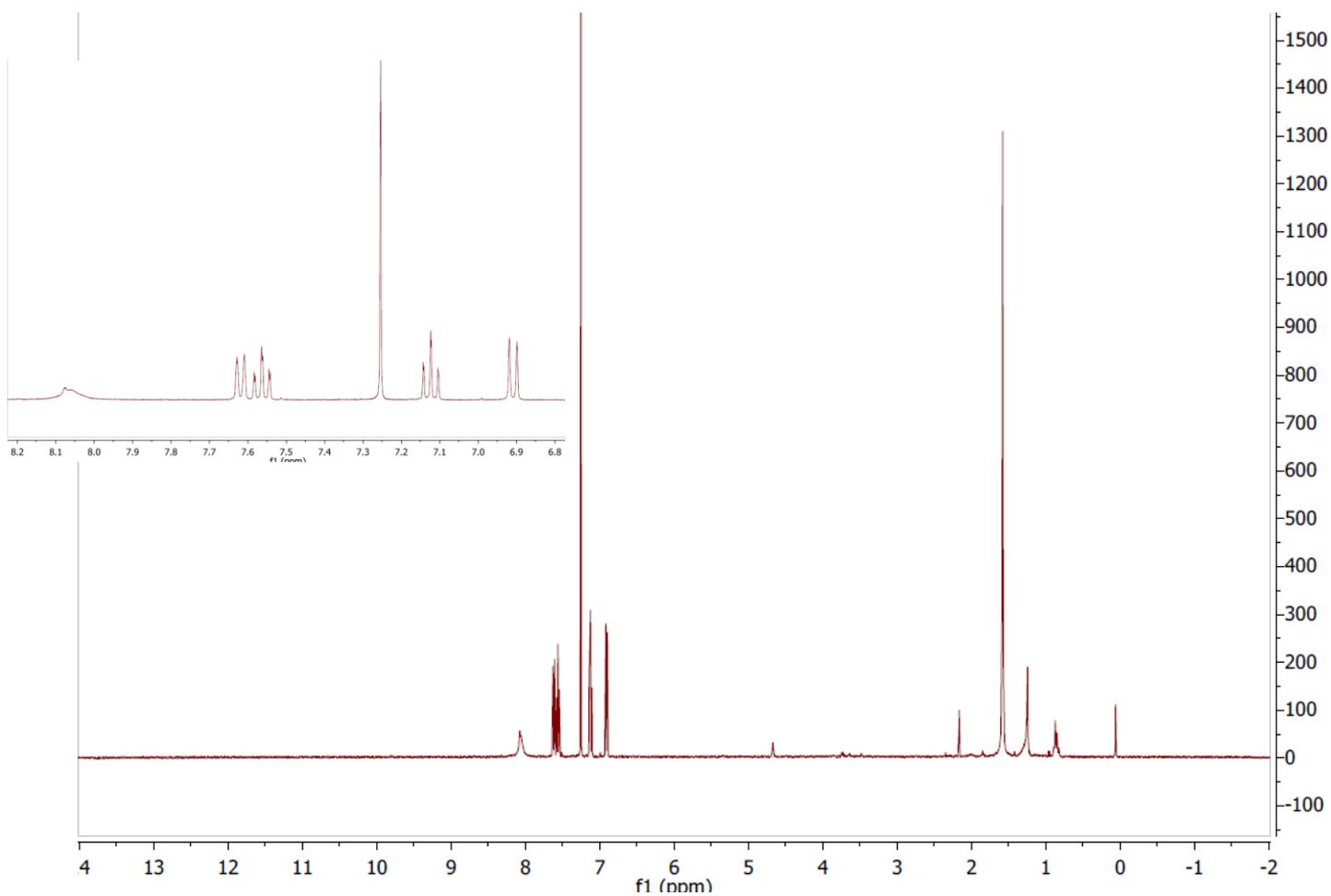
## 1-indol-2,3-diona

Sólido rojo anaranjado con punto de fusión de 200°C.



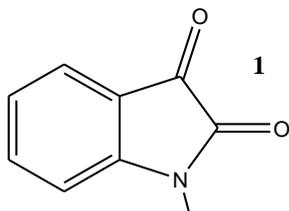
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: DMSO-D<sub>6</sub>



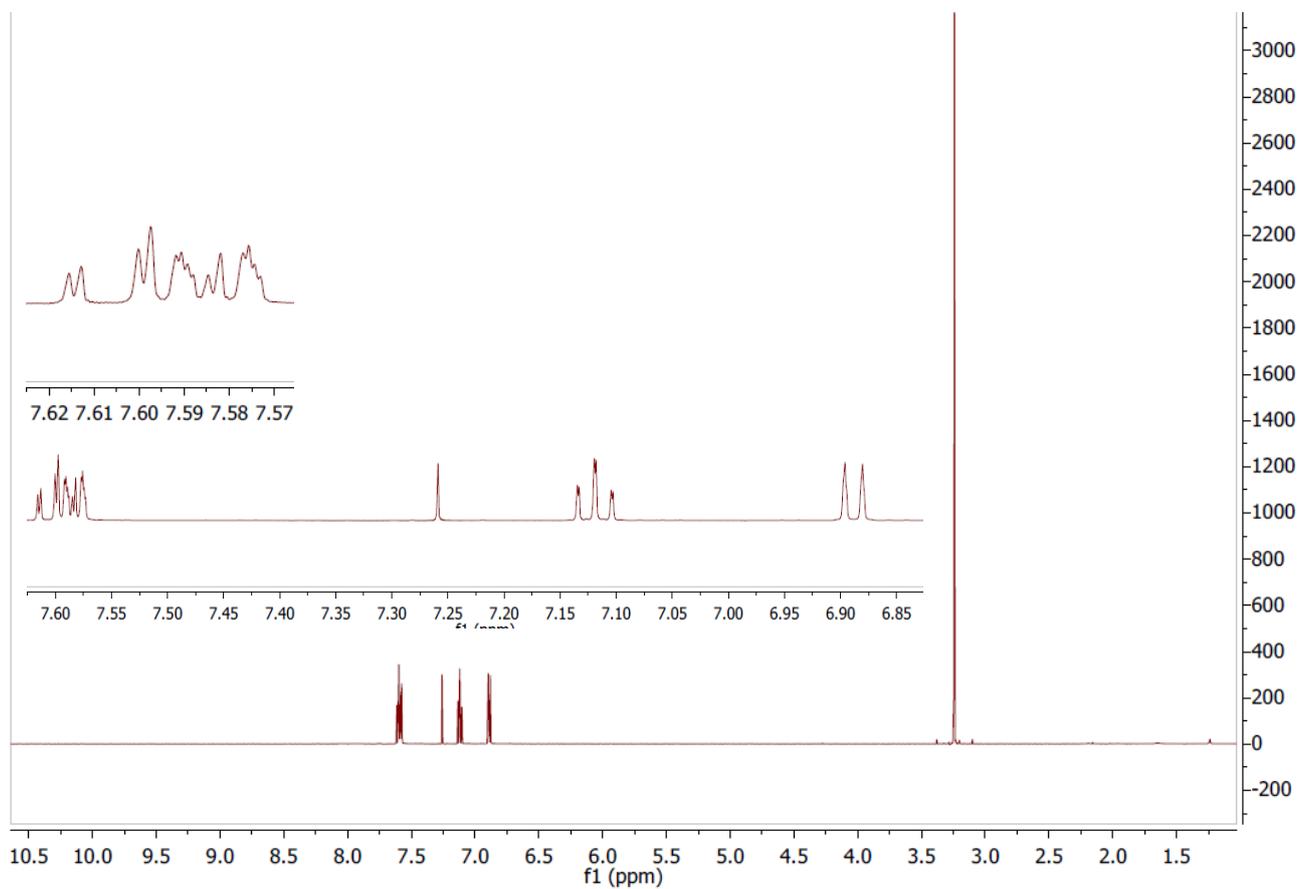
## 1-metilindolina-2,3-diona (1)

Sólido de color rojizo con punto de fusión 132-133°C.



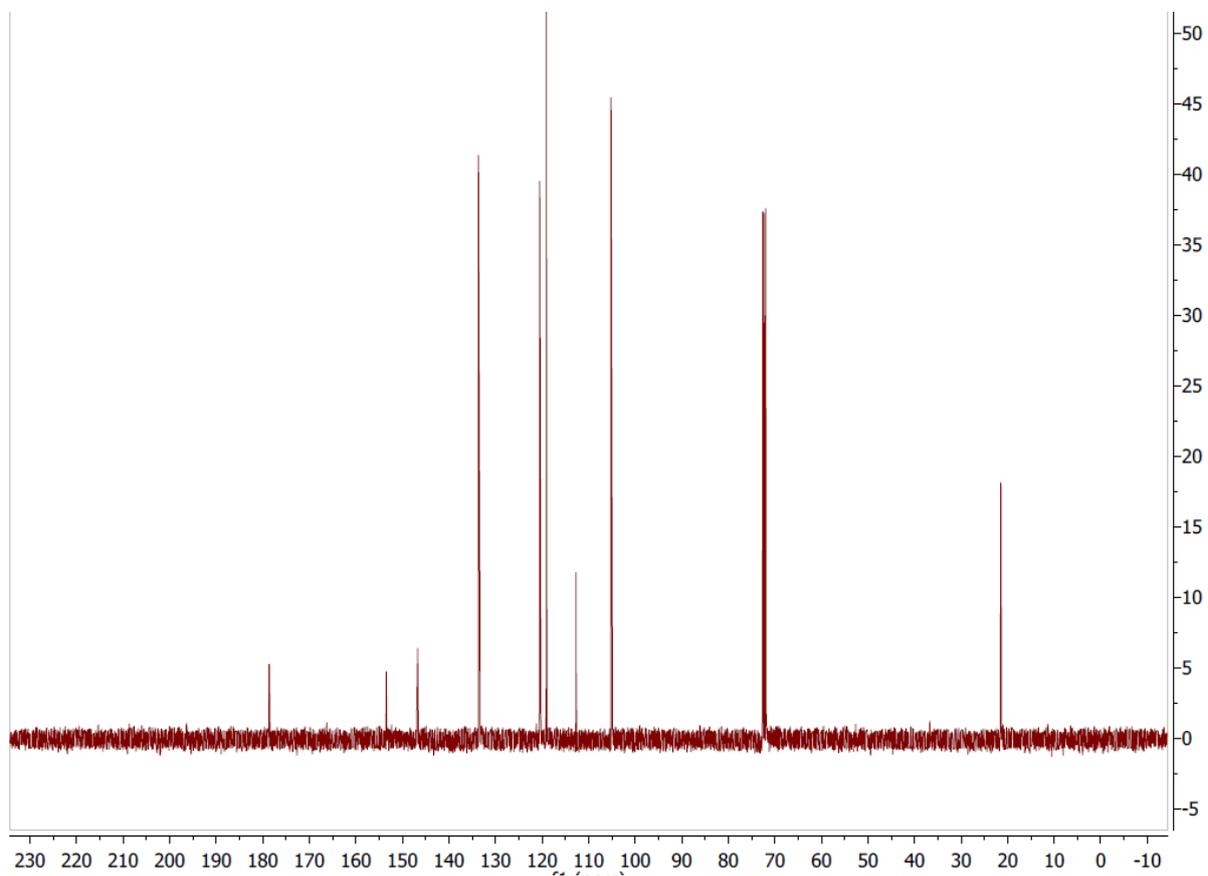
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: CDCl<sub>3</sub>



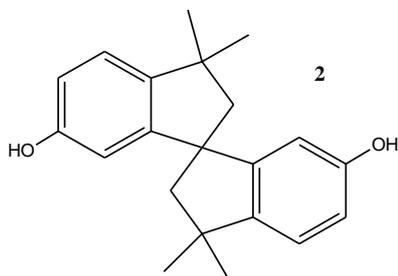
• <sup>13</sup>C-RMN

Disolvente CDCl<sub>3</sub>



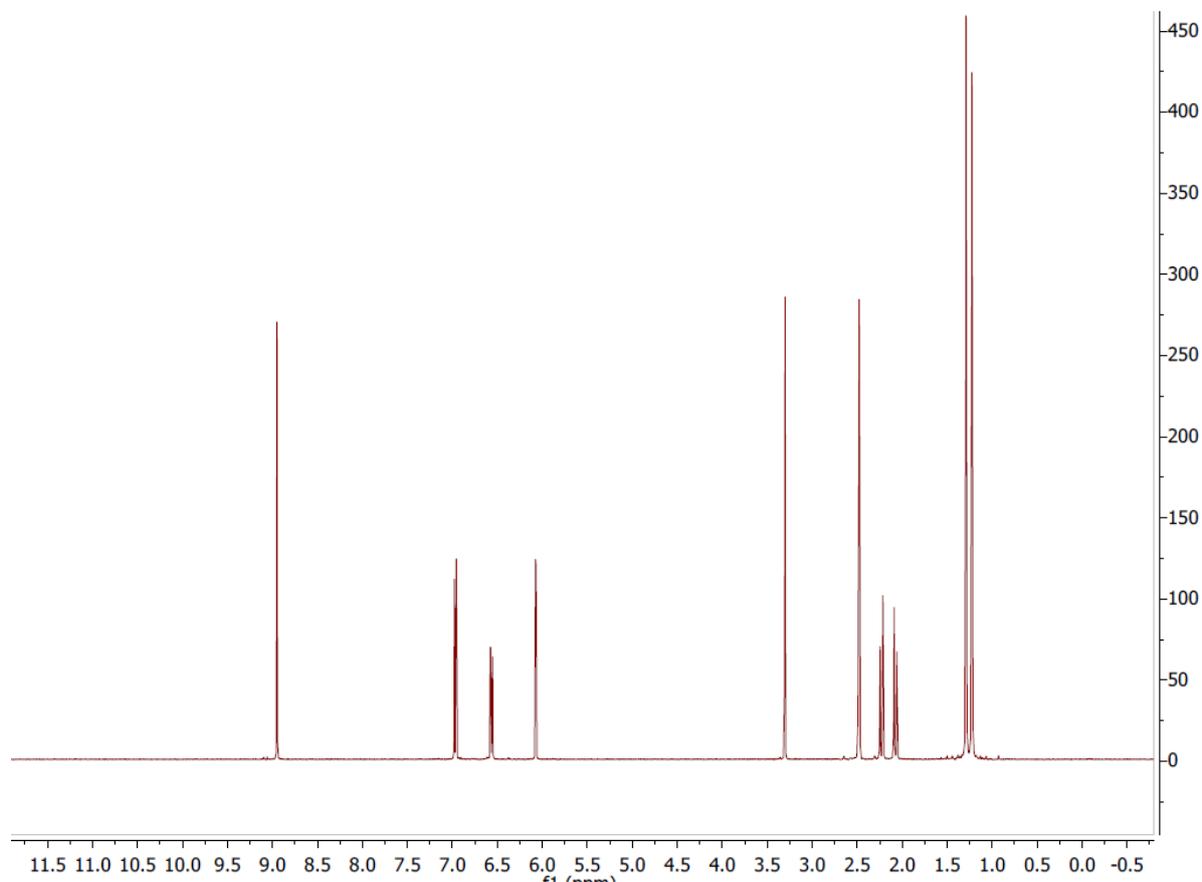
### 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano]-6,6'-diol (SBIDO) (2)

Sólido blanco con punto de fusión de 180,4 °C.



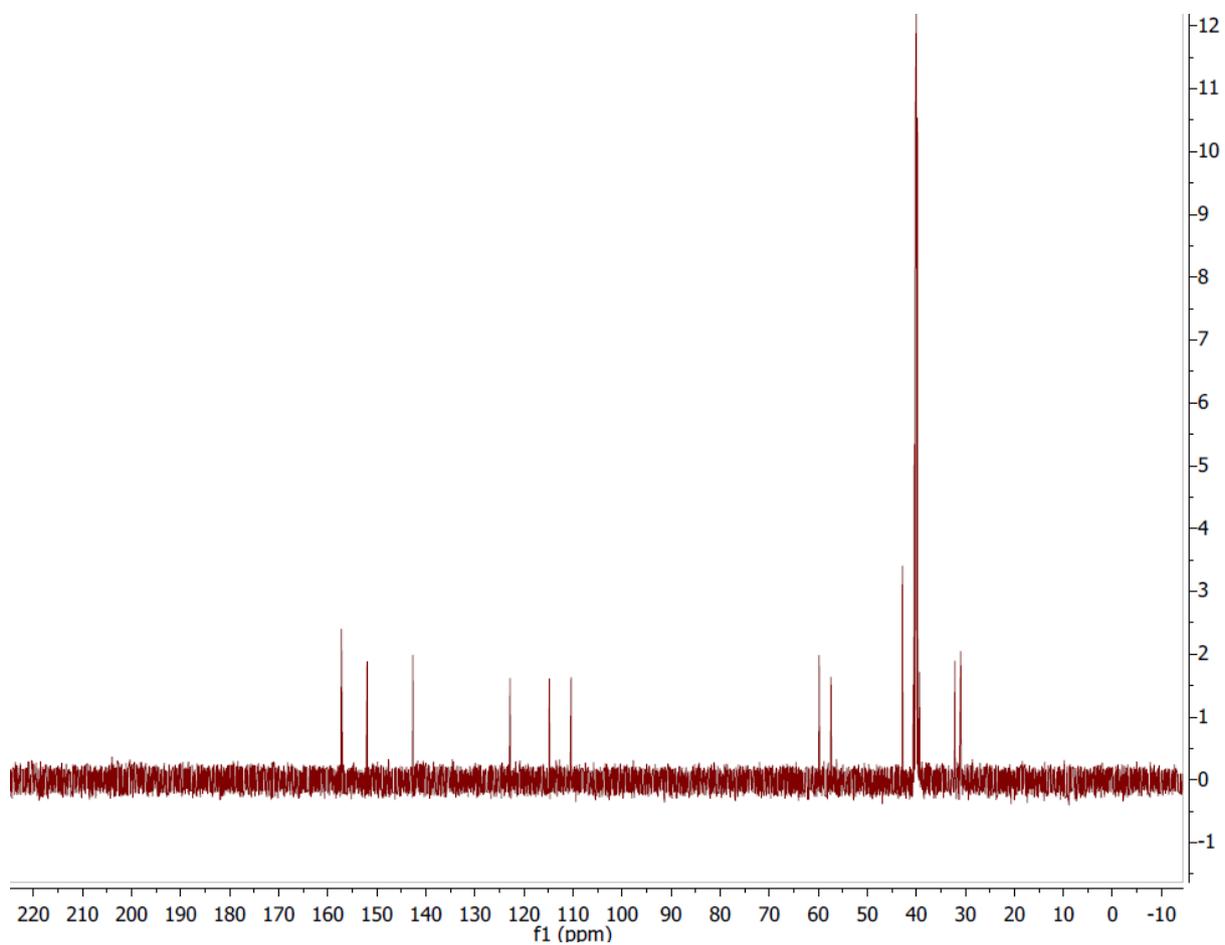
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: DMS-D<sub>6</sub>



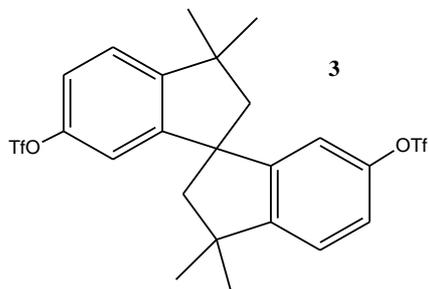
• <sup>13</sup>C-RMN

Disolvente DMSO-D<sub>6</sub>



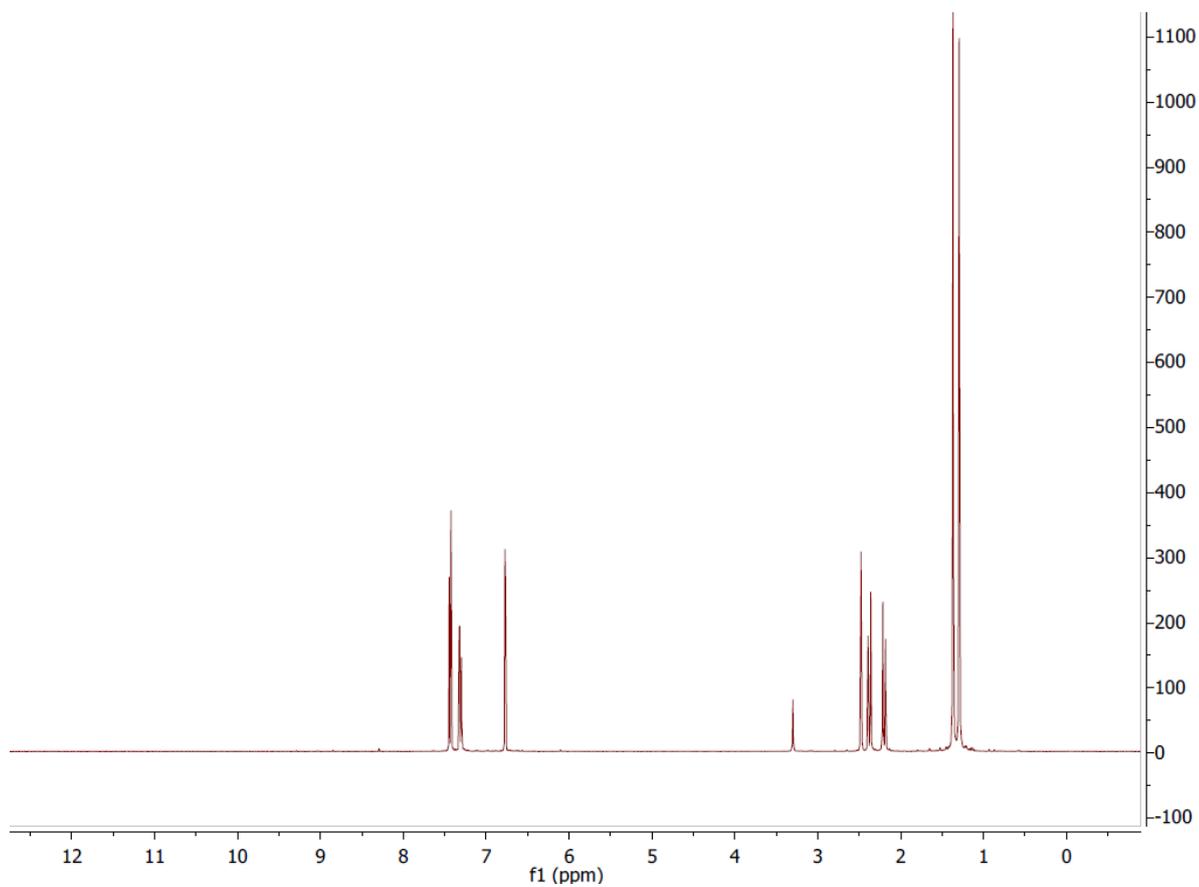
**3,3,3'3'-tetrametil-1,1'-espirob[indano]-6,6'-ditriflato (TfO)<sub>2</sub>SBI (3)**

Sólido color crema oscuro con punto de fusión de 87-88°C.



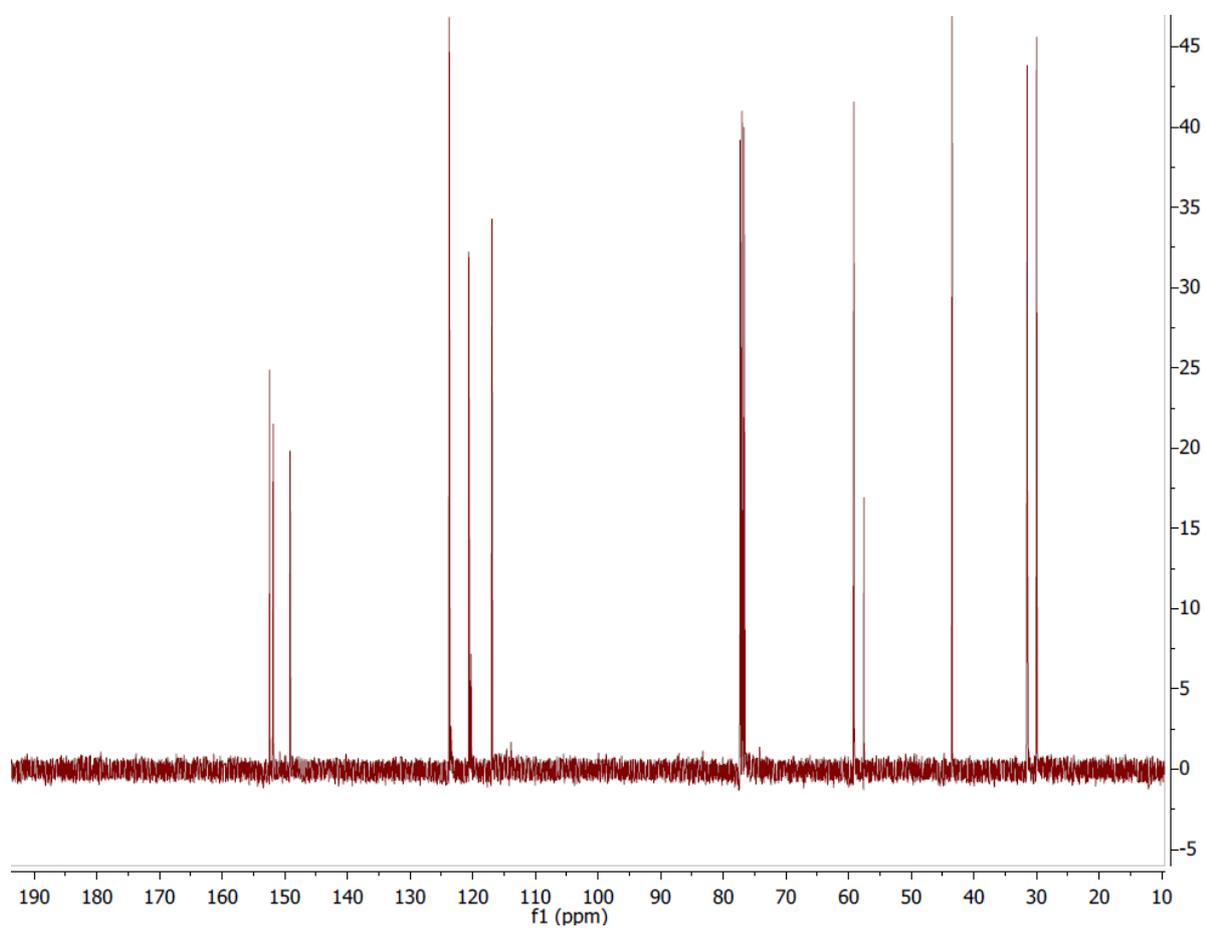
• **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: CDCl<sub>3</sub>



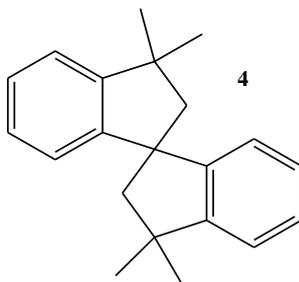
- **$^{13}\text{C}$ -RMN**

Disolvente:  $\text{CDCl}_3$ .



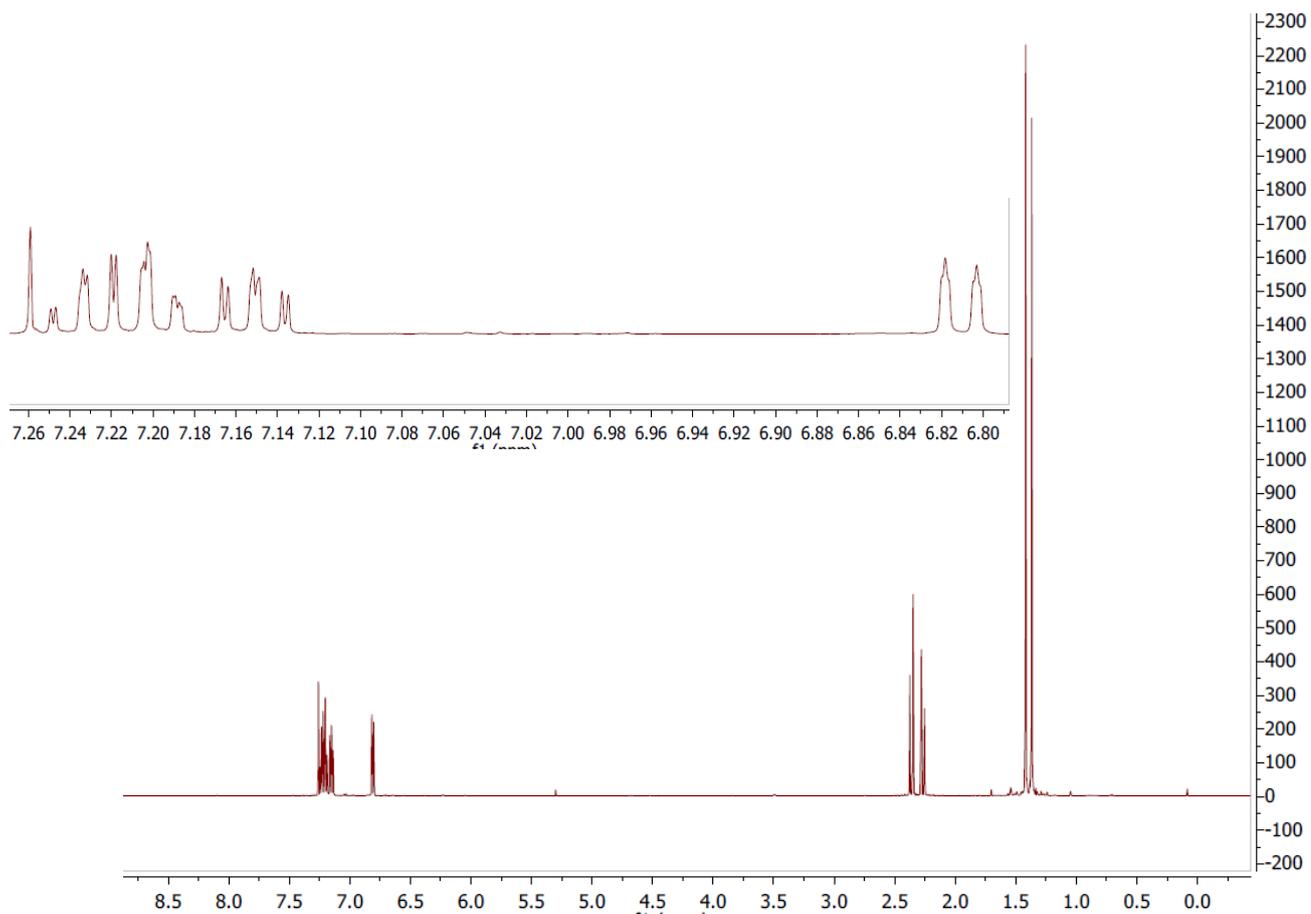
### 3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[indano] TMSBI (4)

Sólido amarillento, cuyo punto de fusión 133-134°C



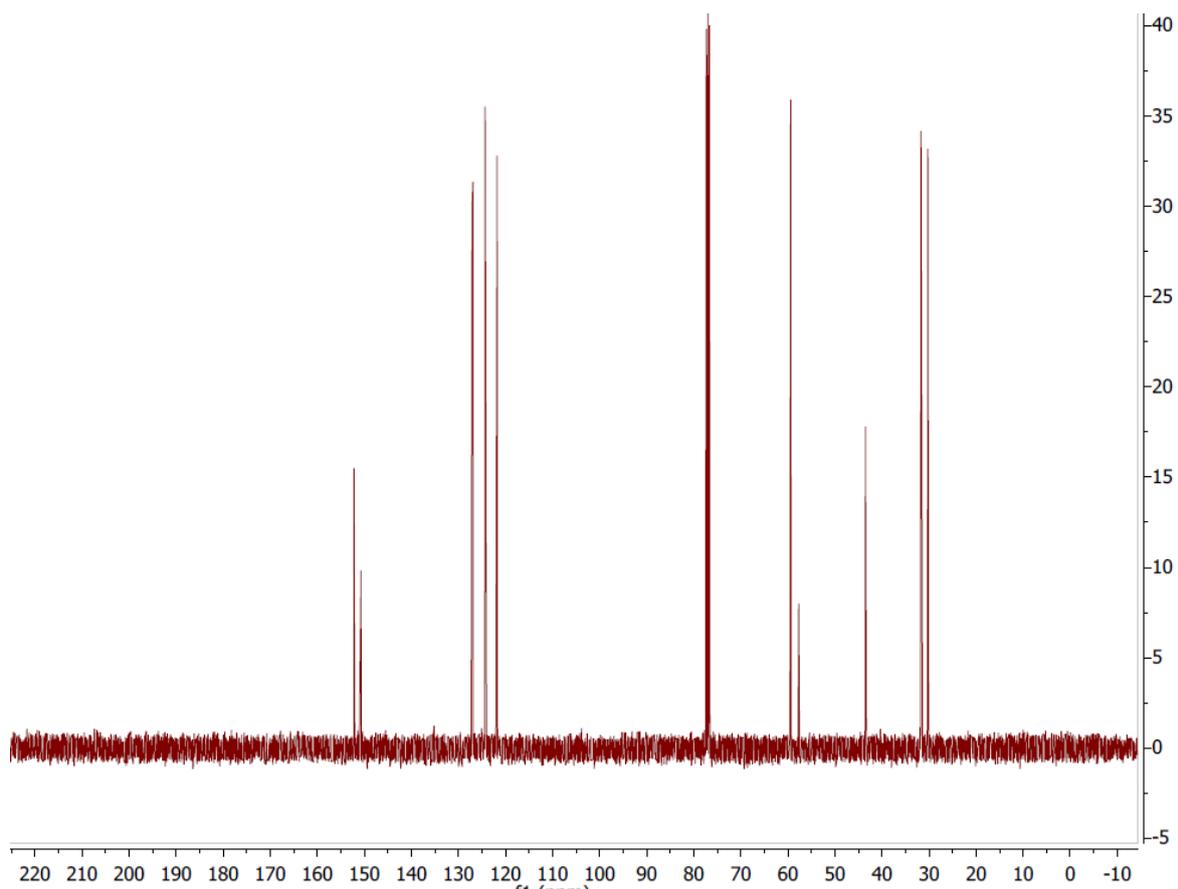
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: CDCl<sub>3</sub>



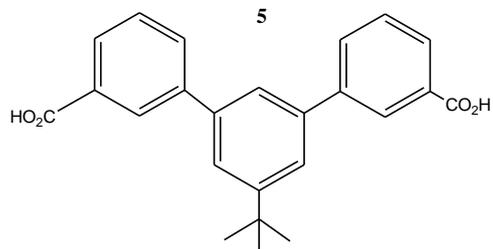
• <sup>13</sup>C-RMN

Disolvente CDCl<sub>3</sub>



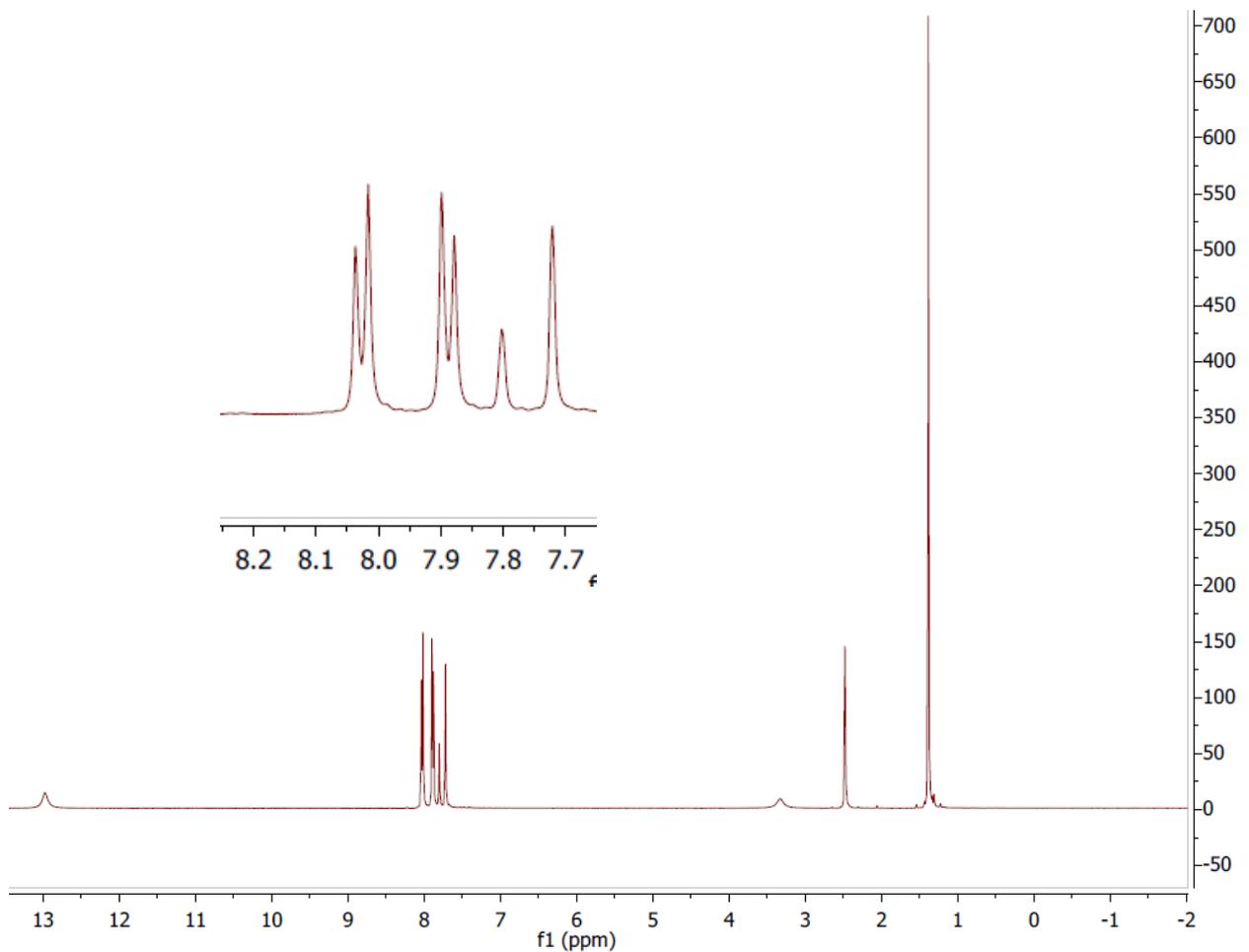
## Ácido 5'-tercbutil-m-terfenilo-4,4''-dicarboxílico (5)

Sólido blanco con punto de fusión > 230°C.



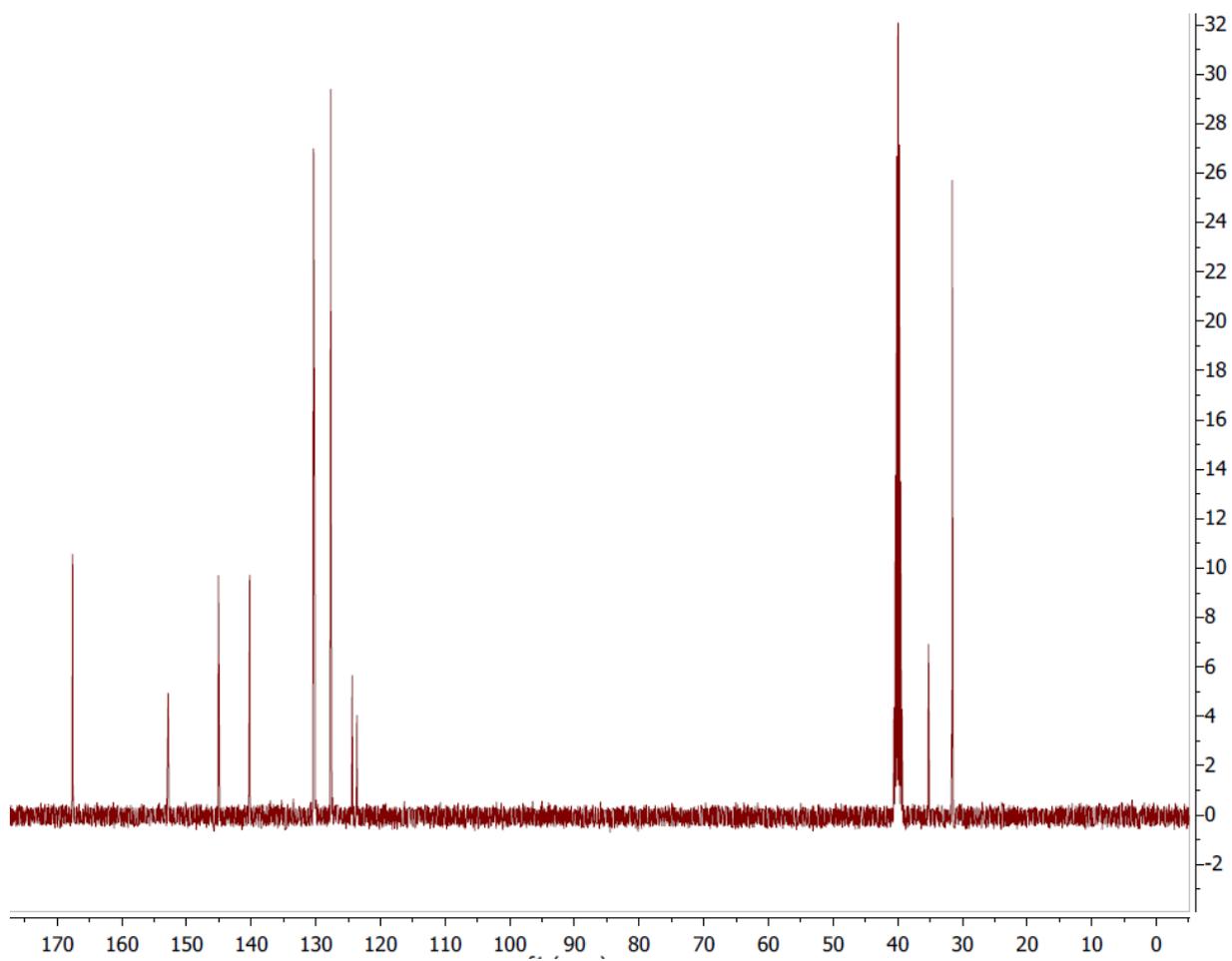
- **<sup>1</sup>H-RMN**

Disolvente: DMSO-D<sub>6</sub>



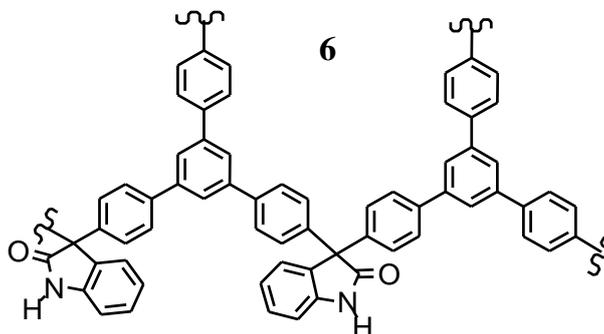
•  $^{13}\text{C}$ -RMN

Disolvente:  $\text{DMSO-D}_6$



## 1,3,5 TPB + Isatina (POP 1) (6)

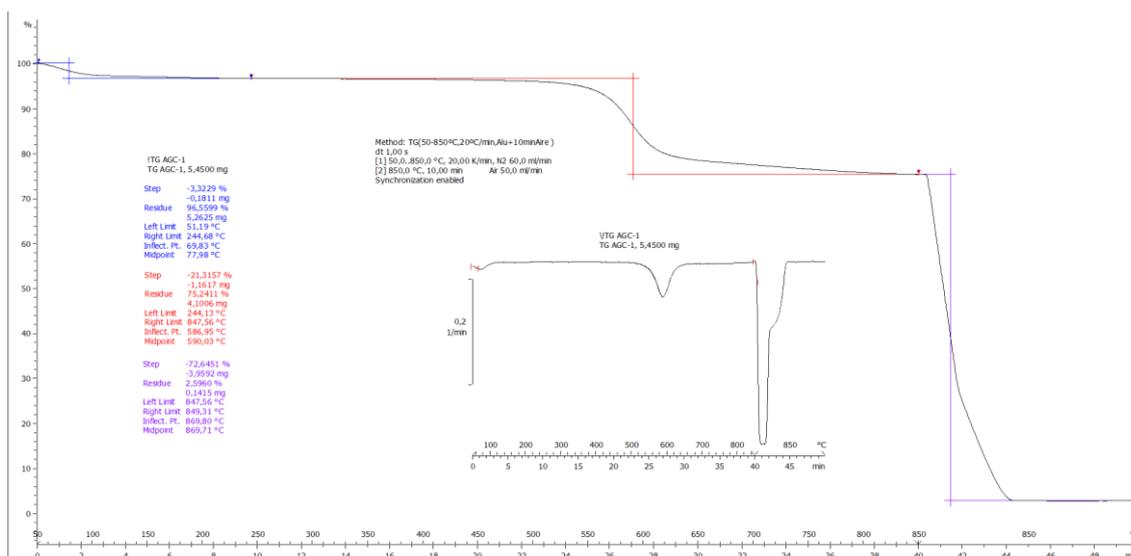
Sólido blanco cuyo punto de fusión es 465°C



### • WAXS

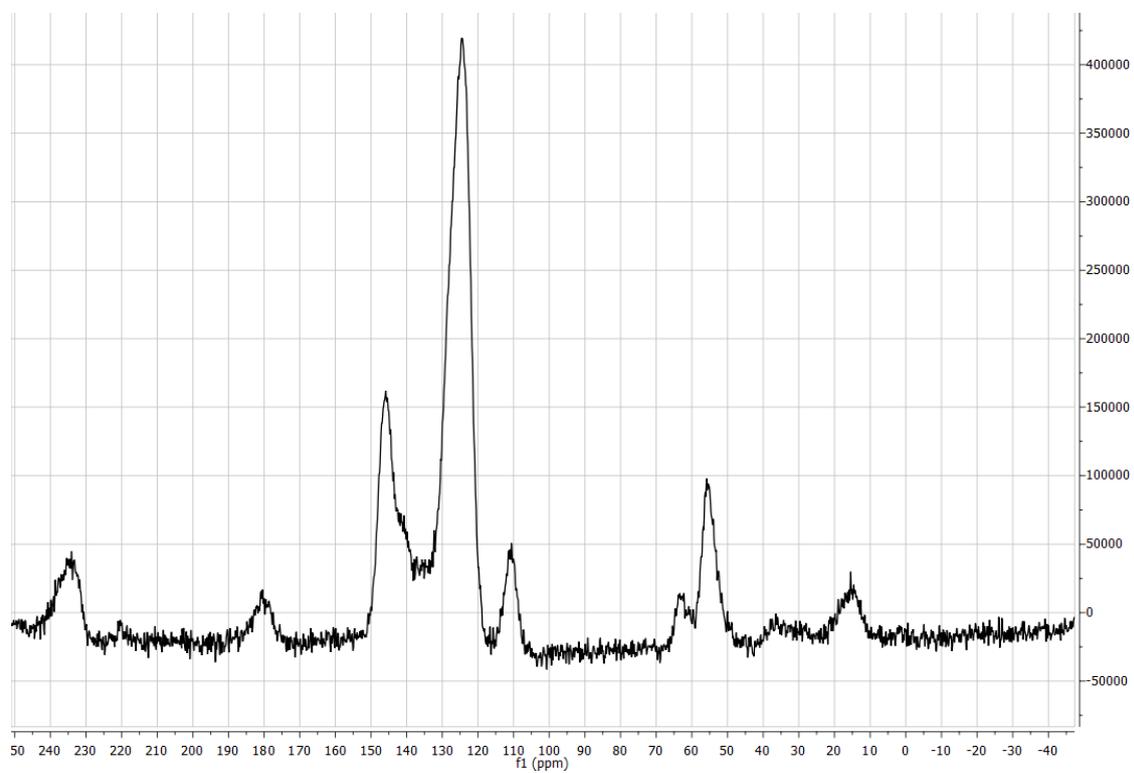
PPN	Ángulo 2θ (°)	Distancia (nm)
AGC-1	15,27	0,586
	11,56	0,769

### • TGA



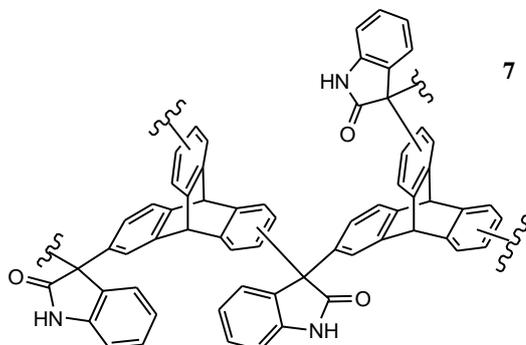
- $^{13}\text{C}$ -RMN

Disolvente: DMSO-D<sub>6</sub>



## Tripticeno + Isatina (POP 2) (7)

Sólido blanco con punto de fusión de 425°C.

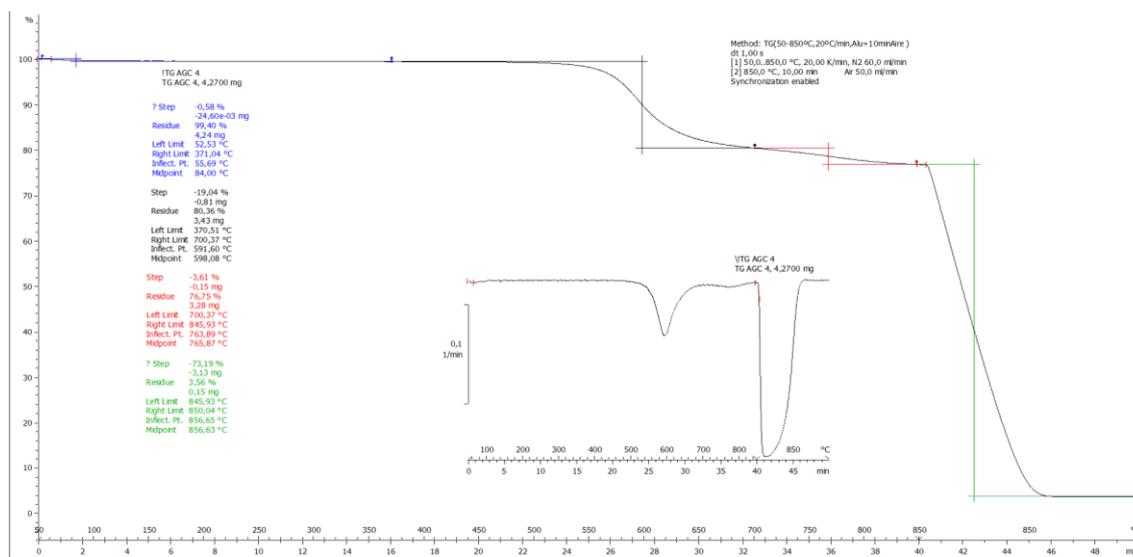


### • WAXS

PPNs	Ángulo 2θ (°)	Distancia (nm)
AGC-4	9,91 (sh)*	0,896
	14,03	0,636
	19,24	0,467

El valor procede de un hombro (shoulder) de la señal principal anexa.

### • TGA



• <sup>13</sup>C-RMN

Disolvente: DMSO-D<sub>6</sub>

