

19
27



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS E IRRADIACION DEL POLI
«-CLOROETENILESTIRENO Y DEL POLI
«-CLOROETENILESTIRENO-CO-ESTIRENO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
FERNANDO HERRERA PALAFOX

México, D. F.



1980

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

LIBRERIA PROFESIONALES
EVALUACIONES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION Y OBJETIVO	i
CAPITULO I. GENERALIDADES SOBRE POLIMEROS	
1 POLIMEROS	6
2 POLIMERIZACION	10
3 PESOS MOLECULARES	18
4 RADIACION IONIZANTE	32
CAPITULO II. GRUPOS FUNCIONALES	
1 AROMATICOS	20
2 HALOGENUROS DE ALQUILO	49
3 IDENTIFICACION ESPECTROSCOPICA	49
CAPITULO III. TRABAJO EXPERIMENTAL	54
CAPITULO IV. RESULTADOS	67
CAPITULO V. CONCLUSIONES	89
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	93

INTRODUCCION

INTRODUCCION

"Por que se inventa lo que se dice... Este es el significado de ser [mas]".

-Jim Steinman, 1984.

Existen numerosos polimeros fotoreticulables que podrian utilizarse como "Photoresist" en las industrias litografica y microelectronica. Ademas, es necesario obtener polimeros que formen peliculas mecanicamente fuertes de manera que resistan el proceso de "Deep etching".

El Poliestireno es mecanicamente fuerte y resistente a este proceso, pero carece de la flexibilidad y adhesividad necesaria. sin embargo, estas propiedades negativas se pueden solucionar por medio de su copolimerizacion con otros monómeros vinilicos tales como los acrilatos.

El grupo estirilo, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, es un grupo reactivo que puede ser utilizado para la reticulacion con calor, por radiacion o por medio de cationes.

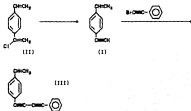
Greber et al.¹ han reportado la sintesis y polimerizacion de un compuesto de este tipo, el p-stililantireno(I).



(I)

Cuando este monómero polimeriza se obtiene, con un alto rendimiento, un polímero insoluble[reticulado] como producto principal de la reacción. Anteriormente Murillo y Ogasa² han sintetizado el fenil-4'-vinilfenilbutedieno, formado al acoplar el p-stilbistireno con 2-bromo-2-fenil acetileno para la obtención del 4-acetileno.

Ellos encontraron que el rendimiento de formación del p-stilbistireno a partir de p-stilbil-1-clorostireno(II) es bastante bajo[aproximadamente 15%], probablemente debido a la polimerización de (I) durante la reacción de deshidrohalogenación a partir de la cual se forma.



Por lo tanto para obtener poli(p-etilvinilacetato) soluble en disolventes orgánicos no es recomendable la polimerización directa de (II). Como otra alternativa en este trabajo se intenta polimerizar el compuesto (III), a partir de la obtención del poli(p-1-cloroestilbenceno) (IV)

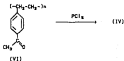


que probablemente puede ser soluble ya que posiblemente el grupo 1-cloro-eténico, no participa en la reacción de polimerización debido entre otras causas a impedimento estérico.

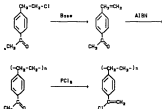
A continuación el Polímero (IV) se trata con una base fuerte para convertirlo a poli(p-etilvinilacetato) (V)



Sin embargo existe la probabilidad de que el grupo 1-cloroesténico participe en la polimerización causando la reticulación del polímero. Por lo tanto otro camino es el de sintetizar poli(acetilbenceno)(VI)



que después se convertiría a (IV) con PCl_5 a través de la siguiente ruta de síntesis que podemos considerar como una síntesis de Greber modificada:



También se intentara obtener el p-clorostireno a partir de poliestireno efectuando, como en el caso anterior, todas las reacciones necesarias para saber si es factible su utilización como una ruta viable de síntesis. Por último todos los resultados obtenidos en estas rutas alternativas de síntesis se presentan en el presente trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES

"Nunca antes se debieron
tanto a Tercera"
-Winston Churchill, 1944.

1) POLÍMEROS²

1.1) Polímeros:

En la naturaleza existen gran cantidad de compuestos formados por cientos de miles de átomos en cada molécula, a estos compuestos se les llama: Macromoléculas.

Encontramos a las macromoléculas en los seres vivos, formando compuestos vitales como las proteínas, los ácidos nucleicos y los polisacáridos.

Dentro de los compuestos macromoleculares encontramos que la naturaleza sigue dos comportamientos generales:

1) - La construcción de grandes moléculas formadas por muchos átomos de diferente tipo. El proceso requiere una gran inversión de energía por parte de los organismos vivos; esto sin mencionar la gran cantidad de elementos de síntesis que se requiere para lograrlo.

2) - La síntesis de pequeñas unidades químicas que luego serán unidas entre sí. Este proceso es más sencillo que el anterior, puesto que requiere un menor gasto de energía y elementos de síntesis, de hecho este es el procedimiento más usado en la naturaleza para la síntesis de macromoléculas, ejemplos de este procedimiento son los polisacáridos y algunos elastómeros de origen natural como el caucho. A los compuestos sintetizados por este procedimiento se les llama Polímeros.

Durante el siglo pasado, se despertó una gran inquietud por desarrollar compuestos que imitaran las características de algunos

compuestos naturales como el caucho y la seda y con el paso del tiempo se desarrollaron compuestos cuyas características no tienen paralelo en la naturaleza, estos son los frutos de la ciencia de los polímeros.

Como se dijo anteriormente los polímeros están formados por la unión repetida de unidades moleculares simples; estas unidades simples son compuestos químicos bien definidos muy similares a los compuestos que son considerados precursores del polímero, pero que difieren entre sí por algunos átomos o por la forma de algún enlace. Estos precursores son conocidos como Monómeros y las unidades que forman un polímero son llamadas: Unidades Monoméricas.

Debido a la gran cantidad de polímeros que se conocen actualmente, es difícil agruparlos a todos en un solo sistema de clasificación, debido a la gran variedad de propiedades físicas y químicas que poseen, por lo tanto el sistema de clasificación que emplearemos esta en relación a la estructura de sus moléculas.

1.1.1) POLÍMEROS LINEALES ³

Consideramos que un polímero es lineal cuando sus unidades monoméricas están unidas en secuencia a semejanza de una cadena de eslabones:

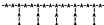


ó



1.1.2) POLÍMERO RAMIFICADO³

Cuando la cadena principal de un polímero tiene segmentos de cadenas o cadenas enteras unidas a ella, se dice que el polímero está ramificado.



o



Debemos recalcar que se consideran diferentes grados de ramificación en un polímero, cuando está tan ramificado que forma una especie de red tridimensional se le llama Polímero Reticulado.



Como dijimos anteriormente los monómeros son compuestos químicos que varían ampliamente en propiedades químicas, por lo que su funcionalidad puede ser muy variada y dependiendo de si es bi, tri o polifuncional se obtendrán polímeros como los descritos anteriormente.

Los polímeros pueden estar formados por monómeros del mismo tipo y se les llama Homopolímeros; cuando están formados por monómeros de más de un tipo se les llama Copolímeros.

1.2) COPOLIMÉROS

La polimerización simultánea de dos o más monómeros no comenzó a ser investigada hasta 1911. En la década de los treinta se encontró que los monómeros varían muy marcadamente en su tendencia a formar copolímeros. Básicamente se encontraron dos comportamientos generales en la reactividad de los monómeros:

1.2.1) Ideal

Un copolímero es ideal cuando los monómeros que lo forman muestran la misma tendencia a combinarse entre sí, por ejemplo: si tenemos una cadena de copolímero y dos monómeros A y B, existe la misma posibilidad de que la cadena crezca uniéndose a cualquiera de los dos.



1.2.2) Alternante

En un comportamiento alternante, cuando los monómeros de un copolímero reaccionan exclusivamente con el monómero contrario.



En la amplia mayoría de los casos encontramos que el comportamiento de los copolímeros fluctúa en estados intermedios entre el ideal y el alternante.

En años recientes se ha encontrado la forma de sintetizar copolímeros con largas secuencias de un mismo tipo de monómeros. Se conocen dos grupos generales: Copolímeros Graft y en Bloque.

1.2.2.1) Copolímero en bloque⁴

Un copolímero en bloque es aquel en el que las secuencias de monómeros se intercalan en la cadena principal.

-AABB-BBAA-AABB-, ETC

1.2.2.2) Copolímero "Graft" o injertado⁴

En un copolímero "Graft", las secuencias de uno de los monómeros se injertan sobre la cadena principal en la forma de una "columna vertebral".



2.1 POLIMERIZACIÓN

Entendase por polimerización, los procesos mediante los cuales una serie de compuestos de bajo peso molecular se unen para formar un compuesto de alto peso molecular.

Flory⁵ y Carothers⁶ (Mark⁷), clasificaron los procesos de polimerización en dos grupos generales:

2.1) Condensación o Reacción en Etapas

2.2) Adición o Reacción en Cadena.

2.1) CONDENSACION

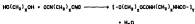
La polimerización por condensación se desarrolla por la reacción en etapas de los grupos reactivos de diferentes moléculas, dando lugar a condensaciones intermoleculares y liberándose en el proceso, moléculas pequeñas como el agua por ejemplo.

Las reacciones de condensación van a depender de la funcionalidad de los monómeros que intervienen, esto es "el número

procedio de grupos funcionales por molécula de monómeroⁿ

Funcionalidad de monómero	Tipo de polímero
Monofuncionales	Compuestos de bajo peso molecular.
Bifuncionales	Polímeros lineales
Polfuncionales	Polímeros ramificados y/o Reticulados

Ejemplos de este proceso es la síntesis del poliuretano (-O-CO-NH-), el cual se obtiene con la siguiente reacción:



o el ejemplo clásico de la síntesis del poliéster (-COO-):



En términos generales, en la polimerización por condensación la reacción se inicia produciéndose cadenas de bajo peso molecular, que irán creciendo conforme pasa el tiempo, estas cadenas solamente reaccionarán con el o los monómeros iniciales, nunca con otras cadenas por lo que podemos asegurar que durante todo el transcurso de la reacción existe la presencia de monómero(s), desapareciendo hasta el final de la reacción o para ser mas exacto, cuando estos desaparecen la polimerización se detiene.

Este tipo de polimerización requiere largos tiempos de reacción y solo al final de ésta, se encontrarán compuestos de alto peso molecular.

2.2) ADICION

La polimerización por adición es aquella en la cual intervienen moléculas con algún tipo de centro activo, esto es algún grupo susceptible de ser atacado por algún agente coherente formándose así un radical libre, un ión o un compuesto de coordinación, gracias al cual se atacará a otro monómero produciéndose otros grupos reactivos y generándose una reacción en cadena.

La polimerización por adición o reacción en cadena presenta tres etapas generales:

- Iniciación: es en la cual se producen los grupos reactivos, radicales libres, iones o compuestos de coordinación.
- Propagación: los grupos reactivos reaccionan con monómeros aumentando de tamaño (polimerizando) y regenerándose el grupo reactivo.
- Terminación: esta se da cuando dos grupos reactivos reaccionan entre sí o cuando este reacciona con su complemento.

Estas etapas varían en detalles dependiendo del tipo de centro activo del que se trata.

En el presente trabajo nos referimos únicamente a la polimerización por radicales libres puesto que es el procedimiento empleado en nuestra síntesis y mencionaremos un poco del mecanismo de polimerización iónica.

2.3) RADICALES LIBRES⁹

Cuando un compuesto sufre una homólisis y en ambas fracciones queda un solo electrón, se dice que se ha formado un radical libre. "Un átomo o grupo de átomos que posee un electrón solitario, no apareado, se denomina radical libre"¹⁰

La polimerización por radicales libres también es conocida como polimerización vinílica puesto que el doble enlace carbono-carbono es especialmente susceptible al ataque de un radical libre.

Los compuestos del tipo $\text{CH}_2=\text{CHX}$ y $\text{CH}_2=\text{CHY}$ son llamados monómeros vinílicos. La reacción por radicales libres se lleva a cabo si X y Y son halógenos o hidrógenos pero si X y Y son compuestos mayores a CH_3 , la reacción será cada vez más lenta dando lugar a compuestos de bajo peso molecular (oligómeros) o no dando reacción.



Si X e Y son:	
$-\text{H}, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	Hay reacción
$> -\text{CH}_3$	Reacción lenta, compuestos de bajo peso molecular, o no hay reacción.

Hemos mencionado que la Polimerización por adición requiere la presencia de un agente externo que motive la reacción de los centros activos, pero también la presencia de otro tipo de agentes externos evitará o retardará la reacción de polimerización. A este tipo de agentes se les llama iniciador e inhibidor respectivamente, mas adelante hablaremos un poco mas de estos agentes.

2.3.1) INICIACION

La etapa de iniciación dependerá de la generación in situ de los radicales libres que darán inicio a la polimerización, esto se logra de dos formas generales a saber:

1.- Agregando un compuesto externo a la reacción y descomponiéndolo térmica o fotoquímicamente, no obstante que en algunos casos como la polimerización en emulsión se descompone el iniciador através de una reacción redox¹¹ y en otros se genera electroquímicamente¹².

2.- Generando radicales libres del mismo monómero utilizando radiación de alta energía del tipo de los rayos gamma o de otras fuentes como electrones, rayos-X o neutrones lentos.^{13,14,15,16}

Como se puede apreciar en el primer método el compuesto resultara ligeramente contaminado por el iniciador, pero en la polimerización iniciada por radiación el polímero será muy puro.

Los compuestos empleados mas frecuentemente para la generación de radicales libres, son los peróxidos orgánicos como el peróxido de benzilo,



o los compuestos azo o diazo como el azobisisobutironitrilo,



Ahora bien, la etapa de iniciación se lleva acabo cuando un iniciador I, se descompone por alguno de los métodos antes mencionados, dando lugar a un radical libre R[•], que al reaccionar con un monómero vinílico se une a este y se regenera casi al mismo tiempo:



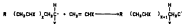
esta regeneración del radical libre es la característica fundamental de la polimerización por reacción en cadena.

Mientras más sustituido sea un radical libre, más estable será, así un radical terciario será más estable que uno primario.

La eficiencia de un iniciador dependerá del tiempo que un radical permanezca -vivo-, creciendo y regenerándose antes de aniquilarse frente a otro radical o antes de toparse con alguna especie química que no pueda regenerarlo.

2.3.2) PROPAGACION

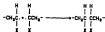
La etapa en la cual los radicales libres generados en la etapa de iniciación, se dedican a combinarse con monómeros creciendo y regenerándose exclusivamente en la propagación.



2.3.3) TERMINACION⁷⁵

La propagación de las cadenas continuaría hasta agotarse la presencia de monómero, pero se ha encontrado que los radicales libres tienen una fuerte tendencia a combinarse entre sí, formando enlaces covalentes y perdiendo así su actividad para la polimerización. Se conocen dos formas en las que esta terminación puede ocurrir:

2.3.3.1) Combinación o acoplamiento



Los radicales libres se recombinan dando lugar a un enlace covalente y a un compuesto saturado.

2.3.3.2) Desproporción



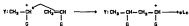
Aquí los radicales libres realizan la transferencia de un hidrógeno y la formación de un doble enlace, formándose dos moléculas con grupos terminales diferentes, en el caso del poliestireno se sabe que sus reacciones de terminación son principalmente por combinación.

2.4) POLIMERIZACIÓN IÓNICA¹⁸

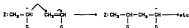
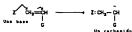
Las reacciones de polimerización en cadena, requieren un -centro activo- que sea responsable de la reacción, hecas mencionado que este centro activo puede ser un radical libre pero debemos señalar que también puede ser un ión el que funciona como centro activo.

Dependiendo del iniciador empleado, el ión propagador de la cadena puede ser un catión o un anión:

Polimerización Catiónica



Polimerización Aniónica



La polimerización catiónica es iniciada por ácidos mientras que la polimerización aniónica es iniciada por bases como el $\text{Li}^+ \text{NH}_2^-$, o compuestos organometálicos como el *n*-butillitio, también pueden emplearse metales activos como Na o Li , siendo más complicada la iniciación en estos casos.

2.51 INHIBIDORES Y RETARDADORES¹⁰

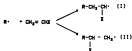
Se define un retardador como una sustancia que puede reaccionar con un radical para formar un producto incapaz de adicionarse con un monómero, dependiendo de la eficiencia del retardador no se formará ningún polímero, por lo que el retardador se le llama inhibidor y al proceso inhibición.

Esicamente podemos decir que la acción de estos compuestos se

limita a reducir la cantidad de radicales libres presentes o disminuyendo sus vidas útiles, lo cual reducirá la cantidad de polímero formado, produciendo cadenas cortas o evitando la formación de polímero.

2.6) CONFIGURACION

La adición de un radical libre a un monomero vinílico, puede ocurrir de dos formas:



la reacción que lleve al producto más estable será más favorecida, como el electrón desapareado puede entrar en resonancia con el sustituyente X, la estructura I es favorecida. La repetición de la reacción I, nos da una configuración Cabeza-a-cola, donde el sustituyente ocupa dícosos alternantes:



Además se conocen estructuras alternantes, como cabeza-a-cola y cola-a-cola:



3) PESOS MOLECULARES²⁰

Puede decirse que la característica más importante que poseen los polímeros, es la distribución aleatoria de masas moleculares que encontramos en sus moléculas, por esto es necesario definir

los siguientes conceptos:

- Grado de polimerización: es el número de unidades repetidas en una cadena (DP).

- Peso molecular de un polímero: es el producto del peso molecular de la unidad en repetición por el grado de polimerización.

Ahora bien, como se mencionó con anterioridad, los polímeros están formados por una distribución aleatoria, no uniforme de cadenas con diferentes pesos moleculares, debido a esto solamente podemos hablar de valores promedio para los pesos moleculares de un polímero. Si nosotros graficamos la distribución de pesos moleculares de una muestra X, probablemente obtendremos una gráfica del tipo de la figura 1.1.

En esta gráfica podemos observar que el número promedio de pesos moleculares (\bar{N}_n), se encuentra antes en la curva que el valor para el peso promedio de pesos moleculares (\bar{M}_n), estos valores pueden ser calculados con las siguientes fórmulas:

Si $\sum_{j=1}^{\infty} N_j M_j$ es la masa total de todas las moléculas, donde N_j es el número de moléculas del tipo j y M_j es la masa de cada molécula del tipo j . Entonces el número promedio de masas moleculares \bar{N}_n , está dado por

$$\bar{N}_n = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} N_j M_j}{\sum_{j=1}^{\infty} N_j}$$

y si lo multiplicamos por el número de Avogadro, obtenemos el Peso promedio de pesos moleculares

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} N_j M_j}{\sum_{j=1}^{\infty} N_j}$$

El peso molecular de pesos moleculares \overline{M}_w , se define

como

$$\frac{\sum_{j=1}^n M_j N_j^2}{\sum_{j=1}^n M_j N_j}$$

Para la determinación del peso molecular de un polímero, se emplean técnicas absolutas, que no requieren de una referencia a una calibración por otro método, y técnicas no absolutas como por ejemplo la Cromatografía de Permeación en Gel o GPC por sus siglas en inglés.

En forma muy breve diremos que la cromatografía de permeación en gel se basa en la separación de las diferentes moléculas que forman un polímero de acuerdo a su tamaño, y a la determinación del peso molecular de cada fracción.

La separación se lleva a cabo pasando la muestra por una columna de cromatografía rellena con un gel de partículas porosas en las cuales las moléculas pequeñas se alojarán más tiempo que las grandes teniendo una velocidad de retención mayor que las grandes.

Los materiales más empleados para el -Gel- de la columna, son partículas porosas de poliestireno altamente reticulado o sílica porosa (figura 1.21)

Por último, la relación entre el peso molecular del polímero y la velocidad de elución se obtiene por la siguiente relación. $\ln M_w = A + B V_e$, donde el valor de las constantes dependerá de la calibración del aparato.

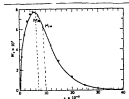


Figura 1.1) Grafica de GPC para una distribución de pesos Moleculares de una cinética de polimerización del Poliestireno.

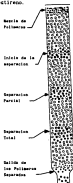


Figura 1.2) Principio de la separación de las moléculas de un Polímero de acuerdo a su Tamaño.

4) RADIACIÓN IONIZANTE²¹

4.1) Radiación Ionizante

La radiación ionizante proviene de sustancias que sufren transformaciones nucleares, de los rayos cósmicos provenientes del espacio exterior y de aceleradores de partículas.

La radiación ionizante, incluye a las radiaciones α , β , γ y provenientes de moléculas radiactivas, partículas cargadas tales como protones y deuterones así como rayos X de una longitud de onda menor a 250 Å.

La principal característica de la radiación ionizante es el elevado valor energético con el que cuenta, por lo que al entrar en contacto con la materia cada partícula de radiación ionizante produce un gran número de moléculas excitadas a lo largo de su trayectoria. Debemos señalar que la radiación ionizante no es en lo absoluto selectiva y puede interactuar con cualquier molécula que se cruce en su camino elevándola a cualquiera de sus posibles estados iónicos o excitados.

Por último, la falta de homogeneidad de la radiación ionizante se aprecia mucho en las fases líquidas y sólidas, en donde se ha observado la tendencia de las especies excitadas a permanecer cerca de la posición en la que se formaron originalmente, en el estado sólido se puede explicar en parte por la baja movilidad de sus moléculas.

4.2) Tipos de Radiación

Los principales tipos de radiación ionizante que se emplean para producir reacciones químicas son los rayos α , β , γ y rayos X. Por lo general no se emplean neutrones ya que producen transformaciones nucleares no deseadas en química de radiaciones.

Rayos alfa (α) y beta (β).

Los primeros tipos de radiación conocidos, fueron las Partículas alfa α y los rayos β .

Las Partículas alfa están formadas por átomos de Helio, que han perdido sus dos electrones por lo que tienen una doble carga positiva, He^{2+} . dependiendo de la especie radiactiva que lo originó su energía de emisión puede ser de hasta 10 Mev.

Las partículas beta β , son electrones liberados por sustancias radiactivas, (también pueden ser liberados Positrones β^+ en un decaimiento radiactivo), pero a diferencia de las partículas alfa, su energía de emisión no es un valor constante para todas ellas, sino que tendrán un rango de energía desde cero hasta un valor máximo E_p característico del elemento emisor.

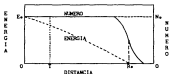
Cuando estas partículas entran en contacto con la materia pierden energía ionizando y/o excitando los átomos del material absorbente. las partículas alfa principalmente pierden energía por interacciones con los electrones, lo cual produce la disociación de moléculas y/o la excitación y ionización de átomos y moléculas. Pero para un mismo valor de energía, la velocidad de los electrones es mayor que la de las partículas alfa, por lo que la ionización es menor para un electrón.

En general estas partículas viajan distancias cortas. las partículas alfa viajan pequeñas distancias antes de reducirse a energía térmica.

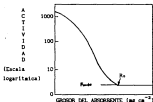
Es posible seguir a un número de partículas alfa o beta de una energía dada, en el interior de una cámara de ionización y medir así la ionización total por partícula α o β . Para las partículas β , el valor promedio de energía perdida por par iónico

es aproximadamente el mismo que para los alfa. Estudios realizados indicaron que alrededor de 35 eV de energía es disipada por cada par iónico producido en el aire, y para otros gases los valores son 36 eV en Hidrógeno, 32.5 eV en Oxígeno y 26.4 eV en Argón. Los gráficos 1.2 a) y 1.2 b), muestran esquemáticamente la pérdida de energía por estas partículas.

Gráfica 1.2



a) Energía y número de partículas α , en función de la distancia recorrida.



b) Curva general de absorción para electrones monoenergéticos. Radiación gamma (γ).

Los rayos gamma (tal igual que los rayos X, son un tipo de radiación electromagnética que difieren solo en la forma en que son producidos. Los rayos Gamma se originan en reacciones

radiaciones en forma de fotones con una energía expresada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

donde h es la Constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ y ν son la longitud de onda y la frecuencia respectivamente de la radiación. La longitud de onda para este tipo de radiación varía de 3×10^{-8} a 3×10^{-9} cm, que corresponden a energías de 40 keV a 4 MeV.

Hay que recordar que los rayos gamma son emitidos por un núcleo para eliminar la energía de excitación que posee. Estas estados excitados aparecen durante el decaimiento de un radioisotopo o son consecuencia de una transmutación nuclear inducida, por ejemplo el cobalto-60, libera el mismo número de fotones de 1.332 y de 1.173 Mev de energía.

En comparación con las partículas α y β , los rayos γ no pierden su energía poco a poco en colisiones sucesivas, sino que cada fotón pierde la mayor parte de su energía en una sola colisión mientras que el resto de los fotones continúan su recorrido con su energía original, además los rayos γ , no tienen un rango definido de penetración en la materia sino que se les asigna un gruposamiento para un material específico necesario para reducir a la mitad el valor inicial de su intensidad.

Para el paso de un rayo γ a través de un absorbente se cumple la siguiente relación $\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$, donde el coeficiente I/I_0 representa la fracción de fotones remanentes en el haz tras de pasar por un absorbente, y μ es el coeficiente total de absorción de un absorbente determinado para rayos γ de un valor energético determinado.

Para calcular el grosor medio para un absorbente dado se aplica la siguiente ecuación, $\frac{I_0}{I} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0.693}{\mu}$, que también puede ser utilizada para calcular el valor de μ .

4.3) Fuentes de Radiación

Principalmente encontramos dos fuentes de radiación:

- a) Radioisótopos o Radionúclidos.
- b) Equipos como aceleradores de electrones y tubos de rayos X.

Para la obtención de radioisótopos se siguen tres técnicas principales:

- Colocar en un reactor un elemento que al reaccionar con neutrones forme un radioisótopo.
- Aprovechar el material combustible de desecho de los reactores nucleares.
- La extracción selectiva y concentración de radioisótopos del material de desecho del proceso de elaboración de elementos combustibles.

El isótopo más usado como fuente radiactiva es el [^{60}Co] Cobalto 60, esto se debe a 1) La facilidad de su producción, 2) Rayos γ de alta energía y 3) una vida media de 5,27 años.

La producción de ^{60}Co se realiza en el interior de un reactor nuclear mediante la captura de un neutrón por ^{59}Co , llevándose a cabo dos reacciones de captura:



además se sabe que el 99% del isótopo con vida media de 10 min se transforma por transición isomérica al de 5.3 años.

La actividad de la fuente dependerá del uso al que este destinada, por ejemplo para usarse como fuente de irradiación usualmente se emplean actividades de 1 a 5 Ci/g. en terapia contra el cancer se emplean actividades de 1000 Ci. en laboratorios de investigación se emplean actividades de 100 a 10,000 Ci e inclusive fuentes de 100,000. Para la irradiación industrial en escala comercial se emplean fuentes mayores a 1 a 10^6 Ci.

En el Instituto de Ciencias Nucleares donde se desarrolló esta tesis se cuenta con un irradiador -Gamma Beam- del tipo de piscina con una actividad de 50, 000 Ci.

4.4) Unidades de radiación.²⁰

Antes de poder hablar de los métodos empleados para cuantificar la cantidad de radiación utilizada, es necesario nombrar las diferentes unidades empleadas.

CURIE (Ci).

Se define como la cantidad necesaria de cualquier radionúclido para producir 3.700×10^{10} desintegraciones por segundo ($3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) - se le llama un Curie (1 Ci) -. Usualmente se emplean unidades como millicurie (mCi), microcurie (μCi) y en la tecnología de reactores se emplean los Megacuries (MCi = 10^6 Ci).

El sistema internacional de unidades propone la siguiente unidad: un Becquerel que se define como 1 desintegración por segundo (dps).

También tenemos unidades de absorción y de exposición, porque no es lo mismo la cantidad de radiación que absorbe una muestra que la cantidad a la que esta expuesta.

Rad es la medida cuantitativa de energía absorbida por un material. Una dosis de 1 rad equivale a 100 ergs absorbidos por un gramo de material (erg g^{-1}).

En el sistema internacional la unidad de absorción es el Gray (Gy), que se define como 1 joule de energía absorbida por kilogramo de material (J Kg^{-1}), donde $1\text{Gy} = 100 \text{ rad}$.

El Roentgen (R), es la unidad de exposición a la radiación y se define como la cantidad de radiación X o γ tal que la emisión corpuscular asociada por cada 0.001293g de aire⁴ produce en el aire iones que acarreen 1 esu (unidad electrostática) de carga eléctrica de cualquier signo-. Esto significa que 1 R produce 1.61×10^{13} pares iónicos por gramo de aire y corresponde a la absorción de 84 ergs de energía por gramo de aire. Como se puede observar el valor de la energía equivalente de un roentgen varía de acuerdo al material de referencia, por ejemplo en el agua 1 R equivale a 93 ergs g^{-1} o a 0.93 rad para todo rayo X o γ con energías de alrededor de 50 KeV.

El Dosímetro²⁰

Para medir la cantidad de radiación ionizante que recibe o absorbe un material se emplean dos tipos generales de procedimientos: métodos absolutos y métodos secundarios. Un ejemplo de técnica absoluta típica es el uso de una cámara de ionización, normalmente las técnicas absolutas son de difícil empleo en prácticas rutinarias, por lo que usualmente se opta por métodos secundarios tales como la dosimetría química.

La dosimetría química consiste en medir la cantidad de cambio químico causado por la irradiación de un sustrato escogido tras

⁴Este es el peso de 1 cm^3 de aire seco a 0°C y 760mm de presión.

del cual se puede calcular la dosis absorbida. Es necesario conocer el rendimiento radioquímico(G) de la reacción, esto es -el número de moléculas cambiadas por cada 100 eV de energía absorbida-²⁴.

Idealmente un dosímetro químico debe tener una respuesta proporcional a la dosis recibida dentro de un rango de valores, su respuesta debe ser independiente de la velocidad de la dosis, independiente de la temperatura, reproducible en un $\pm 5\%$, y que sea estable en condiciones normales de exposición a la luz y al aire.

Prácticamente ningún dosímetro cumple todos los requisitos, pero el que más se acerca es el dosímetro de Fricks, que consiste en realizar la oxidación de una solución ácida de sulfato ferroso a sulfato férrico en presencia de oxígeno. Para la preparación de la solución, Weiss y coautores²⁵ recomiendan el siguiente procedimiento: disolver 3g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.2 g NaCl , y 110 ml de H_2SO_4 concentrada en la suficiente cantidad de agua destilada para preparar 5 litros de solución, obteniendo una solución 0.0014 M en sulfato ferroso y 0.8 M en ácido sulfúrico, teniendo cuidado en emplear reactivos puros y agua tridestilada.

Para usar el dosímetro de fricks, se coloca una muestra de la solución en la fuente en la posición deseada por un intervalo de tiempo conocido y luego se determina la concentración de iones férricos. Usualmente se emplea análisis espectroscópico, incluyendo una comparación de la densidad óptica de la solución irradiada y no irradiada a una longitud de onda máxima de absorción para el ión férrico de 300m μ . La dosis absorbida por medio (D_a) para la muestra de dosímetro se calcula de acuerdo

con las siguientes ecuaciones.

La energía absorbida (E_a) se expresa por:

$$E_a = 1.602 \times 10^{-19} \times \frac{(\text{moléculas producidas/g})_{\text{rad}}}{\epsilon (\text{producto})}$$

Para calcular la concentración de iones ferricos producidos en epílica la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \text{Iones ferricos (producidos)} &= \frac{(D_0 - D_{00}) (\text{moles})}{\text{cm} (\text{litro})} \times \frac{1 (\text{litro})}{(1000 \rho (\text{g}))} \\ &\times 6.023 \times 10^{23} \frac{(\text{moléculas})}{(\text{moles})} \end{aligned}$$

donde D_0 y D_{00} son las densidades ópticas de la solución de dosimetría irradiada y no irradiada respectivamente, c es el coeficiente molar de extinción a 3000Å en litros/ moles cm, y d es el grosor de la celda en que se efectúa la medición de la densidad óptica) de la muestra en cm.

La dosis absorbida se expresa por la siguiente ecuación,

$$\text{Dosis energía absorbida} = \frac{0.69 \times 10^8 (D_0 - D_{00}) \text{ rads}}{c \cdot d \cdot G (F_g^{-2})}$$

el coeficiente de extinción tiene un coeficiente de temperatura de $+ 0.7\% / ^\circ\text{C}$, por lo que puede ser corregida de acuerdo a la temperatura de ser necesario. Si en la ecuación anterior sustituimos los siguientes valores de $\rho = 1.024$, $\mu = 1.024$ y $G(F_g^{-2}) = 15.5$ para rayos γ de cobalto-60 tenemos,

$$D_{00} = 2.80 \times 10^8 (D_0 - D_{00}) / d \text{ rads} = 1.78 \times 10^{18} (D_0 - D_{00}) / d \text{ eV/g}$$

Para soluciones del dosímetro con una densidad, durante la irradiación, de 1.024,

$$(D_0)_y = 1.78 \times 10^{18} (D_0 - D_{00}) / d \text{ eV/cm}^3$$

Por último, el valor de $G(F_g^{-2}) = 15.5$ es aceptable para cobalto-60, pero varía ligeramente para rayos γ de otro valor energético así como para otro tipo de radiación, la velocidad de

respuesta del dosímetro tiene un límite máximo de dosis medible, por lo que la dosis absorbida no puede ser medida por encima de los 50,000 rads. El límite inferior del dosímetro está alrededor de 4000 rads en una célula de absorción de 1 cm.

CAPITULO III

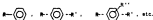
GRUPOS FUNCIONALES

"En algunos casos, algunos derivados aromáticos pueden ser considerados"

"como alifáticos."

1.1) Alifáticos e Hidrocarburos Alifático-Aromáticos. ^{10,17,18}

Estos compuestos se encuentran formados por una parte alifática (que puede tener cualquier grupo funcional) y por una parte aromática, por lo cual se les considera como hidrocarburos alifático-aromáticos o como benzenos mono, di o polisustituídos, siendo su fórmula general:



donde R, R' y R'' no son necesariamente iguales. Las reacciones que tengan R y R' dependerán de los grupos funcionales que posean y en algunos casos dependiendo de su posición en el anillo se llevarán a cabo o no dichas reacciones. Por otra parte dependiendo de la naturaleza de R y R' serán las reacciones que sufra el anillo.

1.1) Homociclos.

Básicamente podemos mostrar a los aromáticos como derivados sustituidos del benceno o de alguno de los compuestos cuyos nombres son reconocidos oficialmente por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), de los cuales citamos algunos ejemplos:



Tolueno



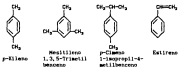
Cumeno



o-Xileno



m-Xileno



Para la nomenclatura se aplican las siguientes reglas:

- 1.- Los compuestos con cadenas laterales largas se nombran anteponiendo el nombre de dicho alquilo a la palabra benceno.
- 2.- Compuestos con cadenas laterales muy complicadas pueden ser nombrados como fenilalcanos (C_nH_n = fenil). Los compuestos que contienen más de un anillo bencénico se nombran como derivados de los alcanos.
- 3.- En el caso de tratarse de compuestos disustituídos la palabra benceno se substituye por el nombre correspondiente a alguno de los compuestos mencionados anteriormente.

1.2) Oxidación

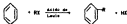
Para la preparación de los arenos consideraremos dos grupos generales de reacciones que son:

1.2.1) Reacciones de Condensación o de Sustitución²⁸

Para la construcción de los arenos es necesario efectuar reacciones de condensación y/o de sustitución en anillos aromáticos, para este fin las reacciones más usadas son aquellas pertenecientes al grupo de reacciones de Friedel-Crafts.

Dentro del campo de la química orgánica se considera a las reacciones de Friedel-Crafts, como las más importantes para la síntesis de moléculas complejas. En términos generales, las

podemos dividir en dos grandes grupos donde cada uno contiene una gran variedad de reacciones, estas son Reacciones de Alquilación y Acilación. Estas se caracterizan por llevarse a cabo entre un halogenuro de alquilo (o de acilo) y un anillo siendo catalizadas por un ácido de Lewis. De una manera esquemática estas se llevan a cabo según lo siguiente:



El sistema de las reacciones de Friedel-Crafts presenta una secuencia de reacción que contiene los siguientes componentes:

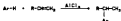
- a) la sustancia a ser sustituida (arillo)
- b) el agente que suministra el sustituyente (halogenuro de alquilo o de acilo)
- c) el catalizador
- d) el disolvente, que en algunos casos es la misma sustancia a ser sustituida.
- e) el producto de sustitución
- f) el producto de eliminación de la forma HX donde X se origina del agente b).

Las reacciones de alquilación consisten en la sustitución de un grupo alquilo (igual a mayor a CH_3 -) a un anillo aromático y las reacciones de acilación consisten en la sustitución de un grupo acilo del tipo $\text{CO}-$ ó $\text{R-CO}-$ a un anillo aromático para formar un aldehído o una cetona aromática, a continuación hablaremos principalmente de la acilación y brevemente de la alquilación como temas complementarios.

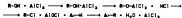
1.2.1.1) Alquilación

En la reacción de alquilación de Friedel-Crafts un átomo de hidrógeno (u otro grupo saliente) de un anillo aromático es reemplazado por un grupo alquilo proveniente de un agente alquilante en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts.

Los agentes alquilantes más empleados son los halogenuros de alquilo, alquenos y alcoholes. Cabe mencionar que también se emplean cetonas y aldehídos en algunos casos.



$\text{Ar-H} + \text{R-OH} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar-R} + \text{H}_2\text{O}$ esta reacción es una simplificación de:



Los catalizadores de Friedel-Crafts para la alquilación son de dos tipos: ácidos de Lewis tales como AlCl_3 , FeCl_3 y BF_3 entre muchos otros, y ácidos de Brønsted-Lowry del tipo de $\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ y H_2PO_4 entre otros.

En las reacciones de alquilación con halogenuros de alquilo y alquenos solo es necesario agregar cantidades catalíticas de cloruro de aluminio, pero en las reacciones en que empleemos alcoholes se requieren mayores cantidades debido a interacciones entre el catalizador y el grupo $-\text{OH}$, lo cual se mencionará más adelante.

Las condiciones de la reacción dependen de varios factores:

1) La actividad del catalizador.

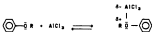
Aunque son necesarias las mediciones de la actividad catalítica, se cuenta para la reacción de alquilación con el siguiente orden de reactividad general para los haluros metálicos más empleados: $AlCl_3 > SnCl_4 > FeCl_3 > TiCl_3 > SnCl_4 > TiCl_4 > TaCl_5 > NbCl_5 > ZrCl_4$ y el orden general para los catalizadores protónicos es $HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Pero debemos señalar que la actividad del catalizador dependerá, entre otros factores, de la naturaleza del agente alquilante (su basicidad) .

La elección del catalizador adecuado está en función de las condiciones de reacción y de las actividades de los otros reactivos.

2) La reactividad de los aromáticos.

La facilidad con que se lleve a cabo una alquilación dependerá de los sustituyentes del anillo aromático. Sustituyentes donadores de electrones, llamados activantes o directores orto-para facilitan la alquilación, mientras que sustituyentes extractores de electrones llamados desactivantes o directores meta, usualmente inhiben la alquilación pero si se cuenta con la presencia de estos sustituyentes la alquilación se puede llevar a cabo con bajas rendimientos.

En algunos casos el efecto activante de grupos como OH -, OR -, NR_2 -, etc. se ve debilitado por la formación de complejos con el catalizador lo cual también reduce la cantidad de catalizador disponible para la reacción.



Una característica muy importante de las reacciones de Alquilación es la tendencia a formar productos mono, di y polialquilados, sobre todo si los grupos alquilantes son simples como metilo y etilo, además de que las condiciones de reacción son predominantes en esta tendencia. Por otra parte es usual la isomerización acompañando a la alquilación debido a transposiciones intra- e inter moleculares.

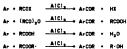
Por último el impedimento estérico juega un papel muy importante en muchas reacciones de alquilación.

En la propilación de mono alquilbenzenos se encontró que a mayor tamaño y complejidad del grupo alquilo, más lenta la propilación.

Se encontró que la velocidad decreciente de propilación es Tolueno > Etilbenzeno > Cumeno > 1-Butilbenzeno.

1.2.1.2) Acilación

La reacción de acilación de Friedel-Crafts para la formación de cetonas consiste en la introducción de un grupo acilo (R-CO-) a un anillo aromático a partir de un agente acilante que puede ser: un haluro de acilo, un anhídrido de un ácido, un éster o un ácido, todos ellos en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts (ácido de Lewis) donde los más usados son tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) y el trifloruro de boro (BF_3).

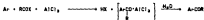


Los agentes acilantes son más reactivos que los alquilantes por lo que las reacciones de haluros de acilo con compuestos aromáticos se llevan a cabo con mayor facilidad que las correspondientes alquilaciones con halogenuros de alquilo.

A diferencia de las reacciones de alquilación la acilación no sufre transposiciones ni isomerizaciones y es muy difícil la introducción de más de un grupo acilo al anillo. Además es característica de la acilación de Friedel-Crafts que en presencia de un director orto-para el derivado para se forma casi en exclusiva.

Reacción

La reacción entre el derivado aromático(Ar-H), el haluro de acilo(RCOCl) y el haluro de aluminio(AlX₃), libera un halogenuro de hidrógeno (HX) y produce un complejo entre la cetona aromática y el haluro de aluminio de donde se libera la cetona por hidrólisis.



Dependiendo de la secuencia en que se adicionan los reactivos se obtienen los tres procedimientos generales en que se llevan a cabo las síntesis de cetonas:

Procedimiento de Fieser.

Es el procedimiento más usado e inclusive Friedel y Crafts los emplearon, básicamente consiste en agregar a la mezcla de reacción el catalizador como último reactivo.

Procedimiento de Rosenmund.

En términos generales consiste en mezclar previamente el compuesto aromático con el catalizador seguido de la adición del haluro de acilo. Este método no es muy recomendado debido a que la presencia de haluro de hidrógeno como impurezas puede causar isomerización o desproporciónación.

Procedimiento de Ferrier.

En este procedimiento el catalizador y el compuesto acilante

se ponen en contacto antes de la adición del sustrato. Esto consiste en la preparación del compuesto de adición entre el halogenuro de aluminio y el haluro de acilo el cual una vez formado reaccionará con el hidrocarburo.

Catalizadores y Solventes.

Generalmente la reacción de acilación se lleva a cabo en disolventes como disulfuro de carbono, diclorometano o dicloroetano en los cuales el complejo $\text{RCOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ es soluble pero el AlCl_3 es prácticamente insoluble. La ventaja de estos disolventes radica en que el compuesto de adición es soluble en disulfuro de carbono pero el producto de acilación forma un complejo insoluble con el catalizador el cual puede ser separado fácilmente y convertido en cetona por hidrólisis quedando las impurezas disueltas en el disolvente.

Se ha observado que en la reacción de acilación la cantidad de cetona obtenida es proporcional a la cantidad de catalizador presente en la reacción, esta se acepta con poco más de una proporción mol a mol del catalizador y del reactivo acilante.

Un equivalente molar de catalizador produce, dependiendo del agente acilante, una molécula del complejo de adición en el caso del anhídrido de ácido cada molécula requiere dos de AlCl_3 para producir una de complejos.



En el caso de un déficit de catalizador, la conversión de la reacción disminuirá por la subutilización del agente acilante, además de la posible condensación intramolecular de la cetona parcialmente complejada. En el caso contrario un exceso ocasiona un aumento de residuo o produce isomerización.

1.2.1.3) Mecanismos de las reacciones de Friedel-Crafts.

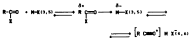
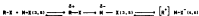
Para que las reacciones de Friedel-Crafts se lleven a cabo, se requiere la presencia de un compuesto electrofílico lo suficientemente reactivo como para interactuar con donadores π o σ . Generalmente el enlace C-halógeno (para Halogenuros de acilo) y el enlace C-Ligando (de algún otro grupo funcional), no poseen la suficiente polaridad como para permitir la reacción entre el agente acilante y el sustrato (hidrocarburo) pero un enlace con una base heteroatómica (donador- π) frecuentemente permite esta reacción sin catalizadores. De ahí que esperemos la formación de un complejo catalizador-agente acilante capaz de producir un reactivo altamente polar o un agente catiónico suficientemente electrófilo como para producir la reacción. Por último señalaremos que la acilación de Friedel-Crafts se lleva a cabo indistintamente de si el sustrato es aromático o alifático.

Las reacciones de Friedel-Crafts se dividen en las siguientes etapas:

- a) Formación del complejo reactivo-catalizador.
- b) Reacción del sustrato con el complejo reactivo-catalizador.
- c) Eliminación final o adición del carbocatión intermedio formado en el paso anterior.

Desde un punto de vista general, cualquier haluro de acilo o de arilo es capaz de coordinarse con los electrones libres, no compartidos, de un heteroátomo en presencia de un catalizador ácido (ya sea de Lewis o de Brønsted). Los ácidos de Lewis pueden coordinarse con electrones no apareados, pero interactúan débilmente con pares de electrones de enlace, pero los ácidos altamente protónicos requieren forzadamente de la formación de un

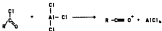
intermediario catiónico, de esta manera el primer paso de las reacciones de Friedel-Crafts dependerá de la formación de complejos de adición según el caso:



Además de que los complejos $[R^+] M-\overset{\delta-}{X}(\text{Cl}, \text{Al})$ y $[R-\overset{\delta-}{C}(=O)^+] M-\overset{\delta-}{X}(\text{Cl}, \text{Al})$ actúan como carbocationes, los cuales pueden producir una sustitución electrofílica aromática al toparse con un sistema π -donador,



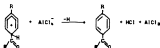
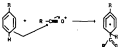
Lo que nos daría los pasos b) y c).



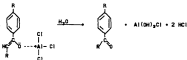
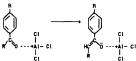
donde el catión, $R-\overset{\delta-}{C}(=O)^+$, presenta el siguiente equilibrio:



Este catión actúa de la siguiente forma:



Para las acilaciones se puede tener un paso adicional, en el cual el catalizador vuelve a formar un complejo con el oxígeno de la cetona.



este complejo se hidroliza fácilmente en medio ácido, liberándose la cetona y destruyéndose el catalizador.

1.2.2. Reacciones para la Conversión de Cadenas Laterales

Apartir de bencenos sustituidos, contamos con un gran número de reacciones para transformar las cadenas laterales en el

compuesto deseado. De estas reacciones mencionaremos solo aquellas empleadas en el presente trabajo:

1.2.2.1) Reacción de celulosas con PCl_5 ^{20, 21, 22, 23, 24.}

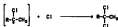
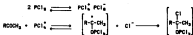
Esta reacción se emplea para la obtención de gem-dicloruros ($R-CCl_2-CH_2$), cloracetatos (RCO_2CH_2Cl) e una mezcla de sales, la cual es empleada generalmente para la obtención de acetiluros si se tratare con una base fuerte.

Esta reacción puede efectuarse en dos formas generales y dependiendo del procedimiento el mecanismo de reacción variará.

A) Empleando el PCl_5 sólido y usando la celosa como solvente y reactivo. ²⁵

El primer procedimiento para efectuar esta reacción consiste en colocar el PCl_5 sólido en un matraz y agregar poco a poco la celosa.

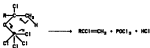
Se ha establecido que la estructura del PCl_5 en estado sólido es $PCl_4^+ PCl_6^-$. PCl_4^+ tetrahédrico y PCl_6^- octaédrico siendo PCl_4^+ la especie reactiva por lo que algunos autores proponen el siguiente mecanismo de reacción a partir de dicha especie:



donde apartir del ión $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{PCl}_5 \end{array} \right]$ se puede formar el compuesto,

clorocetina $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ además se propone que del compuesto intermedio $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{PCl}_5 \end{array} \right]$ se puede obtener la clorocetina por un

mecanismo que incluye a un anillo de seis átomos.

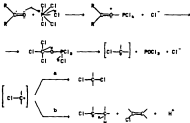


B) Enzucando al PCl_5 disueltos.²⁰

El segundo procedimiento consiste en disolver previamente al PCl_5 en un disolvente del tipo del tetracloruro de carbono (CCl_4), cloroformo (CHCl_3), cloruro de metilo (CH_3Cl) y dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) o algún otro disolvente adecuado. A esta solución se le

agrega después la cetona.

Sabemos que el PCl_5 en solución forma un dímero P_2Cl_{10} , $PCl_5^+ PCl_5^-$ en algunos disolventes y su mecanismo de reacción se verifica en la misma forma que si estuviera sólido. En otros disolventes forma un monómero PCl_5 a menos de 35° por lo que el mecanismo de reacción se verifica de acuerdo a lo siguiente:



1.2.2.2) Reacciones de formación de dobles y triples enlaces.

Para la transformación de cadenas laterales, es común la formación de insaturaciones (dobles y/o triples enlaces), las cuales pueden ser asociadas a su vez a un gran número de reacciones que amplia las posibilidades de síntesis.

Estas reacciones para la formación de insaturaciones, se verifican cuando en cadenas alifáticas se encuentran presentes halógenos o alcoholes (grupos $-OH$) como sustituyentes, estos últimos solo permiten la formación de dobles enlaces.

Las reacciones para la preparación de dobles y triples ligaduras son:

Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo.²⁰



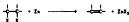
Facilidad de deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo: 3° > 2° > 1°

Deshidratación de alcoholes.²¹

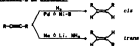


Facilidad de deshidratación de alcoholes: 3° > 2° > 1°

Deshalogenación de dihalogenuros vecinales.²²



Reducción de alquinos.²³



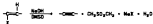
Deshidrohalogenación de dihalogenuros de alquilo.²⁴



Deshalogenación de tetrahalogenuros.²⁴

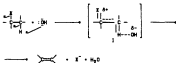


Deshalogenación de Halogenuros de Vinilo.¹



Como se puede observar esta última reacción es un caso especial de la deshidrohalogenación de dihalogenuros de alquilo en la cual la última etapa requiere de una base muy fuerte del tipo de la sodamida (NaOH) o de la sosa en dimetilo sulfato (NaOH/MSO), que genera la base fuerte $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3^-$.

La reacción más usada para la formación de dobles enlaces olefina es tratar con una base fuerte en solución alcohólica a compuestos con uno o mas halógenos sustituyentes, cuando tenemos presente un hidrógeno de alquilo como sustituyente de un anillo aromático, podemos recurrir a la formación de una doble o triple ligadura por este procedimiento al cual se verifica de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:



En este mecanismo de reacción la presencia del complejo intermedio I sugiere que la reacción es una eliminación bimolecular E_2 .

2. Halogenuros de alquilo.

En la síntesis de moléculas complejas del tipo de los ácidos, es muy frecuente el empleo de Halogenuros de alquilo como materia prima, debido a la gran cantidad de reacciones que presentan por la presencia del halógeno, por este mismo es conveniente mencionar algunas de sus características.

Su fórmula general es $R-X$, donde R no es arilo, estos compuestos presentan todas las reacciones características de los grupos funcionales que posean, pero como Halogenuros dan básicamente las mismas reacciones que los halogenuros de etilo, isopropilo o *t*-butilo.

2.1. Propiedades Físicas.

Debido a la presencia del halógeno, presentan un peso molecular mayor al de los alcanos con igual número de carbonos, esto produce que sus puntos de ebullición sean considerablemente más altos que los de los alcanos aumentando además, para un grupo alquilo determinado con el peso atómico del halógeno, pero a pesar de que son bastante polares son incapaces de formar puentes e hidrógeno por lo que son insolubles en agua, pero son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos típicos.

2.2. Propiedades Químicas.

Básicamente podemos decir que los halogenuros de alquilo sufren las reacciones características de sus grupos funcionales. La presencia del halógeno produce que estos compuestos presenten reacciones de ELIMINACION y de SUSTITUCIÓN MOLECULAR, por lo que pueden producir la formación de cualquier grupo funcional, por ser tantas las reacciones de estos compuestos no las citaremos.

3) Identificación espectroscópica de grupos funcionales.

La identificación de los grupos funcionales presentes en una

molécula pueda realizarse fácilmente aplicando Espectroscopia en el Infrarrojo(IR) y Resonancia Magnética Nuclear Protónica(RMN).

3.1. Espectroscopia en el Infrarrojo IR²⁷

Esta técnica consiste en registrar los cambios producidos en la vibración de los enlaces de los grupos funcionales de una molécula al absorber estos luz infrarroja. El registro consiste en una gráfica de absorbancia contra frecuencia de absorción, en donde se encuentran las bandas de absorción características para cada grupo funcional de acuerdo a la siguiente tabla:

Enlace	Tipo de compuesto	Rango de frecuencia (cm ⁻¹)
C—H	Alcanos	2850-2960 1250-1470
C—H	Alquenos	3020-3090 (vs) 1675-1600
C—H	Anillos aromáticos	3000-3100 (vs) 1675- 1770
C=C	Alquenos	3000
C=C	Alquenos	1640-1680 (vs)
C=C	Alquenos	2100-2260 (vs)
C=C	Anillos aromáticos	1600, 1480 (vs)
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres.	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres.	1690-1760
O—H	Alcoholes secundarios, fenoles.	3610-3640 (vs)
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600 (vs)
	Ácidos carboxílicos	2500-3000 (vs)
N—H	Aminas	3300-3500 (vs)
C—N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260 (vs)
—NO ₂	Nitrocompuestos	1515-1560 1345-1385

v, moderada y vs, variable

3.2. Resonancia Magnética Nuclear Protónica(RMN).²⁸

Se considera que ciertos núcleos tienen aptitud a tendencia de

giro, uno de estos núcleos es el ^1H o protón. Al girar esta partícula cargada genera un momento magnético a lo largo del eje de giro. Si colocamos este protón en un campo magnético externo su momento puede alinearse con o contra el campo externo, la alineación con el campo es la más estable por lo que se debe absorber energía para orientar al Iman protónico, esta energía absorbida dependerá de la intensidad del campo externo así como de la protección que le brinda la molécula al protón por la posición en la que este se encuentra.

Un espectro de RMN consiste en una gráfica de absorción contra la intensidad del campo expresado como δ o ppm, donde el $\delta=0$ equivale a la zona de campo alto y se asigna como la posición de la señal del tetrametilsilano ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), por lo que la mayoría de los desplazamientos característicos del protón de un grupo funcional dado, aparecerán campo abajo de este punto de acuerdo a la tabla siguiente:

Tipo de protón característico		Desplazamiento químico ppm (δ)
Ciclopropano		0.2
Primario	RCH_2	0.9
Secundario	R_2CH	1.3
Terciario	R_3CH	1.5
Vinílico	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.5-5.9
Acetilénico	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2-3
Aromático	A_r-H	6-8.5
Bencílico	$\text{A}_r-\text{C}-\text{H}$	2.2-3
Alílico	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$	1.7
Fluoruro	$\text{HC}-\text{F}$	4-4.5
Cloruro	$\text{HC}-\text{Cl}$	3-4
Bromuro	$\text{HC}-\text{Br}$	2.5-4
Yoduro	$\text{HC}-\text{I}$	2-4
Alcoholes	$\text{HC}-\text{OH}$	3.4-4
Eteres	$\text{HC}-\text{OR}$	3.3-4

Tipo de proton caracteristicos		Desplazamiento quimico ppm (δ)
Esteres	RCOO—CH	3.7-4.1
Esteres	HC—COOR	3-3.3
Acidos	HC—COOH	2-3.4
Compuestos carbonilicos		
carbonilicos	HC—C=O	2-3.7
Aldehidicos	RCHO	9-10
Hidroxilicos	OH	1-5.5
Fenolicos	Ar—OH	4-12
Enolicos	C=C—OH	13-17
Carboxilicos	RCOOH	10.5-12
Amino	NH_2	1-5

CAPITULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

"Dada una plégarie en la
abundancia por la mala que
vendra."

-Dña. Mariana 1888.

1. Preparación de Benzinas.

Cloruro de Acetilo (CH_3COCl):

Se destilaron 100 ml de este reactivo en un equipo sencillo de destilación a aproximadamente 35°C , en el interior de la campana de extracción por tratarse de un reactivo tóxico. Se guardó el destilado en presencia de sílice molecular, en un frasco que se selló para evitar la hidratación del reactivo.

1,2-Dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$):

Se secó un litro de este reactivo con hidruro de calcio por 24 hrs. al término de las cuales se destiló el reactivo empleando una trampa para agua de Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) o de Hidruro de Sodio (NaOH).

Benceno (C_6H_6):

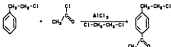
Se secó con Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) por un día y después se destiló empleando una trampa para humedad de Hidruro de Sodio (NaOH).

Etileno (C_2H_4):

Para eliminar los inhibidores que contiene se destiló a presión reducida, se guardó al abrigo de la luz y en refrigeración, puesto que libre de inhibidores polimeriza fácilmente a temperatura ambiente y en presencia de luz.

3) Reacciones para la Síntesis del PAlil- α -clorostireniléptico y del PAlil(α -estireniléptico-co-estireniléptico).

2.1) Síntesis del reactivo 2-clorocetilbenzeno.



En un matraz de tres bocas de 1E, se agregaron 70 ml (0.53 mol) de cloruro de etilbenzeno, 400 ml de dicloroetano p.p.p. y 43 ml (0.6 ml) de cloruro de acetilo recién destilado, se colocó el matraz en un baño de hielo y así a 0°C se conectándose al matraz a una corriente de Nitrógeno (N₂) así que se mantuvo todo el tiempo de la reacción.

Se conecta un buen agitador mecánico, una vez que la temperatura se estabilizó a 0°C se agregó el Tricloruro de Aluminio anhidro (AlCl₃) en pequeñas porciones y con agitación constante, cuidando que la temperatura en ningún momento exceda los 5°C.

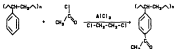
Terminada la adición, se retira el baño de hielo y se continuó la agitación de 2 a 3 horas mas hasta que alcanzará la temperatura ambiente. Pasado el tiempo de agitación se puso el producto resultante a un vaso que contenía agua con hielo y unos mililitros de Acido Clorhídrico (HCl). El transvase se efectuó poco a poco porque el tricloruro de aluminio (AlCl₃) reacciona violentamente con el agua.

Una vez que el producto se hidrolizo se separaron las fases empleando un método de adición y se extrajo el p-acetil-2-cloroetilbenceno con dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$). (La extracción también puede hacerse con dicloro metano o con cloroformo ($CHCl_3$) pero con este último el rendimiento es menor y la fracción orgánica es lechosa). Se desechó la parte acuosa, la parte orgánica se secó con Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$) anhidro y se trató con carbón activado para eliminar impurezas coloridas, se filtró la solución y se eliminó el disolvente evaporado o destilando con bomba de agua.

Para la obtención del producto puro se destiló el producto anterior con muy buen vacío, este destiló a $115^{\circ}C$ a 0.4 mm de Hg. El producto se guardó en refrigeración y al abrigo de la luz.

El producto obtenido es el p-acetil-2-cloroetilbenceno, líquido ligeramente amarillo del cual se obtienen 34g que correspondieron a un 38% de rendimiento. El desarrollo de la reacción se siguió con cromatografía de capa fina.

2.2. Síntesis del Polipropacetilacetileno a Polivinilacetofeno



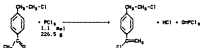
Se disolvieron 15g de poliestireno en 500ml de dicloroetano en un matraz de boca de liras bocas. Se conectó un buen agitador mecánico enfriándose la solución a $0^{\circ}C$, una vez que la temperatura se estabilizó se agregará 24g de tricloruro de aluminio anhidro

en pequeñas porciones y con agitación constante, cuidando que la temperatura en ningún momento sobrepasara los 5°C.

En cuanto se agrego el tricloruro de aluminio, la viscosidad de la solución aumento haciendose difícil la agitación, una vez terminada la adición se continuó la agitación por una hora. Obtuvimos un precipitado rojo el cual se lavó con HCl al 5% hasta que desapareciera completamente el color rojo. Se colocó el precipitado en la estufa a una temperatura inferior a 100°C por un par de horas hasta que secase completamente.

Una vez seco se molió finamente y se extrajo con benceno caliente el compuesto deseado. Obtuvimos el poli-p-acetilestireno con un 20% de rendimiento.

2.3 Síntesis del p-cloroacetil-2-cloroetilbenzeno.



En el interior de la campana de extracción se colocó un matraz kitazato conteniendo 113.57g(0.55 mol) de PCl₅ con un agitador magnético. A este se le conectó un embudo de adición que contenía 78.7g(0.43 mol) de p-acetil-2-cloroetilbenzeno, se agregó este gota a gota al PCl₅ y se continuó la agitación hasta que la solución estuviera casi transparente (usualmente se requieren de 24 a 48 hrs) de ser necesario se calentó ligeramente el matraz para que la reacción se llevara a cabo, pero sin exceder los 40°C.

Se evaporó el HCl y el PCl₅ con el auxilio de una bomba de

agua. Una vez hecho esto se transfirió el producto a un vaso conteniendo agua y un poco de trietilamina (de 5 a 10 ml), empleada para eliminar el HCl residual. Se separaron las dos fases con un embudo de adición y se desechó la fase acuosa mientras que la fase orgánica se lavó con sulfato de magnesio anhidro tratándose después con carbón activado para eliminar impurezas coloridas. Se filtró la solución y se destiló a alto vacío. Nuestro compuesto destiló a 118°C a 0.025 mm de Hg; por cromatografía de capa fina espesimos que obtuvimos una mezcla de dos compuestos el



p-chloroacetil-2-cloroetilbenzeno

y el

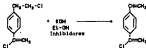
p-gadicloroacetil-2-cloroetilbenzeno



obteniéndose

esta mezcla con un 77% de rendimiento.

2.41 Síntesis del p-chloroacetilacetilbenzeno a p-chloroacetilacetileno.



Se disolvieron 33g de Hidróxido de potasio (KOH) en 306ml de

etanol (Et-OH) en un matraz de boideo 11, se agregaron 24g de p-a-cloroestiril-2-cloroetilbenceno, un poco de azufre o hidróquinón como inhibidores de polimerización poniéndose la reacción a refluxo por dos horas.

Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se traspasó a un vaso con agua y hielo, se extraje el producto con éter etílico (C_2H_5O), secándose con sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$) y tratándose con carbón activado para eliminar impurezas coloridas, se filtró la solución y sin calentar se evaporó el éter en la campana de extracción.

Una vez evaporado todo el éter, se destiló el producto con muy buen vacío destilando este a $65^\circ C$ a 0.025mm de Hg, obteniéndose el p-a-cloroestirilbenceno o p-a-cloroestirilestireno con un 76% de rendimiento. Se siguió el desarrollo de la reacción con cromatografía de capa fina y empleando este método junto con cromatografía de gases se supo que obtuvimos una mezcla de productos, correspondientes al

p-a-cloroestirilbenceno



y al



p-pentachloroestirilbenceno.

2.3) Polimerización del p-clorostenilacrilato.

2.3.1) Preparación del Catalizador.

El catalizador empleado es el AIBN, Azobisisobutironitrilo de nombre comercial V500 y producido por DUPONT.



Se purificó recristalizándolo con metanol absoluto y se filtró caliente en un embudo de porcelana, se secó en desecador de sales y se guardó bien sellado en el refrigerador al abrigo de la luz.

Para la reacción se preparó una solución de 0.0985g en 10ml de benceno seco y destilado (preparado anteriormente), correspondiente a 0.0008 moles por mililitro de solución.

2.3.2.) Polimerización.

Se prepararon dos ampollitas con las siguientes cantidades de catalizador, disolvente, p-clorostenilacrilato y estireno:

Compuesto	Tubo	
	1	2
p-clorostenilacrilato	0.5867g (3.58 moles)	1.2299g (7.50 moles)
Estireno	0	0.78g (7.50 moles)
Benceno	2 ml.	0
AIBN (moles)	0.0008	0.1450

Tabla 3.1

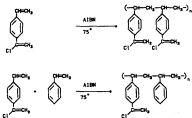
Debido a que el oxígeno del aire inhibe la polimerización por radicales libres, se degasificaron tres veces las ampollitas y se

sellaron al vacío. Después se colocaron en un baño maría a 75°C por 48 hrs., tras este tiempo se abrieron las ampollitas y el polímero se precipitó en metanol, se dejó en reposo la solución unas horas para que las partículas crecieran, al cabo de lo cual se filtró. Se colocaron los polímeros en un desecador de vacío por varias horas hasta que estuvo bien seco. Se obtuvieron los siguientes rendimientos:

Tubo 1: 37% de rendimiento en la formación del poli-*m*-clorostilbenestireno.

Tubo 2: 45% de rendimiento en la formación del poli-*m*-clorostilbenestireno-co-estireno).

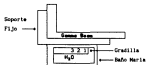
A estos polímeros se les determinó su peso molecular por GPC, su análisis elemental, se obtuvieron sus espectros de infrarrojo y sus puntos de fusión.



3.6.3 Irradiación del polivinilcloruro-cloruro y del polifluorocloroetileno-co-cloruro.

Para la irradiación de estos polímeros se prepararon tres espelietas, una para el polímero y dos para el copolímero.

Los polímeros debían recibir una dosis de 50Mrads a una temperatura de 60°C, por ello se realizó una dosimetría en el Gamma Beam para encontrar la intensidad adecuada. Para las posiciones indicadas en el diagrama siguiente se obtuvieron los valores de la Tabla 3.2.



Posición	Intensidad Procedio Mrad/hr
1	0.4347
2	0.4908
3	0.4911

Tabla 3.2

Teniendo las intensidades, se determinó el tiempo necesario para la irradiación de cada espelietta según correspondió a su posición como se ilustra en la tabla 3.2.

Posición	Intensidad Promedio Mrad/hr	Tiempo	
		Horas	Minutos
1	0.4347	115	4900
2	0.4908	101	8112
3	0.4911	101	8108

Tabla 3.3

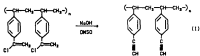
Terminado el tiempo de irradiación se obtuvo por GPC el peso molecular de cada polímero y sus espectros de infrarrojo.

3.1.1 Síntesis del poli- α -clorotereftaleno.

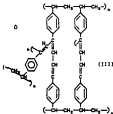
En un matraz Erlenmeyer se disolvieron, bajo atmósfera de nitrógeno seco (N_2) y con muy buena agitación, 0.76g de sosa (NaOH) y 10.66ml. de dimetil sulfoxido (DMSO). Una vez que la sosa se disolvió, se agregaron poco a poco, 1.6g del poli- α -clorotereftaleno cuidando que la temperatura no excediera los 20°C , se agregaron sulfuro e hidrocúinona como inhibidores de polimerización. Terminada la adición del polímero se continuó la agitación por 24 hrs.

Terminado el tiempo de reacción se transfirió la mezcla de reacción a un vaso con agua y hielo. El polímero es insoluble en agua por lo que la separación se fue sencilla, se obtuvo un precipitado café oscuro. Se secó y se determinó un rendimiento del 12%.

Se intentó recristalizar el polímero pero este resultó insoluble en todos los disolventes empleados, no se le pudo determinar punto de fusión pero sabemos que si este existe, es mayor a 275°C . El producto obtenido es un polímero reticulado.



(III)

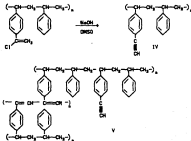


3.2.1 Síntesis del polio-*o*-nitroestireno-co-estireno.

En un matraz kitazato se disolvieron, bajo atmósfera de nitrógeno seco y con buena agitación, 0.36g de sosa y 10ml de dimetil sulfoxido (DMSO), una vez que la sosa se disolvió se agregaron poco a poco 0.6g del polio-*o*-cloroestireno-co-estireno disuelto en DMSO/THF, se cuidó que la temperatura en ningún momento excediera los 20°C, se agregaron azufre e hidroquinona como inhibidores de polimerización.

En cuanto se agregó el polímero, la solución se volvió oscura. Terminada la adición del polímero se continuó la agitación por 24 hrs. Transcurrido este tiempo se transvasó la mezcla de reacción a un vaso con agua y hielo. El polímero es

insoluble en agua por lo que su separación es muy sencilla. Se obtuvo un precipitado negro o café muy oscuro que se secó en desecador de vacío, una vez secó se extrajo con benceno la parte soluble del producto y se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los dos productos. Se obtuvo un rendimiento del 52% en la síntesis del poli(α -cloracetilacetileno-co-estireno).



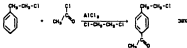
CAPITULO IV

RESULTADOS

"No hay nada más triste a
diciendo que las generaciones
cambian el mundo."

-John. Cooper. Smithsonian 1999-

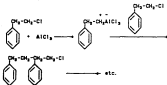
1.1 Síntesis del *m*-2-clorotilbenceno y del 2-clorotilbenceno.



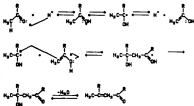
Obtenemos el producto puro mediante su destilación a presión reducida, dicho compuesto destila a 115°C a 0.4 mm de Hg obteniéndose un líquido amarillo pálido en una cantidad equivalente a un 26% de rendimiento.

El bajo rendimiento en la acetilación se puede explicar porque nuestra materia prima y/o nuestro producto tienden a sufrir respectivamente una de las siguientes dos reacciones que provocan la formación de un residuo oleaginoso.

- La alquilación del 2-clorotilbenceno en presencia de un ácido de Lewis.



- La condensación aldólica de la cetona obtenida en la acilación a través de una catalisis ácida²⁸.



Por último debemos señalar que los cationes de alquilo no intervienen en la reacción de condensación, esta se verifica exclusivamente através de un Ión Oxonio que funciona como intermediario catiónico orgánico.

Esta tendencia a disociar de las cetonas, se torna crítica cuando la reacción de Friedel-Crafts se verifica a partir de Poliestireno. Cuando la cetona disocia las moléculas que intervienen son muy grandes, en consecuencia un dímero del Polip-estireno fácilmente se vuelve insoluble a causa del tamaño de sus moléculas, atrapando entre estas a la cetona que no han disociado. Esto no solo disminuye el rendimiento sino que dificulta la separación de la cetona.

Para el caso de la síntesis del p-estireno la solución probable sería efectuar la reacción según el procedimiento de Ferrier que consiste en primero hacer a reaccionar el catalizador y el reactivo acilante para posteriormente agregar el polímero en solución a esta mezcla. Meir y Mills²⁰ reportan una acilación del PCE siguiendo este método.

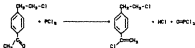
Es necesario señalar que en esta reacción se obtiene un 75% de rendimiento de producto puro, pero es necesaria la purificación de este producto por que en la siguiente reacción cualquier resto de $AlCl_3$ presente, inhibe o afecta la siguiente reacción como lo señalan Newman y costores²¹.

Para caracterizar estos productos se obtienen sus espectros de infrarrojo y se comparan con los espectros de las materias primas respectivas.

En las figuras 4.1 y 4.2 se observan los espectros del 2-clorostilbeneno y p-acetil-2-clorostilbeneno respectivamente, como se puede observar: la principal diferencia es la presencia en la figura 4.2 de una banda muy intensa en 1682 cm^{-1} junto con un pequeño substrato en 3346 cm^{-1} correspondientes al grupo C=O .

En las Fig. 4.3 y 4.4 tomamos los espectros del poliestireno y del poli p-clorostireno respectivamente, en ellos observamos como principal diferencia la aparición de la misma banda en 3081 cm^{-1} junto con su sobretón en 3345 cm^{-1} correspondientes al grupo $\text{C}=\text{C}$.

Síntesis del p-clorostilil-p-clorostilbenceno.



Esta reacción se verifica de acuerdo al mecanismo de reacción que se muestra en el capítulo II, pag 41-43. Con el fin de llegar al producto deseado con un rendimiento adecuado, la reacción debe continuar hasta que todo el PCl_5 ha reaccionado. Podemos saber que esto ha sucedido siguiendo el desarrollo de la reacción con cromatografía de capa fina y observando la solución, cuando esta transparente y solamente quedan unos cuantos cristales precipitados, sabemos que prácticamente todo el PCl_5 ha reaccionado. Por otra parte si la solución se encuentra turbia y con o sin levante precipitado, es conveniente calentar un poco la solución cuidando que la temperatura no sobrepase los 35°C .

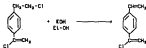
Para la obtención del compuesto puro efectuamos su destilación a presión reducida, el producto destila a 118°C a 0.25 mm de Hg . Empleando cromatografía de capa fina sabemos que este producto es una mezcla de tres compuestos probables: el p-clorostilil-p-clorostilbenceno como producto principal, el p-clorostilil-2-clorostilbenceno, y restos de la

p-2-cloroetilacetofenona.

Para la identificación de esta mezcla de compuestos se obtiene su espectro en el infrarojo y se compara con los del producto anterior, este espectro se puede ver en la fig. 4.5. En este espectro se puede observar que la banda en 1682 cm^{-1} ha desaparecido casi completamente, pero la presencia de ella se debe a que nuestro compuesto está un poco contaminado por el producto anterior que no reacciona y que destila en el mismo rango de temperatura, por otra parte los dos productos de esta reacción sirven para las siguientes reacciones por lo que no es necesario intentar su separación.

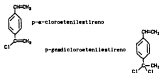
Con el fin de disminuir la cantidad de p-2-cloroetilacetofenona remanente en la reacción se intentó un ligero cambio, previamente a la adición de este producto se disuelve el PCl_5 en dicloroetano y se deja agitando por un lapso de 1 a 2 horas pasadas las cuales se adiciona la p-2-cloroetilacetofenona. Este cambio permite una mejor conversión de este reactivo en el p-2,6-dicloroetil-2-cloroetilbenceno y el p-4-cloroetil-6-cloroetilbenceno lo cual se demuestra con cromatografía de capa fina y con la casi completa desaparición de las bandas correspondientes al grupo carbonilo en el espectro de infrarojo como se observa en la fig. 4.6.

3) Síntesis del *o*-clorocrotenilacetileno.



Esta reacción se verifica de acuerdo al mecanismo de reacción correspondiente a una deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo que se menciona en el capítulo II, páginas 43-44.

El desarrollo de la reacción se sigue por cromatografía de capa fina la cual junto con cromatografía de gases nos indica la presencia de una mezcla de productos, el *p*-clorocrotenilacetileno y el *p*-gemdiclorocrotenilacetileno.



Como en las reacciones anteriores la forma más conveniente de obtener nuestro producto puro se efectuará su destilación a presión reducida. Esta mezcla de compuestos destila a 45°C a 0.025 mm de Hg obteniéndose un 76% de rendimiento.

Se intentó caracterizar estos compuestos empleando un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases, pero a la temperatura a la que funcionaba este aparato (250°) se presentaba dimerización y la descomposición de estos compuestos

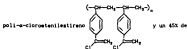
por lo que en el cromatograma que se observa en la figura 4.7, la mayor parte de los valores registrados corresponden a los pesos moleculares de dímeros o de productos de descomposición de la muestra. Los pesos moleculares comprendidos entre 6 y 8 minutos corresponden a estos dos compuestos, a partir de 8 minutos los pesos moleculares suben drásticamente correspondiendo a los dímeros de nuestros compuestos.

Este comportamiento de nuestros compuestos se debe a dos razones principalmente: 1) Los compuestos para- tienen una estructura simétrica que junto con su peso molecular elevan mucho el punto de ebullición el cual solo es posible alcanzar a presión reducida, de otra manera nuestro compuesto tiende a descomponerse. 2) La presencia de dobles enlaces hacen que este compuesto sea altamente sensible a la temperatura polimerizando fácilmente aún a temperatura ambiente.

El espectro de infrarrojo de este compuesto se muestra en la figura 4.8. en términos generales no se observa algún cambio drástico en este espectro con respecto al del compuesto anterior, la presencia de un átomo de cloro produce la aparición de una serie de bandas suaves en la región comprendida entre 800 y 600 cm^{-1} las cuales no son características únicamente del enlace C-Cl por lo que fácilmente se las confunde con sobretonos ocasionados por otros compuestos.

4) Polimerización y copolimerización del α -clorostirenilo estileno.

Se prepararon dos lotes de polímero y de copolímero mediante el procedimiento descrito en el capítulo anterior, obteniéndose un 37% de rendimiento en la formación del



rendimiento en la obtención del



poli(α -clorostireniloestireno-co-estireno).

Comparando las reactividades del estileno y del cloruro de vinilo encontramos que este último prácticamente no es susceptible a un ataque por radicales libres gracias a la atracción del cloruro sobre los electrones π del doble enlace. Es por esto que sabemos que la reacción de polimerización se verifica casi exclusivamente através del extremo estileno de nuestra molécula.

Realizamos el análisis elemental de una muestra del Copolímero [poli(α -clorostireniloestireno-co-estireno)] para determinar el porcentaje de carbono y se obtiene que este corresponde al 85.74 % de la muestra.

Reemplazando la fórmula siguiente²⁷, $\frac{\sum P_n C_n + Y P_n C_n}{\sum P_n C_n + Y P_n C_n} = X$ y el

valor del porcentaje de carbonos en la muestra, obtenemos que nuestro copolimero está formado en una proporción de 1 : 1.5 por los diferentes monómeros *p*-clorostenilbenceno y estireno respectivamente.

Por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) obtenemos los valores enunciados en las tablas 4.1 y 4.2 para el Número promedio de pesos moleculares (\overline{M}_n), el Peso promedio de pesos moleculares (\overline{M}_w) y el valor α que es el cociente entre ambos valores ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) para cada uno de los lotes de polímeros con los que trabajamos.

Estos valores se ven afectados en diferente forma según el tipo de molécula presente en el polímero. Las moléculas de bajo peso molecular afectarán principalmente a \overline{M}_n , mientras que las de pesos elevados afectan a \overline{M}_w ²⁷, por otra parte el valor α debe valer 1 para una relación normal. El saber esto se aplica por que cuando una molécula a sufrido reticulación el valor que se vera

es

NOTA:



Donde $P_n C_n$ y $P_n C_n$ son el peso del carbono presente en la molécula A y B respectivamente, P_n y P_n son el peso molecular de A y B respectivamente y X e Y son la relación en que se encuentran cada uno.

afectado mas notoriamente sera \overline{M}_w .

Muestra	\overline{M}_n	\overline{M}_w	I_d
Polimero	4551	8674	1.9
Polimero irradiado	4551	16531	1.5
Copolimero (pico 1)	39065	74455	1.9
(pico 2)	7790	25413	3.3
Copolimero (pico 1)	48435	141905	2.9
irradiado (pico 2)	6996	31508	4.5

Tabla 4.1 correspondiente al Lote I.

Muestra	\overline{M}_n	\overline{M}_w	I_d
Polimero	3109	6495	2.1
Copolimero	3518	8017	3.2

Tabla 4.2 correspondiente al Lote II

Con el objeto de obtener una medida comparativa de la estabilidad de nuestros productos, se efectúa la irradiación de un lote de sabon compuestos a fin de que reciban una dosis de 50 Mrads, dosis a la cual el poliestireno reticula notablemente, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.

Podemos observar que el polimero (Polí α -clorostirenilbenzoil) no registra ningún cambio en su valor \overline{M}_n despues de la irradiación, el valor \overline{M}_w prácticamente se duplica mientras que el valor I_d disminuye ligeramente.

En el Copolimero (poli(α -clorostirenilstireno-co-estireno)) se puede observar un ligero aumento en \overline{M}_n para el pico 1 y una ligera disminución en el valor del pico 2, por lo que respecta a los valores \overline{M}_w e I_d se observa un aumento casi del doble para el pico 1.

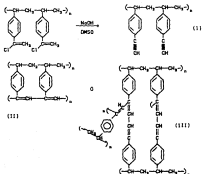
El comportamiento anterior del polímero y del copolímero frente a la radiación puede atribuirse a que estos polímeros se reticularon ligeramente a cargo del extremo saturado de sus moléculas, esto es de una manera similar a la reticulación del poliestireno, porque sabemos que algunos polímeros similares a este último al encontrarse frente a la radiación, sufren rupturas en su cadena principal generando radicales libres que reaccionan con otras cadenas u otros radicales libres produciendo una reticulación del polímero lo cual se comprueba con un aumento en los valores \bar{M}_n a 10^6 . Por otra parte generalmente estos polímeros no sufren rupturas de sus dobles enlaces frente a la radiación, por el contrario normalmente se generan dobles enlaces al combinarse los radicales libres por un mecanismo de desproporción. En cambio si nuestros polímeros hubieran reaccionado por el extremo α -cloroesténil, \bar{M}_n disminuiría debido a la pérdida de H o de cloro o si el doble enlace fuera el afectado \bar{M}_n no variaría indicando que se ha producido una polimerización intramolecular.

Las figuras 4.9 y 4.10 muestran los espectros de I.R. del polímero y del copolímero antes y después de la irradiación entre ellas no se observa mucha diferencia, esto se debe a que la reacción que se presenta durante la irradiación consiste en la ruptura de enlaces simples C-C principalmente y secundariamente de dobles enlaces (con) lo cual no se puede apreciar en el espectro. Sin embargo nos llama la atención una banda intensa arriba de 1600 cm^{-1} y una "panza" alrededor de 3400 cm^{-1} las cuales se deben principalmente a agua atrapada por el polímero durante su

cristalización y a un peso de la cetosa que aun queda contraindicando el producto.

Síntesis del Poli- α -etilacrilato y del Poli- α -etilacrilato-co-acrilato.

Estas síntesis se efectúan con los polímeros del lote II para comprobar la conveniencia de nuestra vía de síntesis para la obtención del PVEA. Por lo que respecta a la síntesis del Poli- α -etilacrilato (II) se emplea el procedimiento descrito en el capítulo anterior, obteniéndose un precipitado café muy obscuro casi negro, insoluble en cualquier disolvente y con un punto de fusión mayor a 275°C. Este compuesto es con toda certeza un producto de la reticulación del producto deseado, puesto que al realizar el análisis elemental se obtiene que este no contiene cloro. Se concluye entonces que la estructura I no es posible obtenerla debido a que al encontrarse en un medio excesivamente básico, el extremo etínil polimeriza, por un mecanismo de polimerización aniónico, produciendo las estructuras II o III.



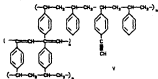
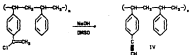
Durante la síntesis del poli-p-estilireno-co-estireno se obtienen dos productos:

El primer producto es un precipitado café oscuro, insoluble en cualquier tipo de disolvente, con un punto de fusión mayor a 275°C. Se obtiene su espectro de IR y se intenta obtener su RMN sin resultado, mediante GPC conocemos el peso molecular de nuestro compuesto original. Se concluye que este compuesto corresponde a la reticulación del copolímero y sabemos que basta que reticula un 2% del copolímero para hacerlo insoluble en cualquier disolvente lo que nos daría la estructura V.

El segundo producto, obtenida con un 50% de rendimiento, es un precipitado café claro soluble en benceno y en cloroformo, polimeriza fácilmente aun en estado sólido si se expone a la luz y

79 ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

a temperatura ambiente produciendo el compuesto anterior, tiene un punto de descomposición de 125°c aproximadamente. Debido a la rapidez con que descompone no pudimos obtener su espectro de RMN ni un espectro confiable de IR. No obstante lo anterior podemos concluir que el producto anterior es el Poli-p-etilindiestireno-co-estireno correspondiente a la estructura IV.

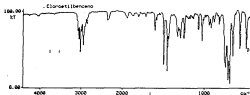


6.1 Espectros

La siguiente tabla presenta los valores de las Bandas que tienen en común todos los espectros que se presentan en este apartado:

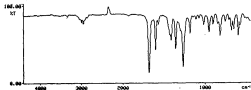
Banda	Concepto
3060-3030	Insaturaciones aromáticas=C=C-
2000-1650	Sobretonos de la vibración del -C≡- fuera del plano característicos del tipo de sustitución
1600-1500	Vibración de núcleo fenilo
3080, 2975	Vibración de -CH ₂ - insaturados alquenos
2925, 2850	Vibración del -CH ₃ -
1470	Vibración asimétrica fuera del plano del -CH ₂ - (Doblete)

Figura 4.11



Banda (cm ⁻¹)	Concepto
800-600	Grupo de varias bandas en la región comprendida entre correspondientes a la vibración del enlace C-Cl.
2000-1600	Diversas bandas indicación de benceno monosustituido.

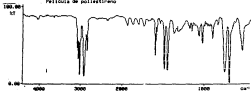
Figura 4.23



Banda (cm ⁻¹)	Concepto
1682	Vibración del enlace $\text{C}=\text{C}$
3346	Sobretono del grupo anterior ocasionado por vibraciones asimétricas

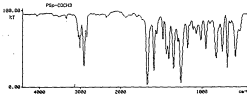
Figura 4.31

Película de poliestireno



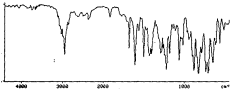
Banda (cm ⁻¹)	Concepto
2000-1400	Diversas banda indicando anillo bencénico monosustituido.

Figura 4.4)



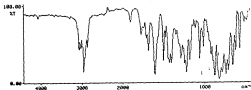
Banda (cm^{-1})	Concepto
1682	Vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$
3346	Substrato del grupo anterior constituido por vibraciones asimétricas

Figura 4.5)



Banda (cm^{-1})	Concepto
900-600	Grupo de varias bandas en la región comprendida entre correspondientes a la vibración del enlace $\text{C}-\text{Cl}$.
1682	Desaparición del substrato del grupo $\text{C}=\text{O}$.
1682	Distribución de la banda principal del grupo $\text{C}=\text{O}$.

Figura 4.61



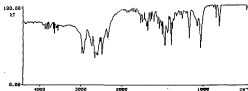
Banda (cm^{-1})	Concepto
3000-300	Grupo de varias bandas en la región comprendida entre correspondientes a la vibración del enlace C-H.
1682	Desaparición del acetato del grupo >C=O .
1600	Eliminación de la banda principal del grupo >C=O .

Figura 4.71



Cromatograma del α -clorostilbeno, los pesos moleculares comprendidos entre 6 y 8 minutos, corresponden a los compuestos de nuestra mezcla de reacción, a partir de 8 min. los pesos moleculares corresponden a productos de la polimerización de nuestro compuesto.

Figura 4.83



Banda (cm^{-1})	Concepto
300-300	Grupo de varias bandas en la región comprendida entre correspondientes a la vibración del enlace C-C.
	Desaparición del sobretono del grupo >C=O .
1480	Desaparición de la banda principal del grupo >C=O .

Figura 4.93

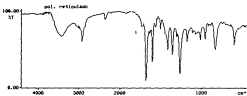
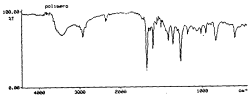
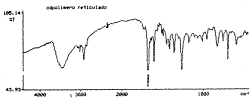
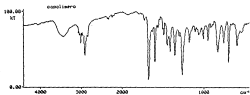


Figura 4.101



CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

"Y las acciones de nuestras
vólas se perduran, como legítimas en
la tierra."

- Epitafio del Replicante, ELABORACION-

Analizando un poco las causas de los bajos rendimientos en nuestra ruta de síntesis nos encontramos con que la principal causa esta en la reacción de acilación de Friedel-Crafts.

Por lo que respecta a la reacción con el PCl_5 , los resultados experimentales nos señalan que realizando la reacción en solución mejorará la pureza de nuestro producto no obstante que es probable que el rendimiento baje aun así lo cual no importa si conseguimos una mayor pureza en nuestro producto.

Las reacciones subsiguientes para la obtención del α -cloroacetilbenceno, practicamente no presentan problemas pero para las reacciones de polimerización se debe tener extremo cuidado con la pureza de la disolventes y de los reactivos, así mismo debemos hacer énfasis en que es en extremo importante que el control de la temperatura de polimerización sea el adecuado, puesto que si esta es menor a 55°C el iniciador (AIBN) no cumplirá su función produciendo que el rendimiento sea muy bajo.

Por otra parte nuestro objetivo señala nuestra intención de realizar la síntesis a partir de Poliestireno, pero como se puede observar esta ruta de síntesis se abandona tras el primer paso. Esto se debió a que el resultado final por esta ruta, es que la síntesis del Poli-p-acetilestireno parecía no ser posible, pero ahora suponemos que empleando sodio acilato (NaOAc) en sustitución del hidruído de sodio con dimetil sulfato (DMSO) se

factible la obtención del grupo atómico(~~C=C~~) en nuestra molécula sin que esta polimerice a causa del medio excesivamente básico de la reacción. Este cambio se propone debido a que este reactivo libera NH_3 y nuestro medio de reacción nunca estara excesivamente básico por lo que se evitara la polimerización de la triple ligadura por un mecanismo catiónico. Esto último tambien se aplica a la síntesis del copolímero puesto que aunque se obtiene con un muy buen rendimiento suponemos que todavía sería mejor si empleáramos sodamida.

Nuestro objetivo principal implicaba la obtención del Poli(p-atilclorostireno) soluble en disolventes orgánicos a partir de la síntesis del Poli(m-clorostenilclorostireno), lo cual nos permite emplearlo como precursor para la síntesis de Polidiacetileno. Encontramos que el Poli(m-clorostenilclorostireno) y el Poli(p-m-clorostenilclorostireno-co-estireno) son compuestos solubles en disolventes orgánicos lo suficientemente estables para trabajar con ellos, sin que los afecten excesivamente la luz y estables a temperaturas moderadas, pero de los dos el que presentó mayores perspectivas de síntesis es el Poli(p-m-clorostenilclorostireno-co-estireno), que en comparación es bastante mas estable que el Poli(m-clorostenilclorostireno) ya que no se descompone facilmente, esto se puede inferir al casi no haber reticulado al ser expuesto a la radiación en estado sólido y en presencia de temperatura.

De acuerdo a estos resultados podemos concluir que aunque se logra obtener el precursor deseado, la síntesis del poli(p-clorostenilclorostireno) presenta aun ciertas dificultades al

tratar de obtenerse la triple ligadura en el polímero o en el copolímero con estireno, dificultades que provocan que los resultados no sean satisfactorios y que impiden continuar con buenos rendimientos la síntesis para la formación de diacetileno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Greber, V.G. and Egle, G.; Herstellung einiger Styrolderivate mit ungesättigten Substituenten in p-Stellung.; Makromolekulare Chemie, 54, 119-125 (1962).
- 2.- Burillo, G. and Ogas, T. *Polymer Bulletin*, 18, 257-262 (1986).
- 3.-Hillmyer, F.W.; *Textbook of Polymer Science*; 3RD Edition Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons, New York (1984).
- 4.- *Idea*, pag 121
- 5.- Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York. (1953).
- 6.- Carothers, M.H.; *Polymerization*; Chem. Rev. 8; 353-428 (1931).
- 7.- Mark, H. and G. Stafford Whitby, eds.; *Collected Papers of Wallace Hum Carothers on High Polymeric Substances*, Interscience, New York (1940).
- 8.- Hillmyer, F.W., Ob. Cit. capítulo 1, pag. 26.
- 9.- Hillmyer, F.W., Ob. Cit. capítulo 3 pag. 49-85.
- 10.- Morrison, R. T. y Boyd, R. E.; *Química Orgánica*; 3a. Edición Fondo Educativo Interamericano, México (1976). Pág.49
- 11.- Hillmyer, F.W., Ob. Cit. capítulo 3 pag. 51.
- 12.- Friedlander, R.Z., "Electrochemical initiation", pp. 629-641 in Mark, H.F., Gaylord, N.G. and Bikales, S.M., eds., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York, 1966.
- 13.- Wilson, J.E., *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics*, Marcel Dekker, Inc. New York (1974).

- 14.- Charlesby, A., Atomic radiation and polymers, Pergamon Press, New York, 1960.
- 15.- Chapiro, A., Radiation Chemistry of polymeric systems, Wiley-Interscience, New York, 1962.
- 16.- Chapiro, A., Fox, R.B., Cozzano, R.F., Brenner, W. and Kupfer, M., Radiation Induced Reactions, pp. 700-780
In Mark, H.F., Gaylord, M.G. and Bikales, R.M., eds., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- 17.- Billmeyer, F.M., Ob. Cit. capítulo 3, pag. 52
- 18.- Morrison, R.T. y Boyd, R.N., Ob. Cit. pag 1061-1063.
- 19.- Billmeyer, F.M., Ob. Cit. capítulo 3, pag. 51.
- 20.- Billmeyer, F.M., Ob. Cit. capítulo 1, pag. 16.
- 21.- Wilson, J.E.; Ob Cit. capítulo 1, pag. 4-26.
- 22.- Friedlander, G. et alii; Nuclear and radiochemistry; chapter 1; pp. 7, 3 edition; John Wiley and sons, New York(1981).
- 23.- Wilson, J.E.; Ob. Cit. capítulo 2, pag 110-113.
- 24.- Wilson, J.E.; Ob. Cit. capítulo 2, pag 111
- 25.- Meles, J., Allen, A.D., and Schwarz, R.A., Proc. Intern. Conf. peaceful Uses of Energy, Vol 14, p.179, United Nations, New York, 1956.
- 26.- Morrison, R.T. y Boyd, R.N., Ob. Cit. pag 155.
- 27.- Streitwieser, A. y Heathcock, C.H.; Química Orgánica; Ed. Interamericana, México, D.F. (1980).
- 28.- Fessenden, R.J. y Fessenden, J.S.; Química Orgánica; Grupo Editorial Iberoamérica, México, D.F. (1980).

29. - Olah, G.A.; Friedel-Crafts Chemistry; John Wiley and Sons, New York (1973).
30. - Strieblwiser, A. y Heathcock, C.H.; Ob. Cit. capitulo 15 pag 390-91.
31. - Newman, H.S. and Wood, L.L.; -Concerning the Mechanism of the Reaction of Phosphorus Pentachloride with Ketones-; J. of Am. Chem. Soc. 81 (Aug.) 4300-4302 (1959).
32. - Newman, H.S., Frankel, G. and Kinn, W.H.; The Reactions of 4-Phenyl-2-butanone and 3-Phenyl-2-pentanone with Phosphorus Pentachloride; J. of Organic Chem. 28, [Jul] 1851-53 (1963).
33. - Farah, B.S. and Gilbert, E.E. Perhalo Ketones IV. The Reaction of Perhaloacetones with Phosphorus Pentachloride. J. of Organic Chem. 30 (April) 1241-42 (1965).
34. - Newman, H.S.; Concerning Chlorocarbonium Ion as Intermediates in the reaction of ketones with Phosphorus Pentachloride, J. Org. Chem. 34 (3) 741-42 (1969).
35. - Strieblwiser, A. y Heathcock, C.H.; Ob. Cit. capitulo 20, pag 552-555.
36. - Weir, M.A. and Milks, T.H.; Photooxidation of Polyvinylacetophenone. I. Long-Wave Photoolysis.; Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 17, 3723-3733(1979).
37. - Billmeyer, F.W., Ob. Cit. capitulo 8. pag. 200.
38. - Wilson, J.E.; Ob. Cit. capitulo 7, pag 369-370.