

27
2ej-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EFFECTO DEL DISOLVENTE SOBRE LA REACCION DE OBTENCION DEL MONOMERO METACRILATO DE GLICIDIL (MAG) A PARTIR DE GLICERINA

T E S I S
DUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
MIGUEL ANGEL MARTINEZ GALVAN

MEXICO D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



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.

	Pág.
I.-INTRODUCCION.	2
II.-OBJETIVOS.	4
III.-ANTECEDENTES.	5
IV.-PARTE EXPERIMENTAL.	18
V.-RESULTADOS Y DISCUSION	25
VI.-CONCLUSIONES.	79
VII.-BIBLIOGRAFIA.	80

INTRODUCCION

El presente trabajo estudia el efecto que tiene el disolvente como medio de reacción en la obtención de la monoclorhidrina la cual sirve como materia prima para la síntesis total del monómero acrílico, Metacrilato de Glicidilo (MAG).

La producción del MAG se realiza en varios pasos. Esta síntesis muestra las diferentes etapas que se llevan a cabo para producir el monómero.

El primer paso consiste en la obtención de la monoclorhidrina (3-cloro,1-2 propanodiol) en el cual se prueba el efecto que tiene el disolvente (medio de reacción) en la halogenación de la glicerina, se lleva a cabo con un hidrácido, (cloruro de hidrógeno seco) y ácido acético como catalizador, para formar la halohidrina, que sirve como materia prima para la etapa subsecuente. Se estudiaron tres diferentes disolventes. Por sus características y propiedades adecuados para éste paso de la síntesis los disolventes empleados fueron: dimetil sulfoxido (DMSO), dioxano (DO) y n- dibutiléter (nDBE).

En el primer paso de síntesis el disolvente dioxano dio mejor resultado al emplearlo como medio de reacción pues da mayor rendimiento en comparación con el DMSO y el nDBE.

En el segundo paso, la halohidrina previamente formada se convierte en epóxido por la acción de una base para formar el glicidol (2-3 epóxi propanodiol). En este paso se utilizó sodio metálico e hidróxido de potasio en solución acuosa el mayor rendimiento se obtiene al utilizar el sodio metálico.

En el tercer paso y final de la síntesis el glicidol previamente formado se convierte por transesterificación con metacrilato de metilo para dar el metacrilato de glicidilo (MAG). En este paso se emplearon diferentes catalizadores estos fueron: benzoato de potasio, benzoato de sodio, laurilsulfato de sodio, nftenato de plomo y triton, el que da un mayor rendimiento es el benzoato de potasio.

El proyecto se hizo con el fin de sintetizar el metacrilato de glicidilo a partir de materia prima nacional, de bajo costo y que se encuentra fácilmente disponible en el mercado.

El monómero MAG tiene gran importancia científica debido a que es un producto que se importa y por los resultados en ésta tesis su producción puede ser nacional. Tomando como base el costo de reactivos que se emplean, para producir el MAG, existen amplias posibilidades de producirlo en México.

El metacrilato de glicidilo es un monómero de gran importancia por sus extensas aplicaciones en adhesivos, bactericidas, agentes antiestáticos, recubrimientos, aplicaciones dentales, agentes dispersantes, elastómeros, fibras, películas, medicinas, moldes, etc.

El Metacrilato de Glicidilo se encuentra también en la literatura como 2-3 epoxi propil éster y comercialmente se conoce con el nombre de Blemmer G.

OBJETIVOS.

Probar el efecto que tienen tres disolventes como medio de reacción en la síntesis de la clorhidrina, partiendo de glicerina, cloruro de hidrógeno seco y ácido acético como catalizador. se varia la relación molar del disolvente a reactivo limitante (glicerina). Probar varios tiempos de reacción con el mejor disolvente, temperatura de reacción y su efecto en el rendimiento.

Proponer una ruta sintética para obtener el MAG a partir de materia prima nacional, de bajo costo y asequible en México.

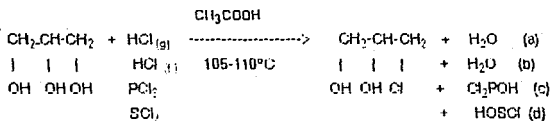
Evaluar los tres pasos de la síntesis para la producción total del monómero acrílico, Metacrilato de Glicidilo (MAG).

ANTECEDENTES.

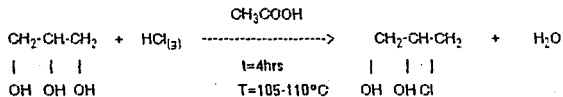
Clorhidrinas del Glicerol.

Se conocen varios métodos para efectuar la síntesis de las clorhidrinas del glicerol, las materias primas son: glicerol, alcohol alílico y epiclohidrina.

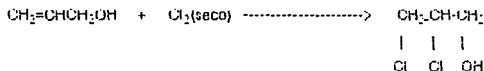
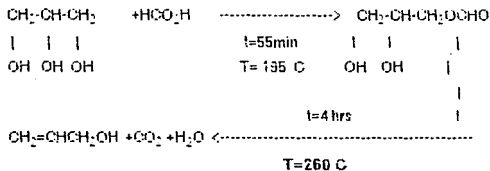
Berthelot en 1853, Berthelot y Lucas en 1856 y Carius pocos años después, prepararon las clorhidrinas del glicerol con cloruro de hidrogeno, ácido clorhídrico fumante, cloruros de fósforo ó cloruros de azufre (1).



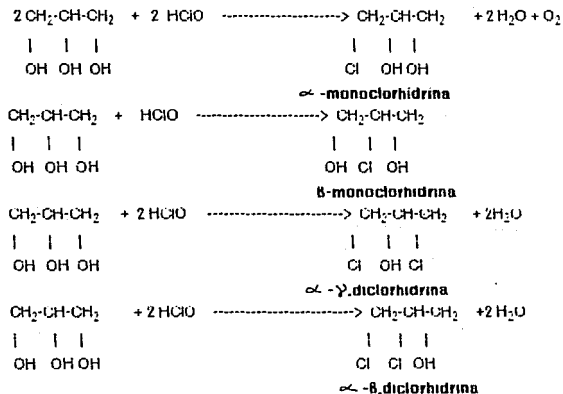
Reboul en 1860 descubrió que una pequeña cantidad de ácido acético u otros ácidos orgánicos cataliza la acción del cloruro de hidrógeno sobre el glicerol (2).



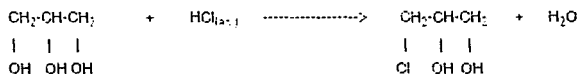
Tollens averiguó en 1860 que la reacción del cloro seco sobre el alcohol alílico forma alguna cantidad de α y β - diclorhidrinas (1).



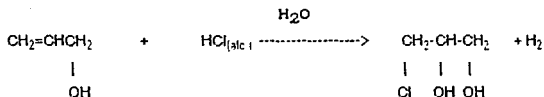
Henry en 1870 obtuvo con ácido hipocloroso las cuatro clorhidrinas del glicerol (1).



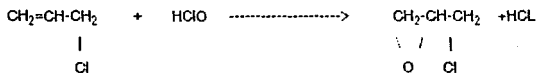
En 1920 **Norris** y **Miliken** probaron la acción de ácido clorhídrico acuoso sobre la glicerina obteniendo el 60% de rendimiento y una pureza del 97%(3).



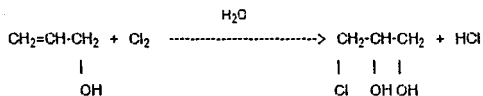
Read y **Hurst** en 1922 cloraron alcohol alílico en solución alcohólica obteniendo el 72% de rendimiento y una pureza del 98%(1).



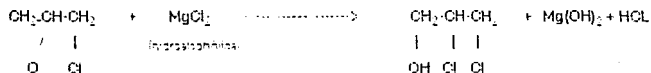
Williams hizo una investigación minuciosa de la clorhidración del cloruro de alilo empleando ácido hipocloroso destilado y ácido generado in situ obteniendo el 62% de rendimiento y pureza del 97% (1).



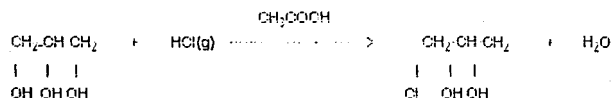
Ioffe y **Yampol'skaya** estudiaron los efectos que producen la temperatura y la concentración de iones cloruro, sobre el alcohol alílico en solución acuosa obteniendo el 65% de rendimiento y pureza del 98%(4).



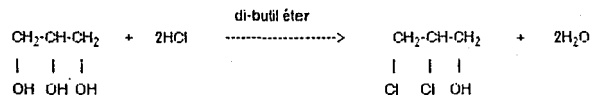
Delaby en 1923 obtuvo excelente rendimiento de α,β -diclorhidrina mediante la reacción de epiclorhidrina y solución hidroalcohólica de cloruro de magnesio obteniendo el 80% de rendimiento y pureza del 97%(1).



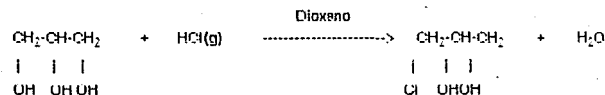
En 1930 Nider y Hill, prepararon la monoclorhidrina por medio de ácido clorhídrico gaseoso usando pequeñas cantidades de ácido acético como catalizador obteniendo el 70% de rendimiento y pureza del 97%(5).



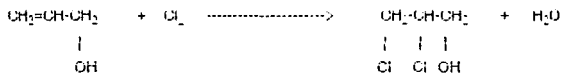
En 1939 Edgar C. Britton y Roy L. Heindel probaron la acción de cloruro de hidrogeno sobre glicerol en presencia de un solvente inmisible con agua obteniendo el 60% de rendimiento y pureza del 97%(6)



En 1944 Britton y Harold probaron la acción del ácido clorhídrico gaseoso sobre glicerol en presencia de un solvente no acuoso obteniendo el 65% de rendimiento y una pureza del 97%(7).



En 1965 Mytkowski y Zieliński hicieron reaccionar alcohol alílico con cloro en solución acuosa obteniendo el 75% de rendimiento y pureza del 97%(6).



Propiedades físicoquímicas de la monoclorhidrina.

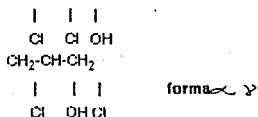
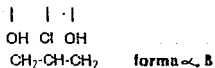
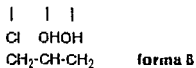
Fórmula molecular		$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$
Peso molecular		110.54 g/mol
Gravedad específica	D^{20}_4	1.3204
Punto de ebullición		213°C/760mmHg 119-119.5 °C/14.5mmHg
Índice de refracción	n^{20}_D	1.4810
	n^{20}	1.4783
	n^{20}_b	1.4867

Aspecto:

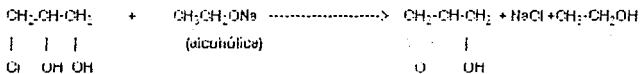
Ligeramente amarillento

Estructuras:

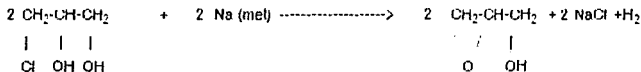
$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ forma α



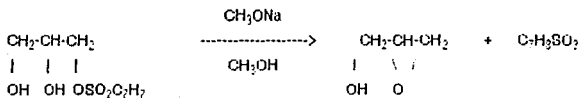
En 1913 Niviere trató 3-cloro, 1-2 propanodiol con etilato de sodio en solución alcohólica (11).



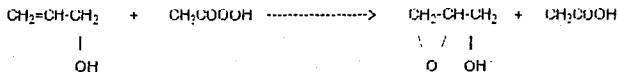
Reboul, Bigout y Niviere trabajaron con sodio metálico sobre monoclorhidrina en solución etérea (5)



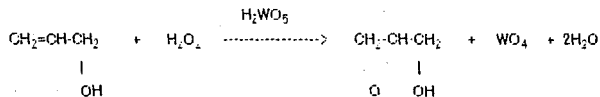
En 1942 John C. Sowden y Hermann O .L. Fisher sintetizaron glicidol a partir de L-1-(p-toluensulfonil glicerol) (12).



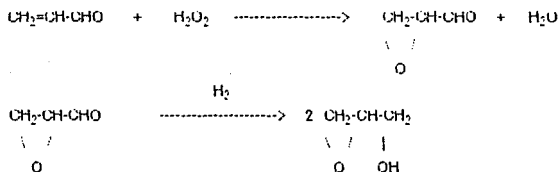
En 1909 y 1976 Yamagiishi y Kageyama sintetizaron a partir de alcohol alílico y por la acción del ácido peracético, glicidol (13).



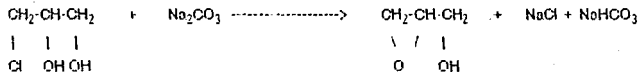
En 1962 Zbigniew Raciszewski obtuvo glicidol a partir de alcohol alílico y peróxido de hidrógeno en presencia pur ácido tungstico(14).



En 1958 George B. Payne sintetizó glicidol apartir de acroleina y peróxido de hidrogeno , formando glicidaldehído y por medio de una hidrogenación el epóxido correspondiente (15).



En 1962, George T.White logró la epoxidación de halohidrina a partir de monoclórhidrina utilizando Na_2CO_3 , bajas presiones y altas temperaturas (1).



Propiedades fisicoquímicas de glicidol.

Fórmula molecular		$C_3H_6O_2$
Peso molecular		74.08 g/mol
Gravedad específica	D^{25}_4	1.1443
Índice de refracción	n^{25}_D	1.4302
Punto de ebullición	$^{\circ}C/mmHg$	167/760 66/2.5 25/0.9

Estructura :

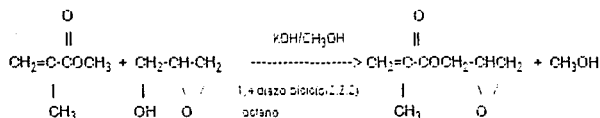


Síntesis de Metacrilato de Glicidilo.

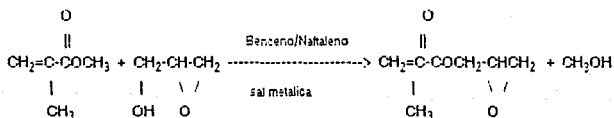
El primer dato sobre metacrilato de glicidilo (MAC) se encuentra hasta el año de 1950 cuando G. L. Durrough registro en la literatura de patentes el primer proceso sobre metacrilato de glicidilo.

Para la obtención del monómero (MAG) se han utilizado como materia prima, metacrilato de potasio, epíclorhidrina, ácido metacrílico, NaOH y principalmente glicidol con metil metacrilato.

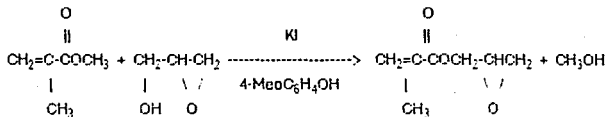
Patente No. 3,140,764 (16).



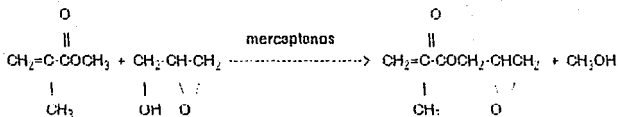
Patente No. 80,102,575 (17).



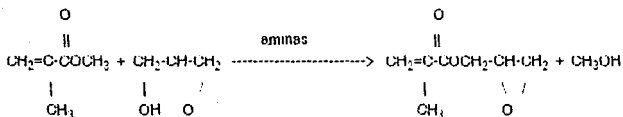
Patente No. 8,094,378 (18).



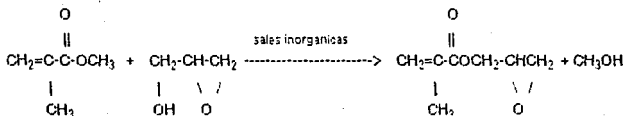
Patente No. 8.094.381 (19).



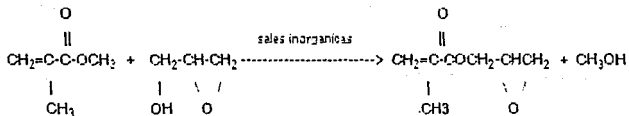
Patente No. 8.094.379 (20).



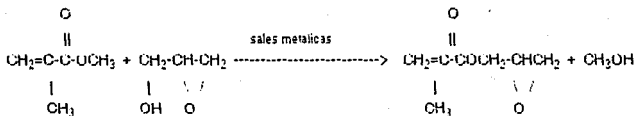
Patente No. 81,118.075 (21).



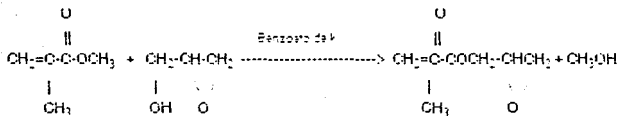
Patente No. 80,127.381 (22).



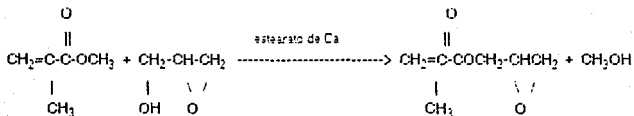
Patente No. 80,105.675 (23).



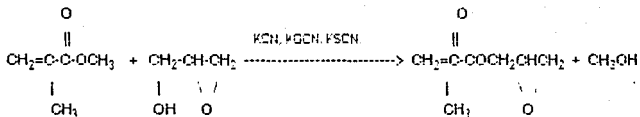
Patente No. 79.163.513 (24).



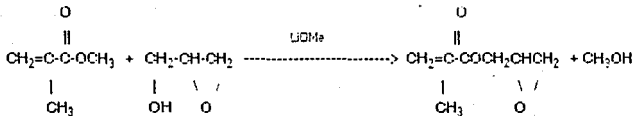
Patente No. 7.903.007 (25).



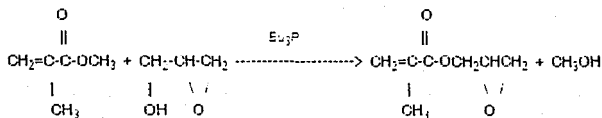
Patente No. 2.525.026 (26).



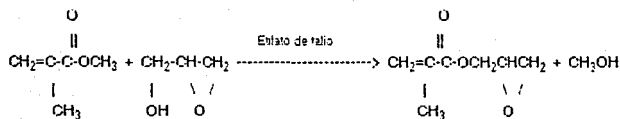
Patente No. 2.423.405 (27).



Patente No. 7,238.421 (26).



Patente No. 2,088.971 (29).

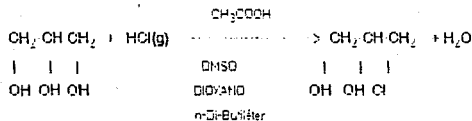


Para mayor información sobre rendimientos y condiciones de reacción ver la referencia 32.

Parte Experimental.

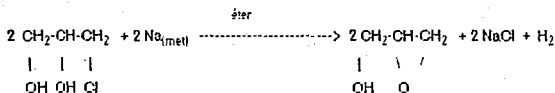
La secuencia total de síntesis para la obtención del monómero MAC es la siguiente:

1.-

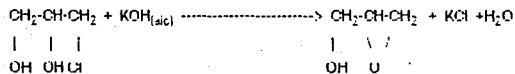


2.-

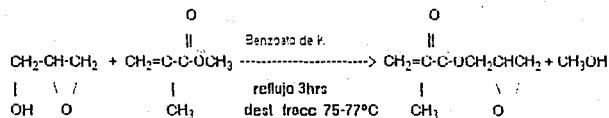
a)



b)



3.-

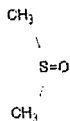


De acuerdo con la ruta sintética seguida para obtener el metacrilato de glicidilo, primero se optimizó la reacción de obtención de la clorhidrina.

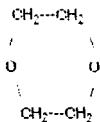
En la síntesis de la clorhidrina (1-cloro, 2-3 propanodiol) se estudio el efecto que tiene el disolvente como medio de reacción.

Se probaron tres disolventes, los cuales fueron:

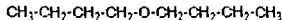
a) Dimetil Sulfoxido



b) Dioxano



c) n-DiButiléter



En la tabla A aparecen las propiedades fisicoquímicas de los tres disolventes, implicados en este trabajo.

Para cada serie de experimentos se probó un disolvente diferente variando las concentraciones molares de éste con respecto a la concentración molar del reactivo limitante (glicerol) la cual permaneció constante.

1.- Preparación de la clorhidrina.

La clorhidrina se preparó por el método descrito en la Literatura (5,6,7).

De acuerdo con la formulación base siguiente, se varió la relación glicerina-disolvente.

En un matraz bola de tres bocas de 100ml de capacidad, se adapta un sistema generador de cloruro de hidrógeno, un termómetro, un tubo capilar de salida, un agitador magnético y una mantilla de calentamiento, Fig (1).

Como ejemplo se ponen 9.21g (0.1 moles) de glicerina, 0.1 moles de disolvente (la concentración molar del disolvente fue variando desde 0.03 moles hasta 0.35 moles (2.25g a 28g), para cada disolvente, Dimetilsulfóxido, Dioxano, n-Di-butiléter). 0.1842g (0.2%) de ácido acético como catalizador. La mezcla de reacción se calienta entre 105-110 °C para los experimentos con DMSO y n-Di-butiléter, para los experimentos con Dioxano a temperatura de reflujo, se agita y se hace pasar una corriente rápida de cloruro de hidrógeno seco. Este cloruro de hidrógeno seco se preparó de acuerdo con la Literatura (30), ver Fig (1). Se suspende el calentamiento después de cuatro horas de reacción. Se probó a diferentes tiempos de reacción 4, 8, 12 Y 16 hrs.

Para los experimentos con DMSO, el producto se destila a presión reducida a 73°C/17mmHg para separar el solvente y se recoge la fracción que destila entre 114-120°C/14mmHg que es la clorhidrina.

IR (cm^{-1}) (Espectro No. 1)

RMN (δ) (Espectro No. 2)

La obtención de la clorhidrina con Dioxano el producto se destila, a presión atmosférica a 90°C para separar el solvente y se destila a presión reducida la fracción entre 114-120°C/14mmHg para recoger la clorhidrina.

IR (cm^{-1}) (Espectro No.3)

RMN (δ) (Espectro No. 4)

Para los experimentos con n-di-butiléter el producto que se obtiene es mono y di clorhidrina, el solvente se separa a 63°C/50mmHg, la diclorhidrina entre 68-75°C/14mmHg y la monoclorhidrina entre 114-120°C/mmHg.

Para la monoclorhidrina.

IR (cm^{-1}) (Espectro No.5)

RMN (δ) (Espectro No.6)

Para la diclorhidrina.

IR (cm^{-1}) (Espectro No.7)

RMN (δ) (Espectro No.8)

PROPIEDADES DE LOS DISOLVENTES

PROPIEDADES	PUNTO DE FUSION (C.)	PUNTO DE EMBULICION (C.)	INDICE DE REFRACCION A 20 C.	DENSIDAD A 20 C. (g/cc)	CONSTANTE DIELECTRICA	SOLUBILIDAD
DISOLVENTE		760 mmHg				
DIMETIL SULFADO	18.45	189	1.4735	1.190	45	AGUA, ETANOL, ACETONA
DIOXANO	11.8	101.32	1.4221	1.035	2.255	AGUA
DIBUTIL-ETER	-95.2	142.4	1.4010	0.7624	3.08	AGUA, ETER

2. Preparación del Glicidol.

La síntesis del Glicidol se realizó por medio del estudio de dos métodos descritos en la Literatura(5).

a) Obtención de Glicidol por la acción del hidróxido de potasio en solución alcohólica sobre monoclorhidrina. (5).

En un matríz bola de tres bocas de 250 ml de capacidad, se adapta un termómetro, un embudo de adición, un agitador magnético y un baño de hielo-agua. Fig (3).

Se ponen 22.1g (0.2 moles) de monoclorhidrina, 40 ml de alcohol etílico absoluto, la solución se enfría entre 8-10°C, la mezcla se agita y por una de las bocas se adiciona una solución de 0.2 moles de hidróxido de potasio en 80 ml de alcohol etílico absoluto, previamente enfriado, el tiempo de adición oscila entre 20 y 30 minutos, al término, la mezcla se filtra y el alcohol se destila a presión atmosférica el glicidol se colecta entre 65-67°C/2-2.5mmHg.

IR (cm^{-1}) (Espectro No. 9)

RMN (δ) (Espectro No.10)

b) Obtención de Glicidol por la acción del sodio metálico sobre monoclorhidrina (5). En un matríz bola de 250ml, equipado con termómetro, agitador magnético y baño de hielo-agua, Fig (2), 22.1g (0.2 moles) de monoclorhidrina se disuelven en 160 ml de éter anhidro, se agita la mezcla y se enfría entre 10-12°C, por una de las bocas se adiciona en forma de finas hojas y durante ocho horas 3.22g (0.14 moles) de sodio metálico manteniendo la temperatura a 12 °C máximo. Se filtra y la sal formada se elimina tres veces con porciones de 20 ml de éter cada una, el éter se separa por medio de un rotavapor el glicidol formado se destila entre 65-67°C/2-2.5 mmHg.

IR (cm^{-1}) (Espectro No. 11)

RMN (δ) (Espectro No. 12)

3.- Preparación del Metacrilato de Glicidilo MAG(24).

En un matr az bola de 100ml , se adapta un refrigerante y posteriormente un sistema de destilación simple, una mantilla de calentamiento , Fig 4. Se ponen 11.1g (0.1 moles) de glicidol, 50 g(0.5 moles) de metil metacrilato y 0.5g de benzoato de potasio como catalizador, se somete el sistema a reflujo durante tres horas y al cabo de las cuales se adapta el sistema de destilación y se separa todo el metanol que se forma en la reacción, al termino de la separación el éster metilico formado se destila entre 75-77°C/10mmHg. Se obtuvo el mejor rendimiento en el experimento No.5 obteniendose el 87.5%. El producto formado es un liquido incoloro, de gravedad especifica 1.072, $n_D^{25} = 1.4479$ e insoluble en agua.

IR (cm^{-1}) (Espectro No. 13)

RMN (δ) (Espectro Nu 14)

RESULTADOS Y DISCUSION

Paso No.1

Preparación de la monoclorhidrina.

Se efectuaron varios experimentos para cada disolvente, a continuación se muestra una tabla de resultados obtenidos, además su gráfica correspondiente, un diagrama de proceso y su identificación por medio de sus propiedades físicoquímicas y sus espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

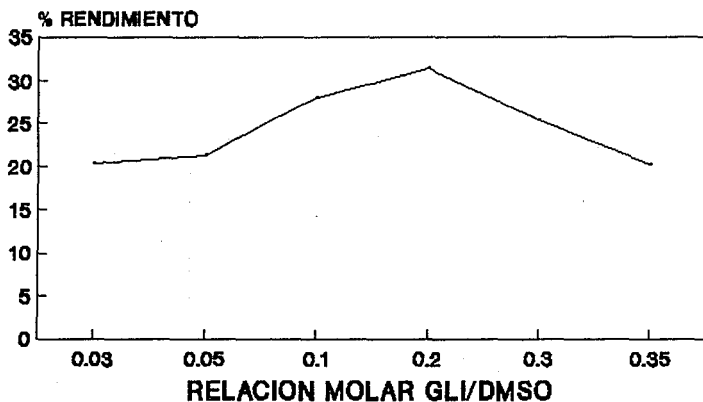
Tabla de resultados obtenidos en la preparación de la monoclorhidrina con Dimetil sulfóxido.

TABLA No.1

Experimento	Relación molar Glicrina/DMSO	Rendimiento %
1	0.1/0.03	20.30
2	0.1/0.05	21.37
3	0.1/0.1	28.054
4	0.1/0.2	31.45
5	0.1/0.3	25.32
6	0.1/0.35	20.18

GRAFICA No. 1

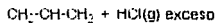
MONOCLORHIDRINA-DMSO



— Series 1

DIAGRAMA DE PROCESO

REACTIVOS



| 4hrs

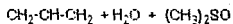
| 105-110°C

| DMSO

| CH₃COOH 0.2%

v

PRODUCTOS



|

|

v

SEPARACION DE PRODUCTOS

|

|

|

v

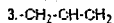
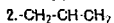
DESTILACION A PRESION REDUCIDA

|

|

|

v



% de conversión=31.45

Identificación por medio de las propiedades físicoquímicas del producto obtenido.

PROPIEDAD	MONOCLORHIDRINA
Punto de ebullición	114-120 °C/14mmHg
Índice de refracción n_D^{20}	1.4705
Densidad d_4^{25}	1.3233 g/cc
Solubilidad	acetona, agua, etanol, éter.
Aspecto	líquido incoloro.

Identificación por medio de su espectro de infrarrojo.

Espectro No 1.

Bandas características. Banda ancha entre 3200-3600 de un grupo OH asociado, en 1050 y 1100 banda de enlace C-O de alcohol primario y secundario respectivamente, 1470 una banda de enlace C-Cl.

Identificación por medio de su espectro de resonancia magnética nuclear.

Espectro No 2.

	a	b	α		Multiplicidad
<	HO-CH ₂	-CH-	CH ₂ -Cl	a=c.a.3.66	doblete
				b=3.88	multiplete
<	OH			c=4.64	doblete

Resultados obtenidos en la preparación de la monoclorhidrina con 1,4 Dioxano.

TABLA No. 2

Experimento	Relación molar Glicerina/1,4Dioxano	Rendimiento
1	0.1/0.10	12.12
2	0.1/0.15	31.04
3	0.1/0.20	50.58
4	0.1/0.25	39.63
5	0.1/0.30	38.00
6	0.1/0.35	33.66

GRAFICA No. 2 MONOCLORHIDRINA-DO

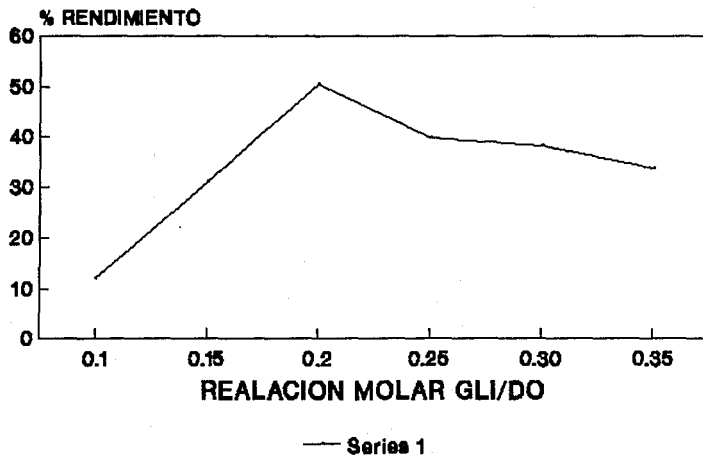
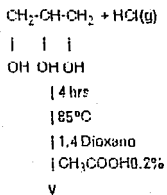
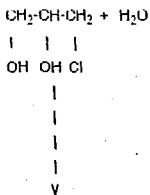


DIAGRAMA DE PROCESO

REACTIVOS



PRODUCTOS



DESTILACION FRACCIONADA A PRESION REDUCIDA

- 1.- 1,4 Dioxano
- 2.- $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ Cl} \end{array}$
- 3.- $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ OH} \end{array}$

% de conversión=50.58

Resultados obtenidos en la preparación de la monoclorhidrina con n-Dibutiléter.

TABLA No.3

Experimento	Relación Molar Glicerina/DBE	Rendimiento %	
		monoclorhidrina	Diclorhidrina
1	0.1/0.05	20.10	8.3
2	0.1/0.1	30.64	13.66
3	0.1/0.15	31.5	18.44
4	0.1/0.20	35.52	27.7
5	0.1/0.25	42.39	39.40
6	0.1/0.30	22.28	23.28

GRAFICA No. 3

MONOCLORHIDRINA-DBE

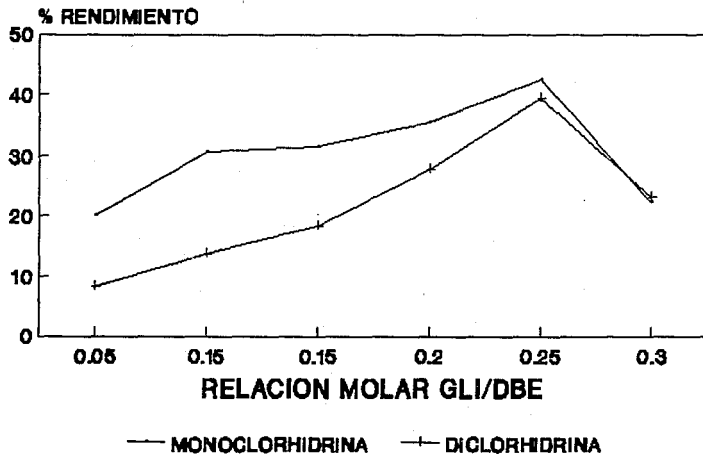
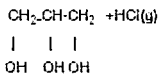


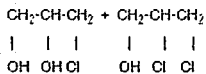
DIAGRAMA DE PROCESO

REACTIVOS



| CH₃COOH
| 4hrs
| 105-110°C
| n-Dicloroéter
V

PRODUCTOS

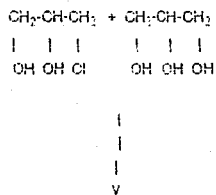


|
|
|
|
V

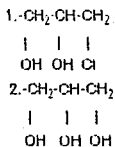
SEPARACION DE FASES



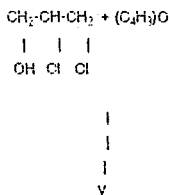
Monoclorhidrina



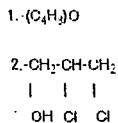
DESTILACION FRACCIONADA



Dictlorhidrina



DESTILACION FRACCIONADA



% de conversiun = 42.39

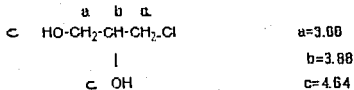
Identificación por medio de sus propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos.

PROPIEDAD	MONOCLORHIDRINA	DICLORHIDRINA
Punto de ebullición	114/120°C/14mmHg	66-75°C/14mmHg
Índice de refracción n_D^{20}	1.4710	1.4814
Densidad d_4^{20}	1.3231 g/cc	1.3301g/cc
Solubilidad	acc, agua, etanol, éter.	acc, agua, etanol, ét.
Aspecto	Líquido incoloro	Líquido
	ligeramente amarillo	

Identificación por medio de su espectro de infrarojo
Espectros No.5

Para monoclórhidrina. Bandas anchas entre 3200-3600 de grupo OH, en 1050 y 1100 banda de enlace C-O de alcohol primario y secundario respectivamente, abajo de 3000 y 1470 una banda de enlace -CH₂-, entre 600-800 banda de enlace C-Cl.

Identificación por medio de sus espectro de resonancia magnética nuclear.
Espectro No.6 Monoclórhidrina.



Para la diclorhidrina.

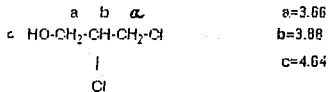
Identificación por medio de su espectro de infrarojo.

Espectro No.7

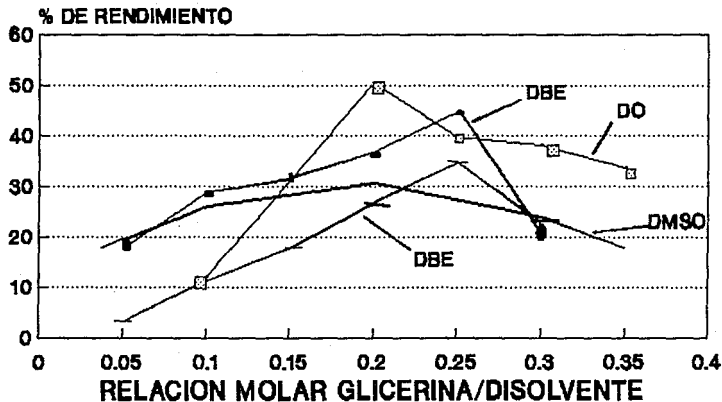
Para la diclorhidrina. Bandas anchas entre 3200-3600 de grupo OH, en 1050 y 1100 banda de enlace C-O de alcohol primario y secundario respectivamente, abajo de 3000 y 1470 una banda de enlace -CH₂-, entre 600 y 800 bandas de enlaces C-Cl.

Identificación por medio de su espectro de RMN.

Espectro No.8



GRAFICA MULTIPLE MONOCLORHIDRINAS



— Series 1

DISOLVENTES

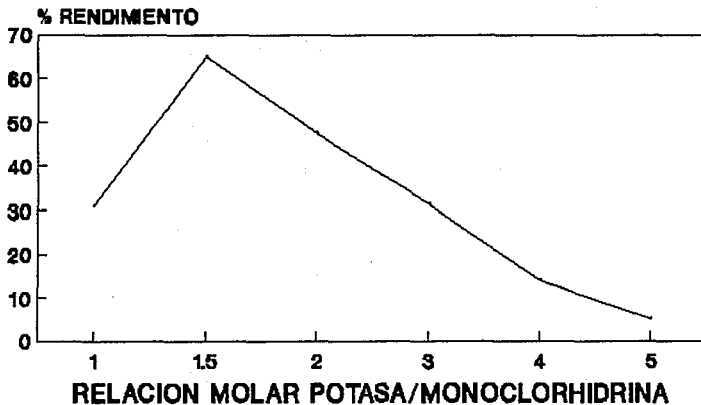
Resultados obtenidos en la preparación del Glicidol . paso No 2, primero se trata lo monoclorhidrina con potasa alcoholica, variando la relación molar potasa/monoclorhidrina.Tabla No. 4 y gráfica No.4

TABLA No.4

Relación molar Potasa/Monoclorhidrina	Rendimiento %
1	31
1.5	65
2	47.6
3	31.2
4	14.0
5	5.0

GRAFICA No. 4

GLICIDOL-POTASA



— GLICIDOL-POTASA

Identificación del producto obtenido por medio de sus propiedades fisicoquímicas.

PROPIEDAD	GLICIDOL EXPERIMENTAL	GLICIDOL LITERATURA
Punto de ebullición	60-100°C/10mmHg	60-100°C/100mmHg
Densidad g/cc	1.1140	1.1143
Índice de refracción	1.4300	1.4304
Solubilidad	éter, acetona	éter, acetona

Identificación por medio de sus espectros .

Infrarojo espectro No. 9

Banda ancha entre 3200-3500 correspondiente al grupo -OH-, una banda en 1050 del enlace C-O de alcohol primario, dos bandas en 3000 y otra en 1470 del grupo metileno -CH2-, banda de anillo epoxi cerca de 1250, banda en la región 950-810 de alargamiento anular o simétrico en la que el enlace C-C se alarga durante la contracción del enlace C-O, banda que aparece en la región de 840-750 y vibraciones de alargamiento C-H de los anillos epoxi en la región de 3050-2990.

Resonancia Magnética Nuclear espectro No. 10

	b c d		Multiplicidad
	H H H	a=2.79	doblete
		b=2.91	doblete
a	H-C-C-C--OH	c=3.27	multiplete
	\ /	d=3.49	doblete
	O H e	e=3.92	doblete

Segundo método para la obtención del Glicidol, monoclorhidrina con sodio metálico en éter anhidro, se varió la relación molar sodio/monoclorhidrina. Tabla No.5 y gráfica No. 5

TABLA No.5

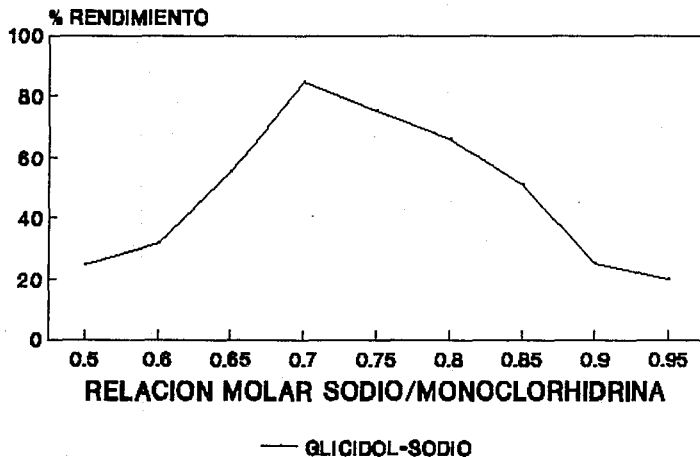
Relación molar sodio/monoclorhidrina	Rendimiento %
0.5	24.68
0.6	32.08
0.65	55.0
0.7	84.7
0.75	75.5
0.8	66.0
0.85	50.62
0.9	25.3
0.95	20.04

Identificación del producto obtenido por medio de sus propiedades fisicoquímicas.

PROPIEDAD	GLICIDOL EXPERIMENTAL	GLICIDOL LITERATURA
Punto de ebullición	60-100°C/10mmHg	60-100°C/10mmHg
Densidad g/cc	1.1135	1.1143
Índice de refracción	1.4281	1.4304
Solubilidad	éter, acetona.	éter, acetona.

GRAFICA No. 5

GLICIDOL-SODIO



Identificación por medio de sus espectros.

Infrarrojo espectro No. 11

Banda de -OH arriba de 3000 entre 3200-3500, banda de C-O de alcohol primario en 1050. Abajo de 3000 y 1470 banda de -CH₂- .Banda de anillo epoxi cerca de 1250, banda en la región de 950-810 de alargamiento anular o simétrico en la que el enlace C-C se alarga durante la contracción del enlace C-O . banda que aparece en la región de 840-750 y vibraciones de alargamiento C-H de los anillos epoxi en la región de 3050-2990.

Resonancia Magnética Nuclear espectro No.12

	b c d		Multiplicidad
		a=2.79	doblete
a	H-C-C-C-OH	b=2.91	doblctc
	\ /	c=3.27	multiplete
	O H e	d=3.49	doblete
		e=3.92	doblete

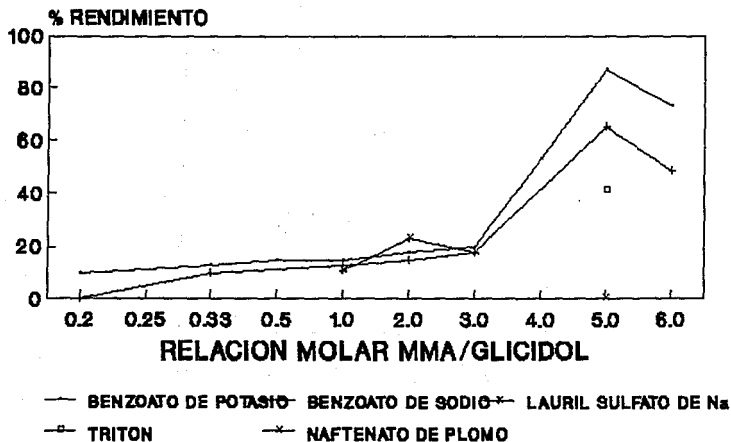
En la tercera etapa y final de la síntesis el glucídol previamente obtenido se esterificó con metil metacrilato con la acción de varios catalizadores. Los resultados se muestran en la tabla No.6 y se construyó su gráfica correspondiente No. 6

TABLA No. 6

RELACION MOLAR MMA/GD	RENDIMIENTO %
Benzoato de potasio 0.1%	
0.25	10
0.33	13
0.5	15
1.0	15
2.0	18
3.0	20
4.0	53
5.0	07.5
6.0	73
Benzoato de sodio 0.1%	
0.2	--
0.33	10
1.0	13
2.0	15
3.0	18
5.0	65
6.0	48.5
Lauril sulfato de sodio 0.1%	
1.0	11
2.0	23
3.0	18
Tritón 0.1%	
5.0	41
Naftenato de plomo	
5.0	No funciona

GRAFICA No. 6

METACRILATO DE GLICIDILO



En el experimento en el cual se obtuvo el mayor rendimiento, el cual fue con el catalizador benzoato de potasio, al producto se le identificó por medio de sus propiedades fisicoquímicas y por sus espectros de infrarojo y resonancia magnética nuclear No.13 y 14 respectivamente.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

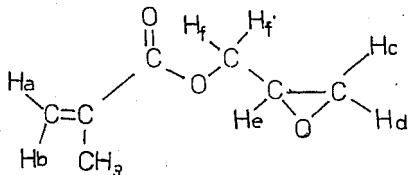
PROPIEDAD	MAG-BENK EXPERIMENTAL	MAG LITERATURA
Punto de ebullición	74-75°C/10mmHg	74-75°C/10mmHg
Densidad g/cc	1.072	1.074
Índice de refracción	1.4479	1.4482
Solubilidad	insoluble en agua	insoluble en agua

Identificación por medio de sus espectros.

Infrarojo espectro No.13

Banda en 3000 del grupo $\text{CH}_2=$, en 2960 y 2925 una del grupo metilo y metileno respectivamente CH_3- y $-\text{CH}_2-$, vibraciones en abanico del CH_2 terminal en 813. Banda de anillo epoxi cerca de 1250, banda en la región de 950-810 de enlace C-C bandas en las regiones de 3050-2990 y 840-750 correspondientes a los anillos epoxi, banda de alargamiento $\text{C}=\text{C}$ de los vinil ésteres se presenta en la región de 1660-1610, y para el grupo éter bandas de alargamiento asimétrico C-O-C en la región de 1275-1200, alargamiento asimétrico cerca de 1075-1020, absorción intensa debida al alargamiento C-O-C asimétrico en la región de de 1225- 1200 con una banda simétrica intensa en la región de 1075-1020, banda de absorción del grupo C=O de los ésteres se encuentran en la región de 1750-1735.

Resonancia Magnética Nuclear espectro No.12



PROTONES	DESPLAZAMIENTO (ppm)	MULTIPLICIDAD	CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO (Hz)
a	5.5-6.5	doblete	$J_{ab} \sim 1.8$
b		doblete	$J_{ba} \sim 1.8$
c	4.6	doblete-dobleteado	$J_{cd} \sim 6$
	4.4		$J_{ce} \sim 3.1$
d	3.8-4.2	doblete-dobleteado	$J_{dc} \sim 6$
			$J_{de} \sim 4.5$
e	3.0-3.3	multiplete	
f		doblete-dobleteado	$J_{fe} \sim 7.0$
f'		doblete-dobleteado	$J_{f'e} \sim 7.0$
g	2.0	singlete	

TABLA No.7

DISOLVENTE	% RENDIMIENTO T=4hrs	CONSTANTE DIELECTRICA
DIOXANO	50.58	2.235
DIBUTIL-ETER	39.48	3.08
DIMETIL SULFOXIDO	31.45	45

TABLA No. 8

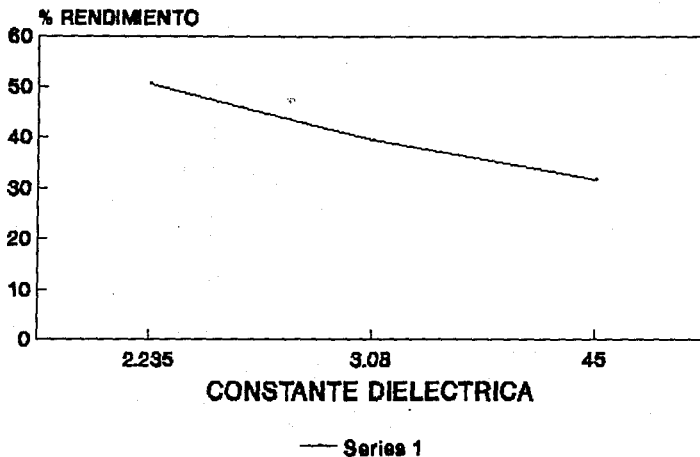
DISOLVENTE	% RENDIMIENTO	T EBULLICION (°C)/ 760 mmHg.
DIOXANO	50.58	101.32
DIBUTIL-ETER	39.48	142.4
DIMETIL-SULFOXIDO	31.45	189

TABLA No.9

DISOLVENTE	% RENDIMIENTO	MOMENTO DIPOLAR
DIOXANO	50.58	0.0
DIBUTIL-ETER	39.48	1.17
DIMETIL-SULFOXIDO	31.45	3.96

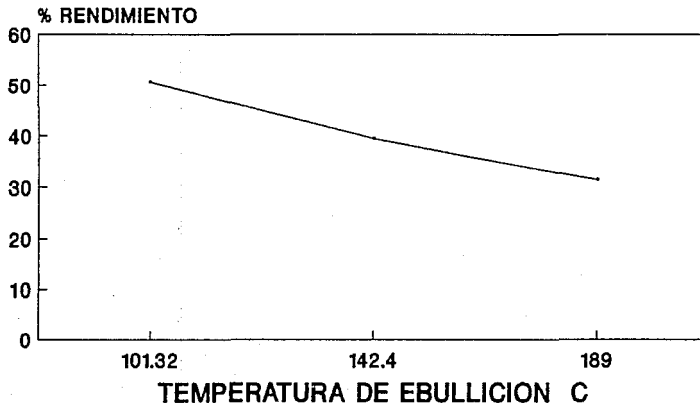
GRAFICA No. 7

RENDIMIENTO vs CTE DIELECTRICA



GRAFICA No. 8

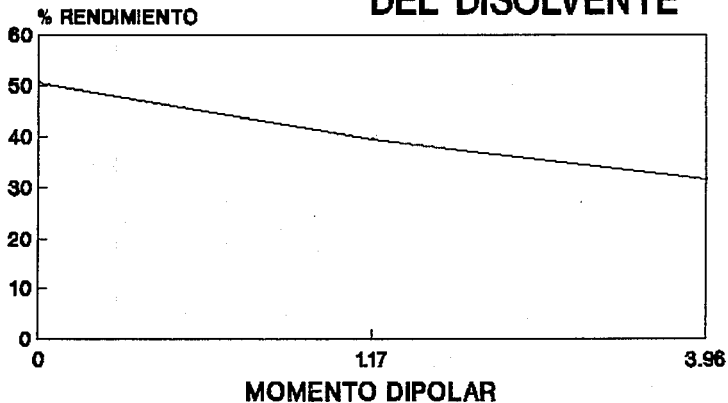
REND.VS TEMP. DE EBULL. DISOLVENTE



— P

GRAFICA No. 9.

RENDIMIENTO vs. MOMENTO DIPOLAR
DEL DISOLVENTE



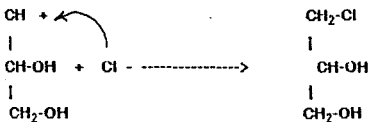
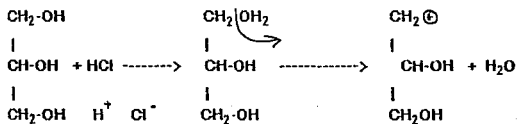
— Series 1

Mecanismo de la halogenación en base al medio de reacción.

Para la formación de la halohidrina a partir de glicerina, HCl(g), ácido acético como catalizador 0.2% y disolvente (dioxano, dibutiléter, dimetilsulfoxido), la reacción que ocurre es una sustitución nucleofílica alifática.

La reacción podría ocurrir por un mecanismo SN_2 , sucediendo lo siguiente:

a).-



Al obtener esos resultados se determinó, hacer varios experimentos tomando como base el mejor rendimiento en el disolvente dioxano.

Se vario el tiempo de reacción a 4, 8, 12 y 16 hrs., los resultados obtenidos se muestran en la tabla No.10, así como su gráfica correspondiente No.10.

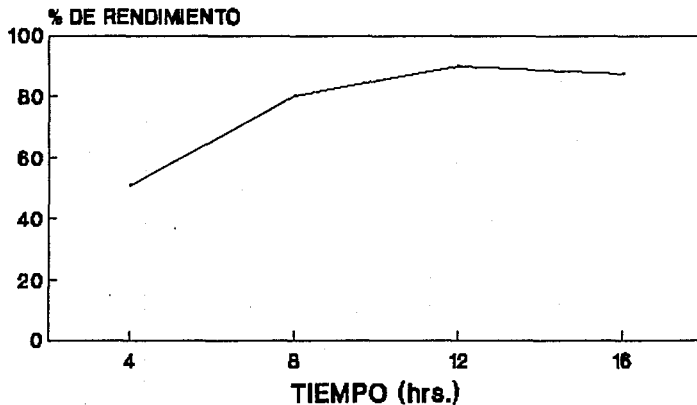
TABLA No.10

RELACION MOLAR GLICERINA/D.O.	TIEMPO HRS.	RENDIMIENTO %
0.1/0.3	4	50.58
0.1/0.3	8	80.3
0.1/0.3	12	90.1
0.1/0.3	16	88.2

Se observa que al aumentar el tiempo de reacción aumenta el rendimiento hasta un tiempo optimo de 12 horas.

GRAFICA No. 10

MONOCLORHIDRINA-TIEMPO (hrs)



— DO

Al obtenerse un buen rendimiento, aumentando el tiempo de reacción se opto por hacer más experimentos, variando la temperatura de reacción. Se observó que en los disolventes étereos aumenta el rendimiento, al aumentar la temperatura de reacción.

A pesar que el DMSO es un disolvente con una constante dielectrica y momento dipolar muy grandes, fué en este medio de reacción donde se obtuvieron los máa bajos rendimientos.

Se sabe que el DMSO reacciona con los hidrácidos, formandose sulfuro de metilo, cloro y agua, la cual introduce una segunda reacción en competencia en la halogenación de la glicerina.



Los resultados obtenidos se muestran en la tabla No. 11 y en la gráfica No. 11.

TABLA No 11.

Temp C	DO	nDBE	DMSO
	%R	%R	%R
50	40.0	52.4	20.1
60	61.5	55.8	23.0
70	60.2	61.4	25.4
80	78.4	76.5	31.5
90	90.2	81.4	33.1

GRAFICA No. 11

MONOCLORHIDRINA-TEMPERATURAS

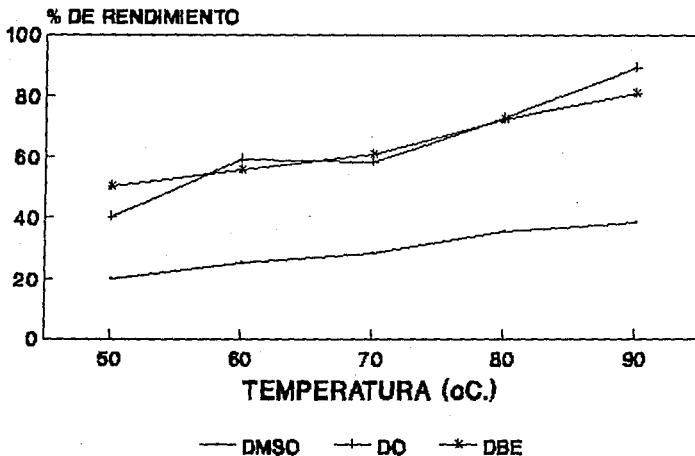


TABLA COMPARATIVA DE RESULTADOS

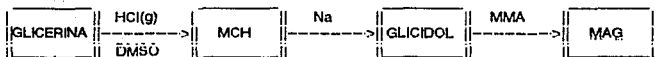
PASOS		% REND.	No. PASOS DE LA SEP.	SUBPRODUCTOS	PUREZA %	COSTO DOLARES	RIESGO
1	S/D	62	1	1	98	2.0	TOXICO
	DMSO	31.45	2	1	98	8.0	TOXICO
	DO	50.58	2	1	98	4.0	TOXICO
	DBE	42.3	3	2	98	5.0	TOXICO
2	Na (MET.)	84.7	2	2	99	24.4	TOXICO
	KOH (ALC.)	65	2	2	99	29.3	TOXICO
3	BK	87.5	2	2	97	35.4	TOXICO
	LSD	23	2	2	97	36.1	TOXICO
	BNa	65	2	2	97	32.2	TOXICO

PROPIEDADES DE REACTIVOS

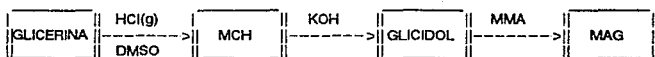
PROPIEDADES REACTIVOS	PUNTO DE FUSION (C.)	PUNTO DE EBULLICION (C.)	INDICE DE REFRACCION A 20 C.	DENSIDAD A 20 C. (g/cc)	SOLUBILIDAD
GLICERINA	17.8	153.8/5mmHg.	1.445	1.2491	AGUA, ALCOHOL
HCl (g)	-114.22	153.8/10mmHg.	--	1.268	AGUA, METANOL, ETHER
NaCl	804	--	--	2.17	AGUA, GLICERINA
H2SO4	--	290	--	1.84	AGUA, ALCOHOL
MONOCLORHIDRINA	--	114.12/14mmHg.	1.4831	1.3218	AGUA, ALCOHOL, ETHER
SODIO	97.84	881.4	--	0.968	AMONIACO Y MERCURIO
KOH	360	--	--	--	AGUA, ALCOHOL
GLICIDOL	--	66/2.5mmHg.	1.4304	1.1143	AGUA, ETHER
HNA	--	63/12mmHg.	1.43143	1.0153	AGUA, ALCOHOL, ETHER
AC. ACETICO GLACIAL	16.7	118	1.3718	1.049	AGUA, ALCOHOL, ETHER

DIAGRAMA DE LAS RUTAS SINTETICAS DE REACCION

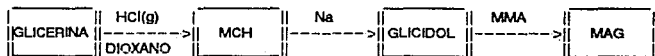
RUTA 1-A



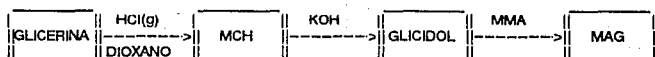
RUTA 1-A'



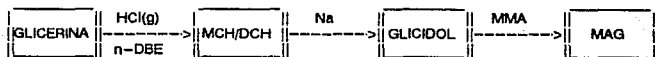
RUTA 1-B



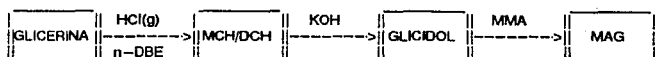
RUTA 1-B'



RUTA 1-C



RUTA 1-C'



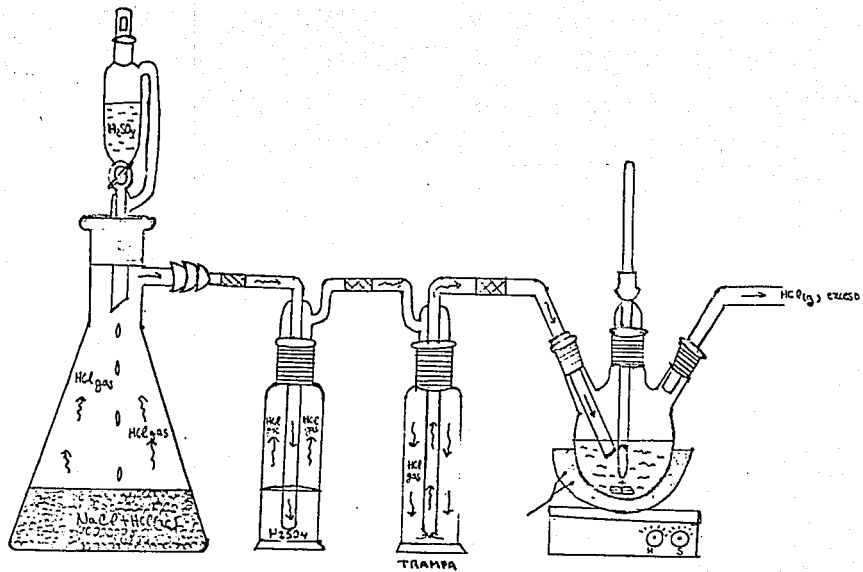


Fig. No. I PREPARACION DE LA HALOHIDRINA.

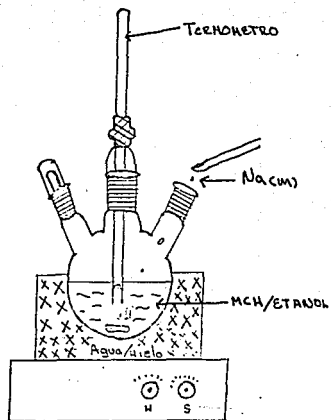


Fig.No.2 PREPARACION DEL GLICIDOL CON SODIO.

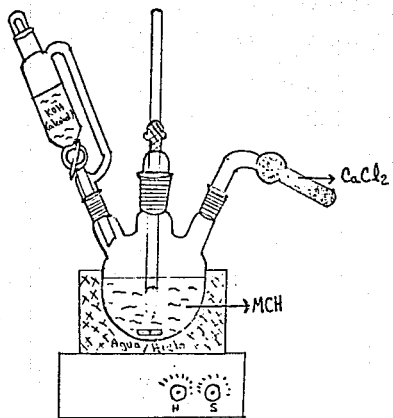


Fig. No. 3 PREPARACION DEL GLICIDOL CON KOH.

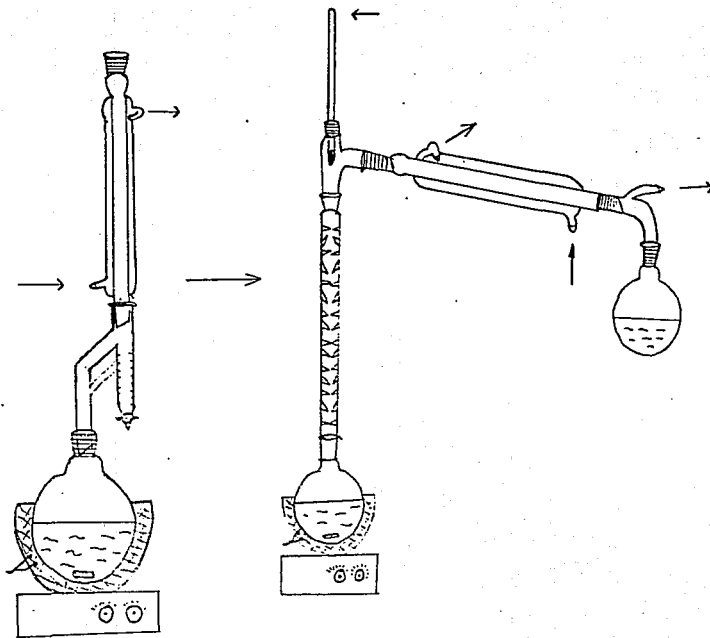
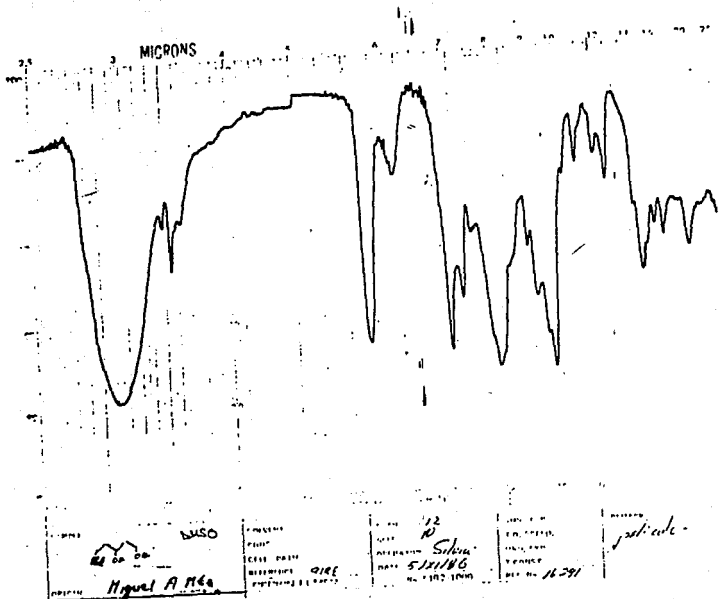
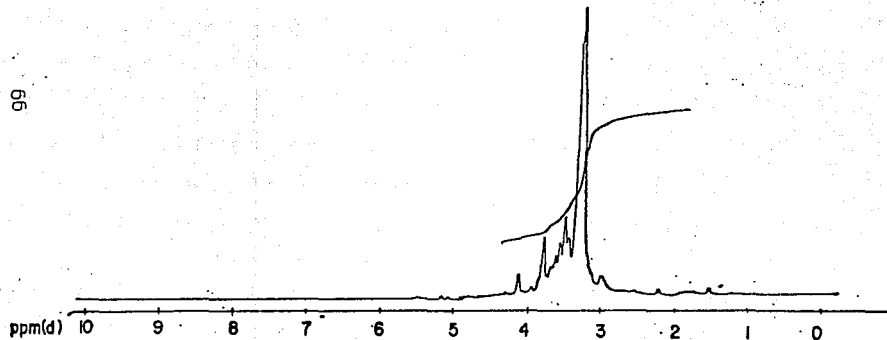


Fig. No.4 PREPARACION DEL METACRILATO DE GLICIDILO.

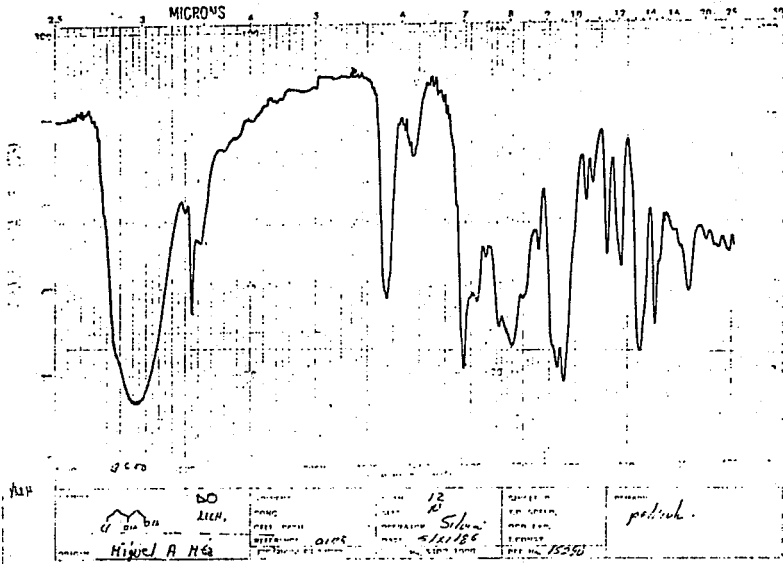


ESPECTRO No.1 MONOCLORHIDRINA EN DMSO

99

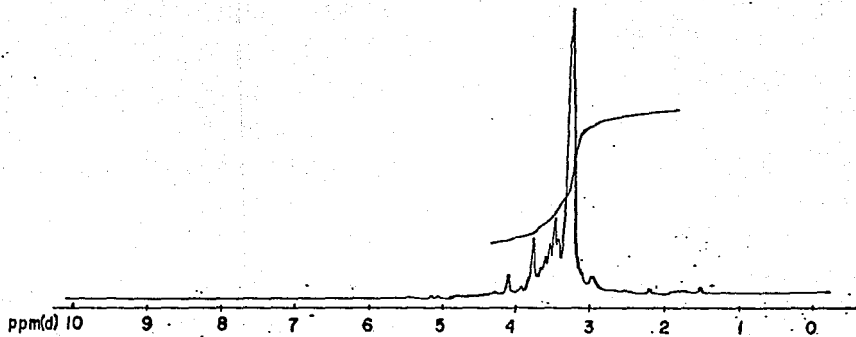


ESPECTRO No.2 MONOCLORHIDRINA EN DMSO.

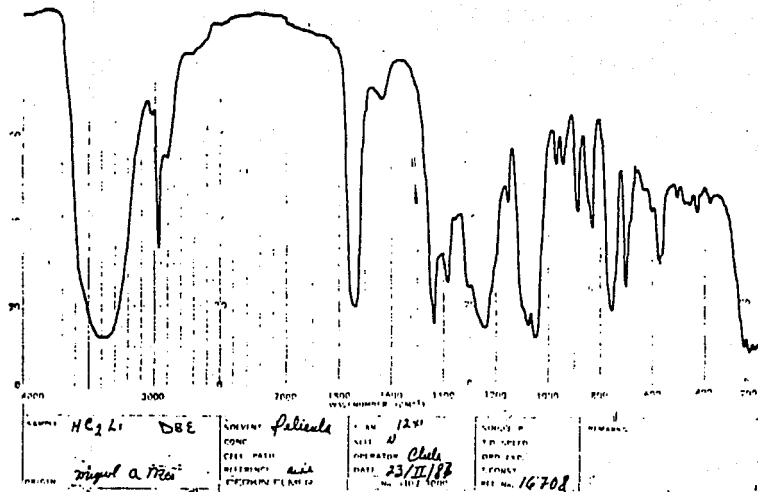


ESPECTRO No.3 MONOCLORHIDRINA EN DIOXANO.

68

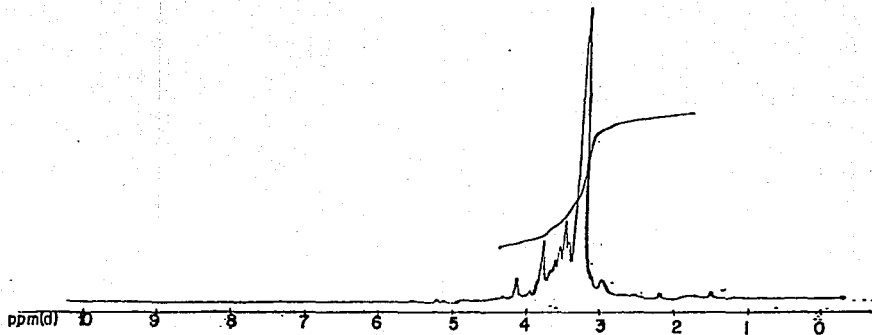


ESPECTRO No.4 MONOCLORHIDRINA EN DIOXANO.



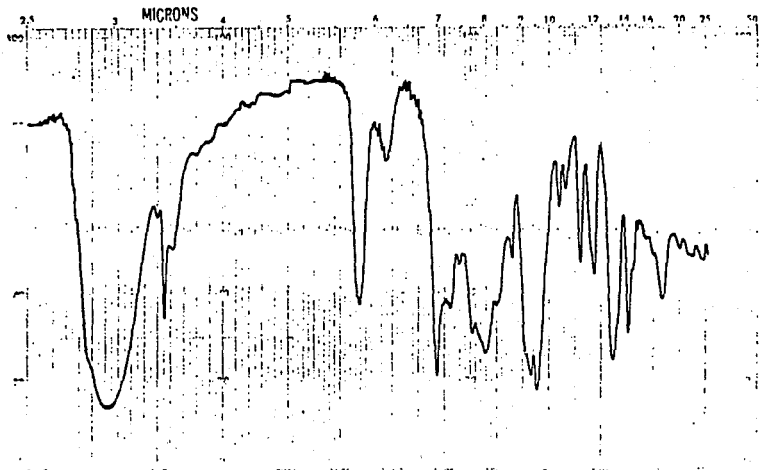
ESPECTRO No.5 MONOCLORHIDRINA EN DBE.


70 .



ESPECTRO No.6 MONOCLORHIDRINA EN DBE.

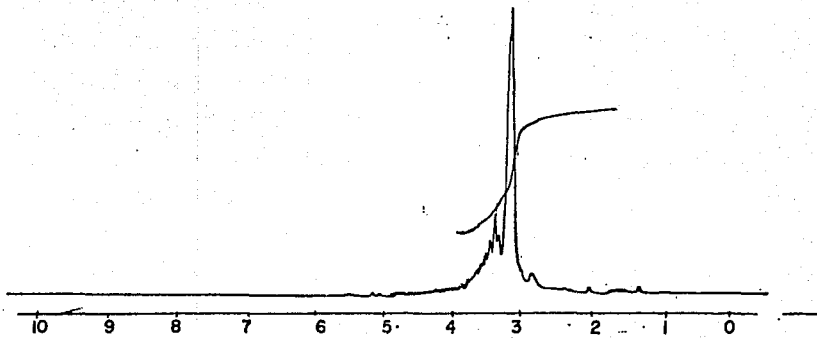
71



 MODEL A H 6	DSO LICH.	CURRENT RANGE CELL PATH REFERENCE	13X1 N Silva DATE 5/11/88 NO. 5107-1000	SAMPLE NO. EX. SPEED APP. EXP. I. POWER REF. NO. 75358	PREPARED BY petuk.
	MODEL A H 6	REFERENCE D195	NO. 5107-1000	REF. NO. 75358	PREPARED BY petuk.

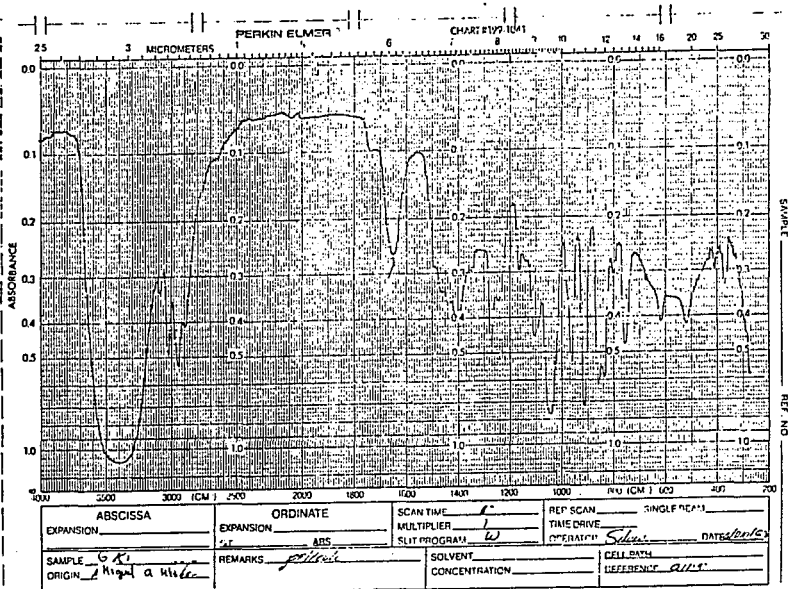
ESPECTRO No.7 DICLORHIDRINA.

72



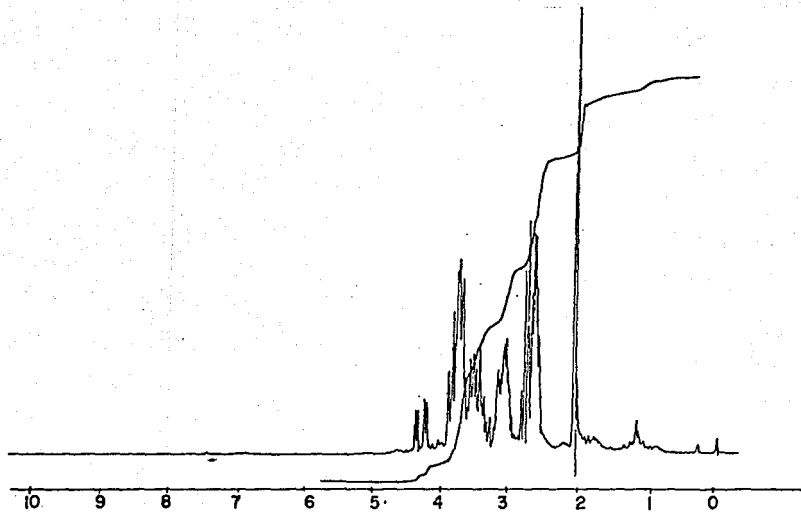
ESPECTRO No. 8 DICLORHIDRINA.

73



ESPECTRO No.9 GLICIDOL OBTENIDO CON POTASA.

74



500

5

H

TMS

0.5

5

TMS

GDK

24.X.77

0.5

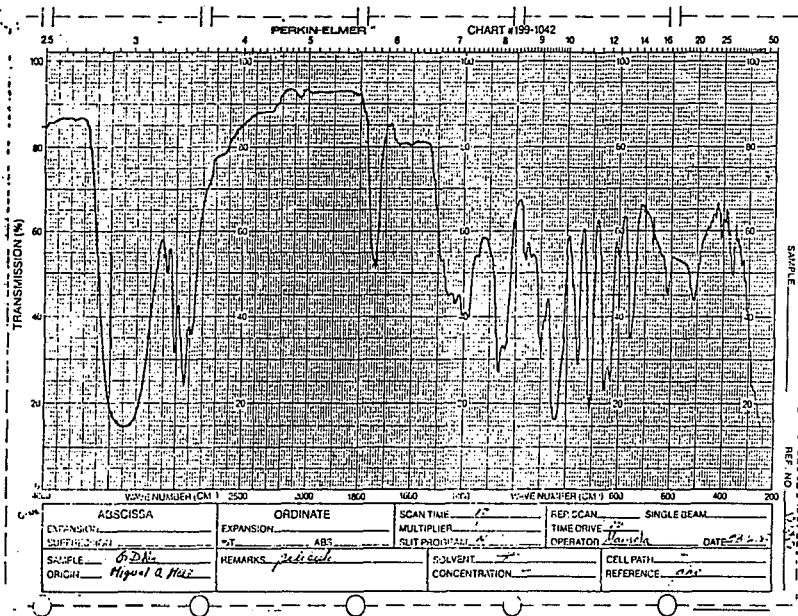
5

ROBERT D. Z.

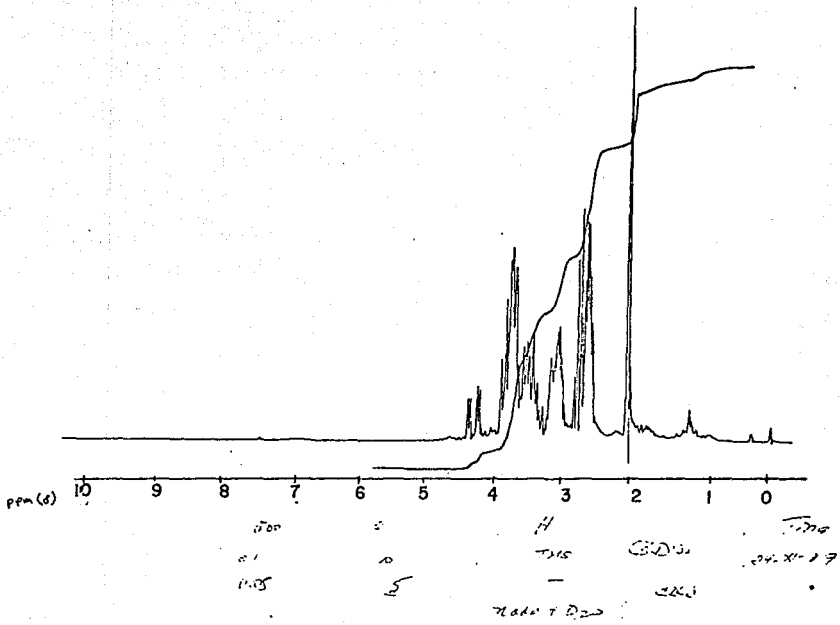
0.5

ESPECTRO No. 10 GLICIDOL CON KOH.

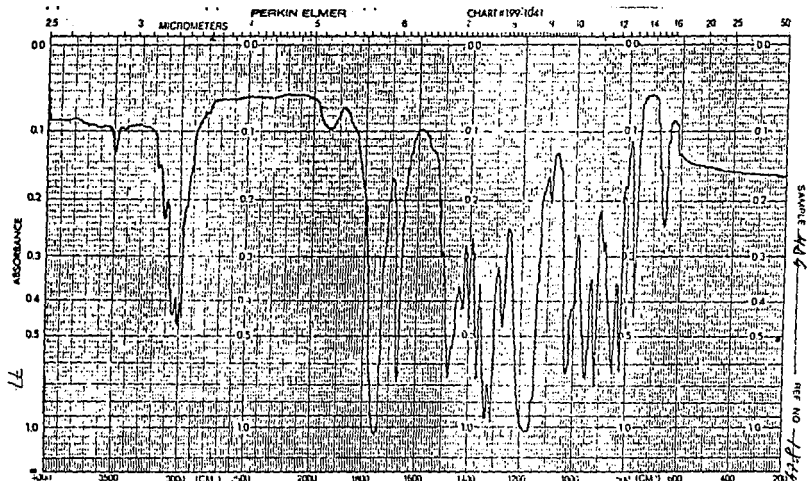
75



75



ESPECTRO No. 12 GLICIDOL CON SODIO.



SAMPLE # 46 REF NO. 1782

ABSCISSA	ORDINATE	SCAN TIME	REF. BEAM
EXPANSION <u>CP2</u>	EXPANSION	MULTIPLIER	SINGLE BEAM
<u>CH₂=C(CO₂CH₂)-CH₂</u>	*RS	SPLIT POSITION	TIME DRIVE
SAMPLE	REMARKS <u>perkins</u>	SOLVENT	UNIVERSAL
ORIGINAL <u>Higuel A 102</u>		CONCENTRATION	DATE <u>9/1/57</u>
			CELL PATH
			REFERENCE <u>oil</u>

ESPECTRO No. 13 METACRILATO DE GLICIDILLO.

CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se estudio el efecto que tienen tres diferentes disolventes como medio de reacción para la halogenación de la glicerina con cloruro de hidrogeno seco. Posteriormente la halohidrina previamente formada se convierte en époxido (Glicidol) y éste a su vez se transesterifica con metacrilato de metilo para formar el monómero Metacrilato de glicidilo.

- 1.- El primer disolvente empleado fue el dimetilsulfoxido y los experimentos muestran que la relación molar glicerina/dimetilsulfoxido igual a 2 fue la que dio mayor rendimiento obteniendose el 31.45% en 4 horas y a temperatura entre 105-110 °C.
- 2.- El segundo disolvente empleado fue 1,4-Dioxano , tambien se obtiene el mayor rendimiento en la relación molar glicerina/1,4-dioxano igual a 2 obteniendose el 50.50% durante 4 horas y 85°C. Con este disolvente se probaron varios tiempos de reaccion observandose que al aumentar el tiempo de reaccion a 12 horas, se obtiene un rendimiento del 90%.
- 3.- El tercer disolvente empleado fue el n-dibutiléter, con éste disolvente se obtiene mono y di clorhidrina y se tiene un mayor rendimiento para los dos casos en la relación molar glicerina/n-dibutiléter igual a 2.5 que fueron 42.3% y 34.48% respectivamente.
- 4.- Se observó que el disolvente 1,4-Dioxano es el mejor medio de reacción para la obtención de la halohidrina debido a que se obtuvo el mayor rendimiento en comparación con los otros dos disolventes en las mismas condiciones de reaccion con respecto a los otros disolventes.
- 5.- En la obtención del Glicidol con potasa la mejor relación molar para obtener el mejor rendimiento fue potasa/monoclorhidrina igual a 1.5 obteniendose el 65%. Para los experimentos con sodio metalico la mejor relación molar sodio/monoclorhidrina fue igual a 0.7 obteniendose un rendimiento del 84.7%.
- 6.- En la ultima parte de la sintesis para la obtención del monómero MAG se probaron diferentes catalizadores y el que dio mejor resultado fue el benzoato de potasio en una relación molar glicidol/metilmctacrilato igual a 5 obteniendose el 87.5% de rendimiento.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kirk-Othmer; Enciclopedia de Tecnología Química; Clorhidrinas; Tomo IV; 1a. Edición; México (1962), Págs. 721-739.
- 2.- Conant, J.B., y Quate, O.H., en Gilman y Blatt, Organic Syntheses, 2a. Edición; Wiley, N.Y., 1932, Col.Vol.I, Págs. 292-294.
- 3.- Norris F.J., y Mulliken S.R., J. Am. Chem. Soc. 42, 2096(1920).
- 4.- Iuife, I.I., y Yampol-skaya, E.S., J. Applied Chem. (URSS), 16, 50-54, (1945).
- 5.- Rider, I.H., y Hill, A. J., J. Am. Chem. Soc., 52, 1621-27(1930).
- 6.- U.S.Pat. 2,144,612(Jun. 24, 1939), E.C. Britton y R.L. Heindel.
- 7.- U.S.Pat. 2,257,899(Oct.7, 1941), E.C. Britton y H.R. Slagh.
- 8.- Myszkowski, J., y Zielinski, Z.A., Przemysl Chem. 44(5), 245-52(1965).
- 9.- Abderhalden, E., y Eichwald, E., Ber., 47,1656, 2880(1914), 48, 1847(1915).
- 10.- Yoshiro, O., y Tabushi, I., J. Am. Chem. Soc., 83, 3444-3448(1961).
- 11.- Niviere, Bull. Soc. Chim., 15, 464(1914).
- 12.- J.C.Sowden., y H.O.L. Fisher, J. Am. Chem. Soc., 63,3244(1941).
- 13.- Yamagoshik, y Kageyama., Hydrocarbon Processing, 139-144(Nov.1976).
- 14.- Zbigniew y Racieszewski., J. Am. Chem. Soc., 82, 1267-1277(1959).
- 15.- G.B.Payne., J. Am. Chem. Soc., 81, 4901-4904(1959).
- 16.- Alemania, Pat.3,140,754(1983), Roehmn G.M.B.H.
- 17.- Japón, Pat.80,102,575(1981), Toatsu Chemical Inc.
- 18.- Japón, Pat.8,094,378(1981), Daicel Chemical Industries L.T.D.
- 19.- Japón, Pat.8,094,381(1981), Daicel Chemical Industries L.T.D.
- 20.- Japón, Pat.8,094,379(1981), Daicel Chemical Industries, L.T.D.
- 21.- Japón, Pat.81,118,075(1981), Mitsui Toatsu Chemical Inc.
- 22.- Japón, Pat.80,127,381(1981), Mitsui Toatsu Chemical Inc.
- 23.- Japón, Pat.80,127,381(1981), Mitsui Toatsu Chemical Inc.
- 24.- Japón, Pat.79,163,513(1980), Nippon Oils and Fats, Co, L.T.D.
- 25.- Japón, Pat.7,903,007(1979), Nippon Oils and Fats, Co, L.I.D.
- 26.- Alemania, Pat.2,525,026(1977), Deutsche Gold-und Silber Scheides falt Vorn.Roessler.

- 27.- Alemania, Pat.2,423,405(1976), Deutsche Gold-und Silber Scheides tall
Vorn.Hoessler.
- 28.- Japón, Pat.7.238,421(1973),Japan Synthetic Chemical Industry Co., L.T.D.
- 29.- Francia, Pat.2,086,971(1972), Francia, Ugilor.
- 30.- Sweeney, J.Am.Chem.Soc., 39, 2186(1917).
- 31.- Index Merck.
- 32.-Tesis."Principales Procesos de Obtención del monomero metacrilato de
glicidilo".,Pompeyo Miguel Godínez Vázquez.,Facultad de Química U.N.A.M.,(1987).