



164
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PRIMERA FASE DEL ESTUDIO DE PRODUCCION
DE BENCIDIN BISMALEIMIDA
PARA LA FUNCIONALIZACION DE POLIMEROS



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LEOPOLDO VILCHIS RAMIREZ



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALTA DE COPIA



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
INDICE	1
INTRODUCCION.	2
CAPITULO I. Antecedentes.	4
1.1. Mezclas de polímeros.	5
1.2. Funcionalización de polímeros y procesamiento reactivo.	8
1.3. Aplicaciones de aril-maleimidas.	13
1.4. Síntesis de aril-maleimidas.	23
1.5. Caracterización de aril-maleimidas.	28
CAPITULO II. OBJETIVOS.	30
CAPITULO III. DESARROLLO DEL PROYECTO.	32
3.1. Rutas de síntesis.	33
3.2. Escalamiednto del proceso.	37
3.3. Cinética.	38
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION.	39
4.1. Resultados y discusión de rutas de síntesis.	40
4.2. Resultados de escalamiento.	52
4.3. Resultados del estudio cinético de la reacción de ciclización.	53
4.4. Costo de materias primas y reactivos	58
CAPITULO V. ANEXO EXPERIMENTAL.	61
CAPITULO VI. CONCLUSIONES.	92
BIBLIOGRAFIA.	94

INTRODUCCION.

Este trabajo forma parte del Macroproyecto "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería Vía Extrusión Reactiva", en el que participan Instituciones como CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), la Universidad de Guadalajara, la Universidad Autónoma Metropolitana y la Universidad Nacional Autónoma de México con el Instituto de Investigaciones en Materiales, el Instituto de Física y la Facultad de Química, con la colaboración y apoyo de IRSA (Industrias Resistol S.A.). Como tal, este trabajo es sólo una parte de todas las investigaciones que se realizan para cubrir los objetivos del Macroproyecto.

La necesidad de producir materiales con características de resistencia mecánica, térmica, química y de fácil procesabilidad, nos lleva al desarrollo de nuevos productos que satisfagan las exigencias que existen en el mercado de plásticos de ingeniería.

Este desarrollo se puede abordar mediante la creación de nuevos polímeros, que involucra altos costos, o mediante la funcionalización de polímeros comerciales ya existentes, esto se logra uniendo grupos químicos a las macromoléculas, lo que les transfiere a éstas propiedades del grupo químico funcional unido.

La utilidad de los polímeros funcionalizados dependerá del grupo químico y de la naturaleza del polímero, cuyas propiedades características dependerán del gran tamaño de las moléculas.

Se ha encontrado que las aril-maleimidadas, al funcionalizar polímeros comerciales como el PVC y poliestireno, les confiere

características similares a plásticos de ingeniería.

El propósito de este proyecto es llevar acabo un estudio técnico para producir en México bencidín bismaleimida, en el que se involucra un estudio de síntesis a nivel laboratorio, proponiéndose un proceso distinto a los reportados en la literatura y un escalamiento en producción a nivel laboratorio.

CAPITULO. I.

ANTECEDENTES.

ANTECEDENTES.

1.1 Mezclas de polímeros.

1.1.1 Importancia de las mezclas de polímeros.

En los últimos años ha existido una gran actividad en la investigación y desarrollo de mezclas poliméricas. Diversos son los motivos que explican esta dedicación de los investigadores y técnicos de desarrollo a las aleaciones. En primer lugar se ha podido comprobar que mediante una adecuada combinación de polímeros ya disponibles y obtenibles por métodos seguros, es posible llenar importantes lagunas tecnológicas en el conjunto del área de los termoplásticos. Esto significa entre otras cosas, que con el auxilio de las tecnología de las aleaciones, pueden concebirse y obtenerse materiales termoplásticos de moldeo cuyos perfiles de propiedades características no pueden lograrse (o solo de modo aproximado) en los polímeros base puros, sin mezclar.

Otra causa de la atractividad de las mezclas desde el punto de vista del fabricante de polímeros es el criterio "tiempo de desarrollo". La práctica ha puesto de manifiesto que el tiempo transcurrido desde el inicio de la investigación propuesta con el subsiguiente desarrollo, hasta la comercialización, en el caso de las mezclas es sensiblemente más corto que cuando se trata de nuevos polímeros de base. Para las aleaciones poliméricas puede contarse con un espacio de 3 a 5 años entre el comienzo de los estudios y el lanzamiento al mercado, mientras que para plásticos de nueva síntesis

se necesitan de 8 a 10 años. El motivo de esta ventaja de tiempo de las aleaciones no es otro, que el de disponer ya de las materias primas, de los métodos de obtención y de las instalaciones.(1)

1.1.2. Modalidades de obtención de mezclas de polímeros.

Las mezclas de polímeros son estructuralmente mezclas de diferentes homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. Los copolímeros, terpolímeros, etc., pueden ser al azar, alternados, por injerto, en bloques, tipo estrella o peine y estos constituyen el nivel de polímeros. En la fig. 1.1. se muestra una clasificación de aleaciones poliméricas en términos de sus métodos de preparación.

Una mezcla mecánica se lleva a cabo por un mezclado en fundido en un mezclador de rodillos, en un extrusor o en cualquier equipo de mezclado intensivo por presión o esfuerzos. La temperatura del proceso debe estar por arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los constituyentes para mezclas de polímeros amorfos, o por arriba de la temperatura de fusión (T_m) para mezclas que contengan polímeros semicristalinos.

Dependiendo de la estabilidad térmica del polímero que se esté mezclando, el alto esfuerzo del procesado podría iniciar alguna degradación de polímero, promoviendo la generación de radicales libres; si estos radicales libres reaccionan con el polímero presente se obtendrá un copolímero en injerto o en bloque, y la aleación estará referida como mecanoquímica.

Una aleación química está hecha por reacciones "in situ" y entrecruzamiento de los constituyentes poliméricos, produciéndose una

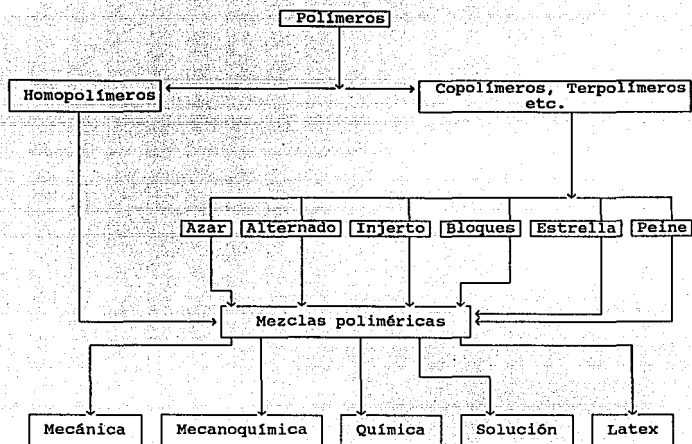


Fig 1.1.

interpenetración de entrecruzamiento de cadenas en redes de polímeros estructuralmente diferentes. Las tres modalidades principales de este tipo de aleaciones son: red de polímeros interpenetrados, (IPNs); interpenetrado simultaneo en red de polímeros, (SINs); interpenetrado en red de elastomérica, (IENS). (2)

Las mezclas hechas por solución se preparan disolviendo los constituyentes poliméricos en un disolvente común, la solución debe tener la misma viscosidad para posteriormente someterse a un mezclado intensivo. Para obtener la aleación de los constituyentes, la

solución resultante puede ser coagulada, "espreada", etc., y se puede usar un proceso de fundido para formar los "pellets" de la mezcla.(2)

1.2. Funcionalización de polímeros y procesamiento reactivo.

En la actualidad los métodos para la compatibilización de mezclas poliméricas sugieren el uso de copolímeros en bloques como agentes de compatibilización; estos productos ayudan a la dispersión (emulsificación) de una fase a la matriz continua. Muy recientemente se ha descubierto un nuevo método muy versátil que permite la compatibilización de polímeros mediante reacción química, esta técnica se conoce como procesamiento reactivo.

Se prevee que en los años próximos cada vez se usarán más equipos de extrusión e inyección como reactores, en los cuales podrán efectuarse una gran cantidad de reacciones químicas durante el procesamiento de materiales poliméricos, tales como:

- Modificaciones químicas para elevar la eficiencia de los plásticos comunes.
- Mezclado con reacción para la compatibilización de mezclas poliméricas.

Las principales ventajas de esta línea de investigación (3) son:

- Gran flexibilidad.
- Desarrollos muy rápidos.

- Bajos costos de desarrollo.
- Las propiedades son no-lineales, fuertemente no-monotónicas, en función de la composición.

Sin embargo, muchos de los polímeros comerciales deben primero modificarse químicamente, funcionalizarse, para que puedan ser "reactivos" durante el procesamiento.

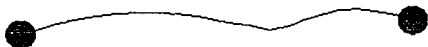
Esta funcionalización se realiza mediante la incorporación de monómeros reactivos a las cadenas de polímeros de diferentes formas, (fig. 1.2.) :

- Grupos terminales en cadenas.
- Copolimerización con monómeros del polímero base al azar, alternados o en bloques.
- Inserción a lo largo de la cadena (estructuras en peine) mediante el empleo de macromonómeros.
- Latex funcionalizados, incorporando los monómeros reactivos en la superficie de las partículas de latex.

Las modificaciones químicas (incorporación de 1 al 10% de monómeros funcionales) cambian sensiblemente las propiedades de los polímeros base, obteniendo toda una gama de nuevos productos con propiedades superiores en temperatura de deflexión térmica (heat deflexion temperature HDT), impacto, módulos, etc..

FUNCIONALIZACION INCORPORACION DE GRUPOS FUNCIONALES

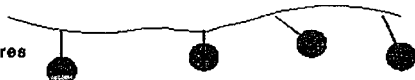
Grupos Terminales



Grupos Intermedios



Grupos con Espaciadores



Grupos en la Superficie
de Latices

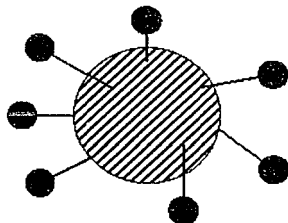


Fig 1.2.

Estas modificaciones químicas pueden realizarse por los siguientes caminos: (3)

- Reacciones en solución sobre polímeros base.
- Copolimerización en diversos procesos.
- Reacciones en masa durante el procesamiento.

Las propiedades de los copolímeros injertados y funcionalizados no pueden ser evaluadas a menos se separe el copolímero de las especies homo o copoliméricas durante el proceso de injercción. Los métodos usados para esta separación son precipitación fraccionada, solución selectiva o combinación de éstas.

Cuando se lleva a cabo un proceso de injercción, introduciendo monómeros funcionales, las propiedades originales del sustrato se mantienen en forma predominante, pero propiedades suplementarias debidas al injerto se suman a las anteriores.

La presencia de dos o más diferentes secuencias poliméricas en la misma cadena causan que la macromolécula misma compatibilice dos o más especies homopoliméricas en una mezcla física, permitiendo en la interfase una transición gradual de una fase a la otra, reduciendo la energía interfacial.

La importancia de los materiales injertados y funcionalizados estriba precisamente en la posibilidad de aumentar el valor agregado de productos poliméricos mediante la combinación química, a través del monómero funcional, con otros materiales durante el procesamiento evitando los problemas de segregación de fases que se presentan en las mezclas convencionales de materiales poliméricos.(3)

En el siguiente esquema situaremos la síntesis de monómeros funcionales y su interrelación en la extrusión reactiva. (fig. 1.3.)

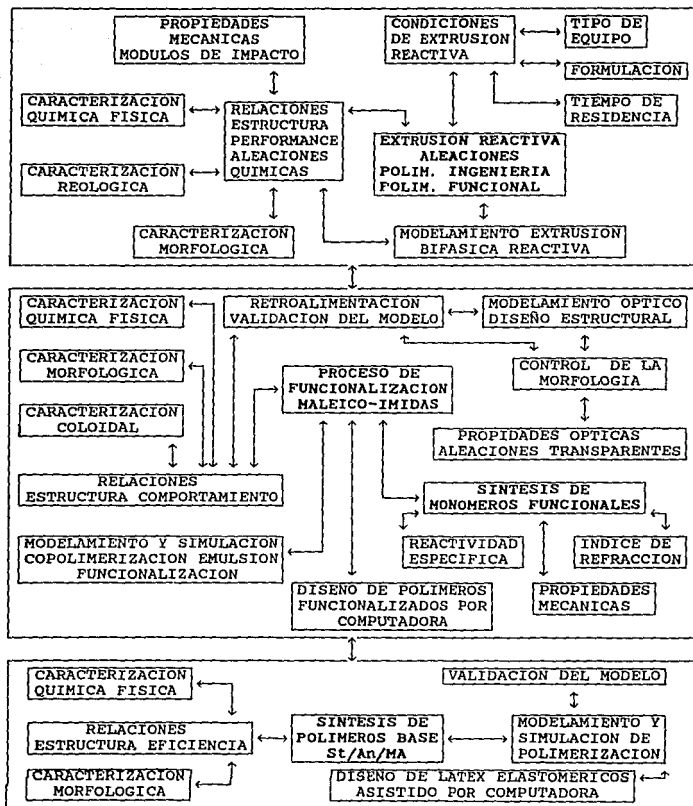


Fig 1.3.

1.3. Aplicaciones de las arilmaleimidas.

1.3.1. Poliimidas.

Las poliimidas forman parte del más importante grupo de los polímeros térmicamente estables (4) y se caracterizan por la presencia del siguiente grupo en la estructura:

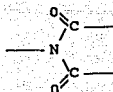


Fig 1.4.

En años recientes la poliimidas han experimentado descubrimientos en aplicaciones ingenieriles, obteniéndose productos como: "composites high-strength", películas térmicamente estables, compuestos moldeables y adhesivos entre otros. Su estabilidad hidrolítica y oxidativa además de su estabilidad térmica, son características importantes de las poliimidas (5).

Básicamente hay tres métodos de preparación de poliimidas:

1. El grupo funcional imida o su precursor se forma durante el proceso de polimerización.
2. La bisimida de bajo peso molecular o un oligómero de bisimida sirve como monómero en el proceso de polimerización.
3. Una imida en un oligómero que contenga grupos terminales polimerizables permite por calentamiento formación de mallas o redes.

El Tipo 1 de poliimidas fue el primero en ser desarrollado, la reacción de dianhidrido piromélico con una diamina ilustrada en la fig 1.5., involucra la formación inicial de la poliamida, seguida por la reacción de cierre del anillo para formar la poliimida. La formación de un anillo estable de cinco miembros es la fuerza directora para formar preferentemente un polímero lineal que un polímero entrecruzado.

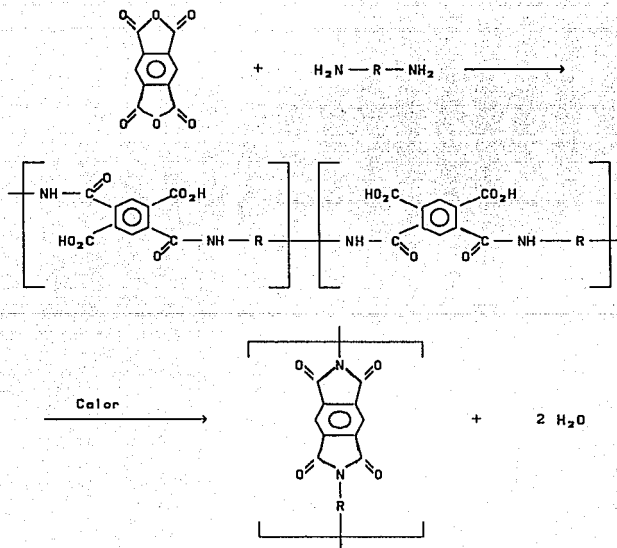


Fig. 1.5.

Si R es alifático en las anteriores reacciones, los dos pasos pueden ser llevados a cabo en una sola operación. No obstante, si R es aromático el producto final es infundible e insoluble, y el segundo paso debe llevarse a cabo por una reacción de ciclización en estado sólido.

Dos variedades del Tipo 2 han logrado tener aceptación comercial, una basada en bismaleimidas fig 1.6. y la otra en bisnadiamidas (4). (fig 1.7.)

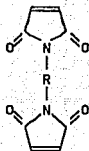


Fig 1.6.

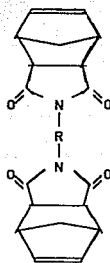


Fig 1.7.

La variedad de bismaleimidas se sintetiza a partir del anhídrido maleico y una diamina monomérica o oligomérica, que puede ser curada simplemente por calentamiento de 200° a 400°C, con un alto grado de entrecruzamiento.

También algunos productos comerciales están hechos usando la adición de Michael en diaminas primarias o secundarias, para afectar la extensión de la cadena, principalmente en el curado térmico. Las

cadenas extendidas reducen la densidad del entrecruzamiento y el producto terminado es menos quebradizo.

Además de los tipos básicos de poliimidas anteriormente mencionadas existe una amplia familia de copolímeros relacionados con las imidas.

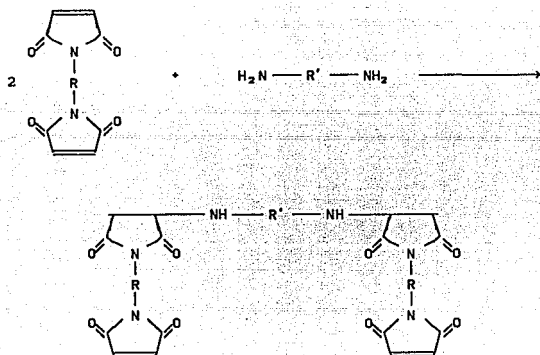


Fig 1.8.

La estructura básica de las poliimidas termoplásticas y termoestables son las que se muestran en la fig 1.9.

Las características de estos homopolímeros las podríamos resumir en las siguientes (4):

- Buena resistencia a los álcalis.
- Alta resistencia a la tracción.
- Alta estabilidad dimensional.
- Baja absorción de humedad.

- Alta resistencia a la radiación ultravioleta.
- Sobresaliente capacidad de humectación y adhesión.
- No forman gases o humedad durante el proceso de curado.

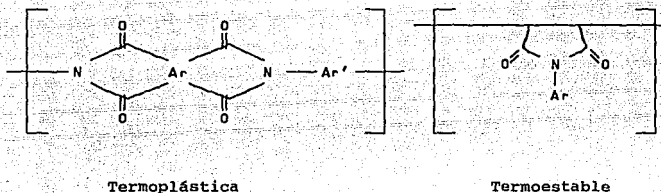


Fig. 1.9.

Por las anteriores características las poliimidas se emplean principalmente en artículos aeroespaciales, marinos, automotrices y eléctricos por su alta resistencia al calor y la flama; se aplican también en productos como circuitos impresos flexibles, en aislamiento de motores eléctricos y generadores, para la obtención de cables o hilos a alta temperatura y cintas o películas. Además de tener una alta resistencia en uso continuo en un intervalo alto de temperaturas, adecuada flexibilidad y alto módulo de tracción pueden emplearse en juntas, soportes, aros de pistón, etc.

Las poliimidas formadas en solución también compiten en la fabricación de piezas microelectrónicas y de empaquetado de circuitos integrados. Los usos de esta última área incluye revestimientos de pasivación, capas intercaladas dieléctricas, barreras de partículas alfa y capas de aislamiento. (22)

1.3.2. Entrecruzamiento de hule

En años recientes las dimaleimidas se han incorporado al grupo de los compuestos entrecruzantes de polímeros, así como también como grupos funcionales para modificar las propiedades térmicas y mecánicas de diferentes polímeros, mediante la adición de éstas a las cadenas de polímeros.

En la literatura se encuentra reportada (6) la química del entrecruzamiento efectuado por dimaleimidas a polímeros insaturados como el hule natural, describiéndose dos sistemas de reacción, ambos por radicales libres. El mecanismo de radicales libres es operante para: (a) dimaleimidas solas, estas pueden entrecruzar a altas temperaturas al hule natural pero con un bajo grado de entrecruzamiento, (b) con la adición de una cantidad catalítica de peróxido al anterior sistema se incrementa grandemente el grado de entrecruzamiento.

-Sistema de reacción de entrecruzamiento para dimaleimidas en presencia de un peróxido como promotor.

La siguiente secuencia de reacciones ilustra la principal forma de entrecruzamiento de las dimaleimidas en presencia de un peróxido como promotor. (fig 1.10.)

La formación del radical libre a través de la descomposición del peróxido nos da la unidad I, la cual sustrae un átomo de hidrógeno alílico del hule natural, representado por una unidad de isopreno, lo que nos da un radical libre II en la cadena del polímero. Después II

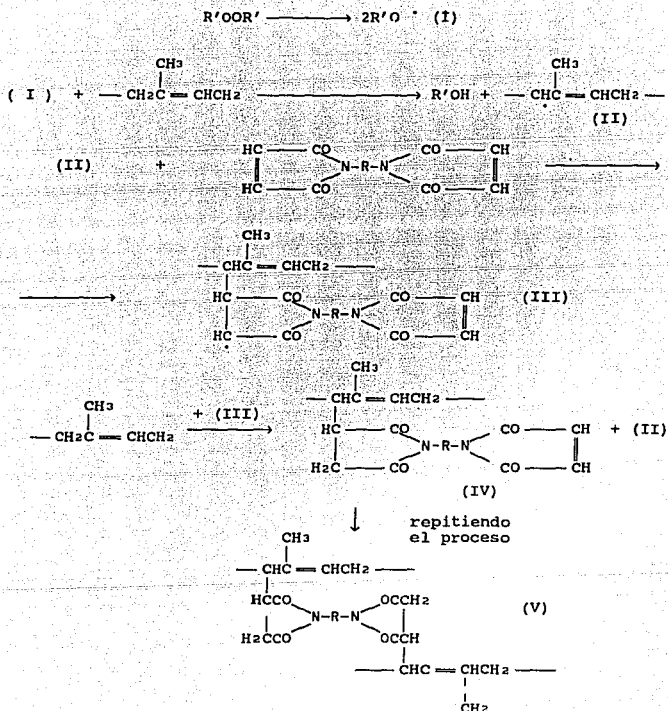


Fig 1.10.

ataca una molécula de dimaleimida para darnos un nuevo radical III,

posteriormente una reacción de transferencia de cadena nos da IV, la otra unidad de maleimida de IV procede a través de una secuencia análoga, la cual da como resultado un entrecruzamiento mostrado en V. La reacción de transferencia de cadena puede proceder por una abstracción intramolecular del hidrógeno de III o por ataque en una molécula de peróxido. Por otro lado la reacción de terminación puede ocurrir de diferentes formas: desproporción o combinación de cualquier par de radicales intermedios.

-Sistema de reacción de entrecruzamiento de monomaleimidas en presencia de un peróxido como promotor.

La monomaleimida produce un entrecruzamiento en el hule natural en presencia de peróxido, pero en menor extensión que la provocada por las dimaleimidas, fig 1.11.

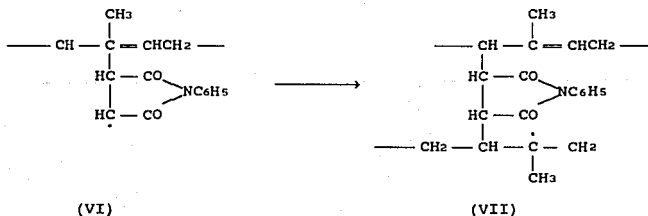


Fig 1.11.

En este tipo de entrecruzamiento, VI se forma primero y luego reacciona con el doble enlace de otra cadena de polímero. El nuevo

radical VII puede continuar la reacción de propagación o efectuar una transferencia de cadena. La reacción de terminación podría darse por la combinación con otro radical libre o por desproporción. Así mismo, una reacción de dos unidades de VI o de VI con II podría producir un entrecruzamiento.

Los bajos puntos de curado con la monomaleimida se deben a que las reacciones de transferencia de cadena predominan en el sistema, análogas a la conversión de III a VI, sin propiciar un entrecruzamiento.

Por otro lado tanto las dimaleimidas aromáticas como las alifáticas proporcionan propiedades similares de vulcanizado con el hule natural en relación a las propiedades de resiliencia y pruebas de compresión, en donde las alifáticas tuvieron valores ligeramente menores en sus módulos. La mayor diferencia radica en que las dimaleimidas derivadas de las diaminas sin ningún carbón-hidrógeno con carácter alifático producen en el vulcanizado propiedades particularmente pobres en las de extensión. La causa fundamental de la diferencia en las propiedades de flexibilidad es la estructura de entrecruzamiento.

Estudios hechos con dimaleimidas representativas de las series alifáticas y aromáticas se presentan en la tabla 1.1., las maleimidas utilizadas fueron las derivadas de la *m*- y *p*-fenilendiamina, *p,p'*-diaminodifenil, *p,p'*-diaminodifenilmetano, etilendiamina y hexametilén diamina. (6)

Antecedentes

Tabla 1.1.

Hule natural, 100 g; Dimaleimidas, N,N-(R) y Peróxido de dicumilo (DICUP); curado 45 min @ 155°C.

Dimaleimida, R=	gramos	DICUP g	M300	M500	Ta	Es	Res	Set
m-Fenilen	3.0	..	100	200	1150	800	72	8.
	3.0	0.3	300	1700	1950	525	85	0.8
p-Fenilen	3.0	..	50	50	<800	750	67	14.5
	3.0	0.3	450	2100	2100	500	86	1.5
p,p'-Difenilen	3.9	..	50	75	<800	675	66	16.6
	3.9	0.3	300	1700	2150	540	81	1.2
p,p'-Difenil- metilen	4.0	..	50	150	<800	725	70	7.9
	4.0	0.3	300	..	1100	475	81	0.8
	3.4	0.3	200	1000	1200	510	82	0.9
Etilen	2.5	..	50	150	1100	890	70	7.9
	2.5	0.3	250	1450	1550	510	84	0.9
Hexametilen	3.1	..	50	150	1000	800	73	5.3
	3.1	0.3	250	..	900	480	84	1.1
Ninguno	..	0.3	100	150	1200	1000	69	6.3

Procedimiento de prueba. Un medidor de tensión Scott modelo XL, en especímenes de mancuernas de 0.075 pulgadas de espesor. La resiliencia fue determinada a temperatura ambiente con el oscilógrafo Yorzley, y las pruebas de compresión por el método ASTM B. La compresión, resiliencia y elongación se reportan en porcentajes; los módulos y datos de tensión están en lb/in².

1.4. Síntesis de Aril-Maleimidias.

Se denominan arilmaleimidias a compuestos en los que el hidrógeno de la maleimida está sustituido por un anillo aromático, como se muestra en la siguiente figura:

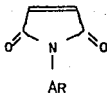


Fig 1.12.

Las imidas cíclicas estables están constituidas por cinco o seis miembros, siendo las saturadas de seis miembros las más estables; en el caso de las maleimidias el doble enlace hace que la molécula de cinco miembros esté menos tensa y sea más estable.

1.4.1 Síntesis de aril-maleimidias empleando Ac_2O - ACONa como agentes deshidratantes.

La síntesis de las aril-maleimidias se puede llevar a cabo por medio de la deshidratación de ácidos arilmaleáimicos, mediante calentamiento y la acción de agentes deshidratantes, fig 1.13. , (7), (8), (9), (10).

Se han descrito diferentes catalizadores para la deshidratación. El más empleado es una mezcla de anhídrido acético-acetato de sodio (7), pero también pueden usarse pentóxido de fósforo (8), ácido sulfúrico (9), trietilamina (10).

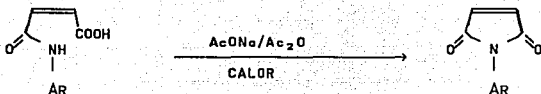


Fig 1.13.

Se ha encontrado que bajo ciertas condiciones cinéticas como temperatura y mezclas de anhídrido acético/acetato de sodio, se puede formar la isoimida correspondiente (7). Usualmente las isoimidas se rearreglan a imida en presencia de algunos catalizadores y tratamiento térmico, pues las maleimidas son termodinámicamente más estables que sus isómeros.

Se ha propuesto que el primer paso de la deshidratación del ácido maleámico es la formación de un anhídrido mixto I, por la reacción del ácido maleámico con anhídrido acético (7).

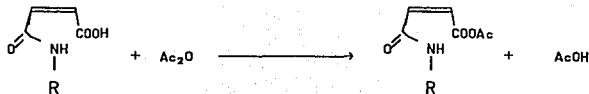


Fig 1.14.

Subsecuentemente el paso de ciclización involucra a los átomos de oxígeno del carbonilo y el nitrógeno de la amida del compuesto I como se muestra en la figura 1.15. (10).

De este diagrama se puede observar que en un medio relativamente neutro el producto favorecido sería la isomaleimida por el paso A. Sin embargo en un medio altamente básico o presumiblemente de alta temperatura, el ión de la amida podría formarse y participar

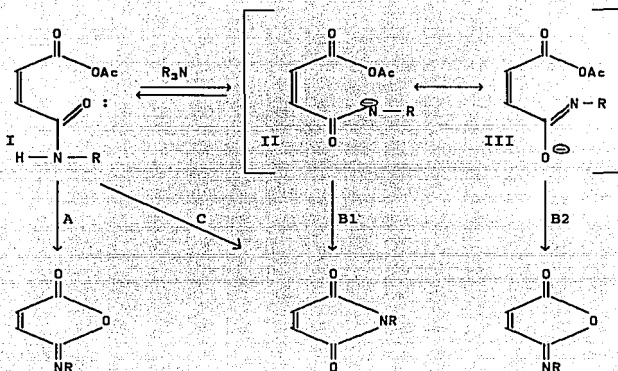


fig 1.15.

en la reacción de ciclización formando la imida o la isoimida mediante los pasos B1 o B2. También se podría obtener la maleimida por un ataque del nitrógeno al carbonilo del anhídrido sin tener la formación de los iones como se muestra en el paso C.

La vía por la cual se realiza la reacción dependerá de la posición de equilibrio entre el intermediario neutro I y de los iones II y III. A su vez la distribución de carga de los iones II y III dependerá del compuesto específico de que se trate. Cuando esté presente un sustituyente electrodonador (alquilo) en el nitrógeno se puede anticipar una alta densidad de carga en el oxígeno del carbonilo y se favorecerá la formación de la isomaleimida por el paso B2; y cuando esté presente un sustituyente electroatrayente (fenilo),

la densidad de carga en el oxígeno del carbonilo se reduce tanto hasta estar exenta y se favorece la formación de la maleimida por el paso B1 (10).

1.4.2. Síntesis de N-fenilmaleimida empleando H_2SO_4 como agente deshidratante.

Fujiano (9) describió la deshidratación del ácido fenilmaleámico en xileno como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador, bajo la siguiente ecuación:

$$A / (B - C) > 1.05$$

donde A son moles de anhídrido maleico, B moles de arilaminas y C moles de ácido sulfúrico. La técnica describe que el tiempo de reacción es de 6.5 horas para tener 96.7 % de rendimiento de n-fenilmaleimida.

Los dos pasos de la reacción se efectúan en un solo matraz de reacción, siguiendo probablemente la siguiente ruta: (fig 1.16.)

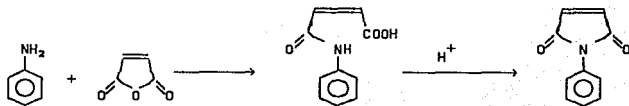


Fig. 1.16.

1.4.3. Síntesis de bencidín bismaleimida (BBM).

Existen diversos métodos para la síntesis de bismaleimidias, la síntesis de la BBM está reportada por 2 autores en la literatura (Mandric y Searle); esta procede de la deshidratación del ácido bencidín bismaleámico (ABBM), producto de la reacción de la bencidina (B) con anhídrido maleico (AM). Mandric (11) describe el siguiente esquema de reacción: (fig 1.17.)

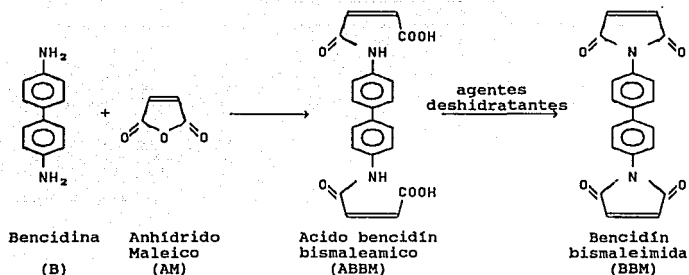


Fig 1.17.

Los agentes deshidratantes utilizados por Mandric fueron trietil amina (Et_3N), anhídrido acético (Ac_2O) y sales de magnesio como catalizadores (cloruros, carbonato, sulfato, estearato y perclorato). La reacción se realiza en N-metilpirrolidona como medio de reacción, manteniéndola a 64°C durante 1 hora, con una eficiencia de 85.2%, presentando el producto un Pf de $345^\circ\text{--}351^\circ\text{C}$.

Searle (21) describe la síntesis de BBM mediante el empleo de acetona como disolvente y el uso de Ac_2O - AcONa como agentes

deshidratantes, realizando la reacción en atmósfera de nitrógeno y manteniéndola con agitación y reflujo durante 3 horas, con un rendimiento del 90 % y la purificación del producto por cromatografía de columna y recrystalización en acetonitrilo, teniendo un Pf de 308°C.

1.5. Caracterización de arilmaleimidas.

Las arilmaleimidas pueden ser identificadas y diferenciadas de sus isómeros por diferentes criterios espectrales y químicos.

Los espectros de UV-Vis de bisimidas en H_2SO_4 (12) presentan un intenso pico de absorción en la región de 240 ± 20 nm indicando la presencia de dobles enlaces en la parte de la maleimida. Se observa una banda adicional en la región de 265 ± 15 nm debido a la presencia de anillos aromáticos.

El espectro de IR en pastilla de KBr de los ácidos bismáleamicos presenta la característica de tener frecuencias de vibración de alargamiento alrededor de 3270, 1560 y 1270 cm^{-1} (12). Estas bandas desaparecen después de la imidación y nuevas bandas aparecen en 1720, 1390 y 690 cm^{-1} , bandas características de la estructura de imida. Una banda de vibración de un anillo muy fuerte aparece en 1150 ± 20 cm^{-1} , para las bismaleimidas confirma el enlace $\text{C}-\text{N}-\text{C}$. Además la fuerte absorción del doble enlace de $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ presenta bandas de vibración de alargamiento características a 1610 ± 30 cm^{-1} .

En los espectros de IR correspondientes la maleimidas se tiene un máximo de absorción entre 1680 y 1750 cm^{-1} correspondiente al

enlace $C=O$. A diferencia las isomaleimidias que tienen una doble banda de absorción en la región del carbonilo a 1780 cm^{-1} para $C=O$ y otra entre 1660 y 1680 para $C=N$. (13)

Los espectros de RMN de diferentes ácidos bismaleámicos corridos en $CDCl_3$ o $DMSO-d_6$ como disolventes muestran protones hidroxílicos (OH) alrededor de δ 11 y protones de amida NH en la región de δ 7.6 - 8. Los espectros de diferentes bisimidias corridos en los disolventes anteriormente mencionados presentan protones olefinicos en la región de δ 6.8 - 7.8 . (14)

CAPITULO II.

OBJETIVOS.

2.1. Objetivos.

El objetivo de este trabajo fue efectuar la síntesis de bencidín bismaleimida. Debido a que este trabajo es parte del Macroproyecto de "Funcionalización de Polímeros para la Aleación con Plásticos de Ingeniería Vía Extrusión Reactiva", fue necesario considerar los siguientes requerimientos para la selección de la ruta de síntesis de bencidín bismaleimida (BBM).

1. Obtener un producto de excelente pureza, utilizando bencidina y anhídrido maleico como materia prima.
2. Seleccionar un proceso de síntesis económicamente atractivo y de altos rendimientos.
3. Diseñar una técnica con innovaciones tecnológicas con posibilidad de patentación.
4. Tener una síntesis que generara la menor cantidad de subproductos contaminantes y de fácil tratamiento.

CAPITULO III.

DESARROLLO DEL PROYECTO

DESARROLLO DEL PROYECTO.

3.2. Rutas de síntesis.

Para lograr el objetivo propuesto se desarrolló el trabajo según el siguiente esquema.

3.1.1. Intento de obtención de bencidín bismaleimida (BBM) empleando H_2SO_4 como agente deshidratante.

Como primer paso para obtener la BBM se intentó adaptar la técnica descrita por Islas (15), que también participó en el mismo Macroproyecto con la síntesis de N-fenilmaleimida, en la que se propone iniciar la síntesis a partir de anhídrido maleico y anilina, en xileno como disolvente y H_2SO_4 como agente deshidratante. En ese trabajo se sugirió una síntesis en un solo matraz y en dos pasos, primeramente la formación del ácido arilmaleámico y subsecuentemente una reacción de ciclización para formar la N-fenilmaleimida por la acción del H_2SO_4 , como se describe en la sección 1.4.2.

La técnica aplicada a la obtención de BBM presentó algunos inconvenientes; en la sección 5.1. se describen a detalle cuatro experimentos para intentar la síntesis.

El ácido bencidín bismaleámico (ABBM) fue caracterizado por su espectro de IR presentando las bandas de absorción características a 1500, 1710, 3020 y 3300 cm^{-1} (ver espectro 1).

El paso siguiente de la síntesis fue la adición de H_2SO_4 para la ciclización, como se describe en la técnica.

El producto final no presentó las características de imida que

se esperaban, su espectro de IR no tuvo las bandas características del grupo imida.

Debido a que el H_2SO_4 no dio los resultados esperados, se procedió a cambiar el H_2SO_4 por una resina de transferencia ácida, Amberlita IR-120, sin embargo ésta tampoco permitió que se ciclizara el ABBM tras 6 horas de reacción.

Los resultados obtenidos en estos primeros 4 experimentos nos condujeron a cambiar primeramente el disolvente para formar el ABBM, por la baja solubilidad de la bencidina en el xileno y también el agente deshidratante por no permitir la reacción de ciclización.

3.1.2. Obtención de ABBM en acetato de etilo como disolvente.

La síntesis de ABBM se pudo realizar fácilmente a partir de las soluciones de anhídrido maleico y bencidina, se prepararon a una conc. 1.0 M y 0.5 M respectivamente.

Desde este punto se tomaron diferentes rutas para concretar la reacción de ciclización de ABBM a BBM.

3.1.3. Síntesis de BBM a partir de ABBM empleando anhídrido acético y trietilamina como agentes de ciclización.

Baumgarten (16) reportó que mediante la acción de anhídrido acético y trietilamina, el ácido N-fenilmaleámico se cicliza para formar la N-fenilmaleimida sin el empleo de disolvente (el exceso de Ac_2O es el disolvente) como medio de reacción, como se describe en la sección 5.3.

Tomando las relaciones estequiométricas descritas por Baumgarten se realizó la reacción manteniéndola a reflujo durante 30 minutos.

Esta ruta permitió tener un producto de gran pureza y de poco tiempo de proceso, manejando una relación molar de 26.5 mol Ac_2O /mol de ABBM, que llamaremos r_1 y 1 mol Et_3N /mol ABBM que llamaremos r_2 .

La cromatografía de capa fina dio buenos resultados para identificar y diferenciar el ABBM y la BBM.

Las siguiente serie de experimentos se concretaron a observar el efecto de la disminución de r_1 en el tiempo de la reacción de ciclización de ABBM a BBM. En el experimento 3.3 de la sección 5.3 están reportadas la diferentes relaciones utilizadas, siendo la menor r_1 la de 8.7.

3.1.4. Intento de síntesis de BBM a partir de ABBM empleando Ac_2O y Et_3N como agentes ciclizantes y éter butílico como disolvente.

El disolvente seleccionado fue el éter butílico con un punto de ebullición de 142°C a 144°C @ 586 mmHg.

En la sección 5.4. se describen a detalle los experimentos realizados, donde se muestran diferentes r_1 que van de 1.5 hasta 4.17, sin obtener resultados satisfactorios en ninguno de ellos tras un tiempo de reacción de 1 hora, a reflujo y agitación vigorosa.

3.1.5. Obtención de BBM a partir de ABBM empleando Ac_2O y Et_3N en acetona como medio de reacción.

Se siguió la técnica de Manglio (15) como se describe en la sección 5.6., suspendiendo el ABBM en acetona y utilizando una $r_1=3$ y una $r_2=1$, la reacción se mantuvo agitada y a reflujo (49°C) durante 21 horas. Una vez aislado el producto se realizó una cromatografía de capa fina, presentándose la mancha de BBM y residuos de ABBM.

A pesar de que los resultados de esta técnica fueron buenos por haber obtenido la BBM con una r_1 baja, el tiempo de proceso aun era muy largo, lo que nos sugirió a cambiar a otro disolvente de punto de ebullición más elevado para favorecer la reacción.

3.1.6. Obtención de BBM en un solo matraz de reacción.

La selección de acetato de etilo (AcOEt) como disolvente presentaba la ventaja de no tener que aislar el producto intermedio, ABBM, de la síntesis completa, por otro lado el rendimiento en la reacción de formación de ABBM a partir de bencidina y anhídrido maleico se había podido mantener arriba del 96% en AcOEt, además como la reacción de ciclización se llevaría a cabo a reflujo, se podría utilizar el calor producido por la reacción de formación de ABBM para elevar la temperatura del sistema para la reacción se ciclización.

La técnica seguida se encuentra descrita en la sección 5.6, una vez formado el ABBM, la relación molar r_1 fue de 3, la relación molar de Et₃N/ABBM (r_2), fue de 1. Un seguimiento cualitativo del avance de reacción por cromatografía de capa fina, permitió registrar la imida desde la 4a hora de reacción, el ABBM no se registró ya en la 17a hora de reacción. El espectro de IR presentó las bandas de absorción

características de la BBM.

El empleo de este disolvente dio buenos resultados para la síntesis completa en un solo matraz, además de de la posibilidad de recuperar y purificar con cierta facilidad el disolvente, aunque el tiempo de reacción fue disminuido de 21 horas a 17 horas y seguía siendo elevado.

3.1.7. Síntesis de BBM en un solo matraz de reacción empleando como disolvente acetato de etilo y $\text{Ac}_2\text{O-Et}_3\text{N}$ -Sales de Mg como agentes ciclizantes.

Las sales de Mg se reportan por Mandric (11) como catalizadores en las síntesis de mono y bismaleimidas. En la sección 5.7. se describen a detalle los diferentes experimentos realizados, con acetato, carbonato y estearato de Mg. El procedimiento general consistió en manejar cargas similares de 5 g en un mismo sistema de agitación y calentamiento, manteniendo las relaciones r_1 y r_2 en 3 y 1 respectivamente, la de sal de Mg con una relación $r_3=0.03$ mol sal de Mg/mol ABBM.

El tiempo de proceso fue ya considerablemente menor, reduciéndose de 17 horas a alrededor de 5 horas. Esto propició seguir a la parte de escalamiento.

3.2. Escalamiento del proceso.

Una vez que se tuvo el proceso de síntesis conveniente, se aumentaron las cargas de 5g a 10g y 100g, manteniendo las relaciones

$r_1=3$, $r_2=1$ y $r_3=0.03$; en el caso de las sales de magnesio solo se emplearon el acetato y el esterato. El equipo utilizado para la síntesis en los 6 experimentos fue cambiado como se explica en la sección 5.8.

El haber cambiado el sistema de reacción a uno de mayor eficiencia en la agitación, dio mejores resultados, disminuyéndose el tiempo de proceso.

3.3. Cinética.

En la sección 5.9. se describen a detalle 5 diferentes experimentos realizados para observar los efectos de algunas variaciones de r_1 , r_2 y r_3 en el tiempo de reacción, para esto fue necesario el empleo de la cromatografía de líquidos, realizándose ésta en un equipo Waters de columna de fase inversa (C18), para determinar cuantitativamente las proporciones de ABBM y BBM a diferentes tiempos de reacción.

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSION.

RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1. Resultados y discusión de las rutas de síntesis.

4.1.1. Intento de obtención de bencidín bismaleimida (BBM) empleando H_2SO_4 como agente deshidratante.

Según se mencionó en el capítulo anterior se esperaba un buen rendimiento de obtención de bencidín bismaleimida, por extrapolación del método de síntesis usado para la N-fenil maleimida, sección 1.4.2.. Se llevaron a cabo 4 experimentos cuyos resultados se pueden ver en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.
Resultados del método de H_2SO_4 .

Exp	Conc. AM molar	Conc. B molar	Tiempo de reacción	Formación de ABBM	Formación de BBM
1.1.	2.85	0.07	6 horas	Si	No
1.2.	2.85	0.166	6 horas	Si	No
1.3.	Suspensión de ABBM en xileno 0.05 M		12 horas	--	No
1.4.	Suspensión de ABBM en xileno 0.05 M		6 horas	--	No

Considerando que el primer paso de la síntesis es la reacción de formación del ABBM, mediante la interacción de bencidina (B) con anhídrido maleico (AM) se tendría lo siguiente: (fig 4.1.)

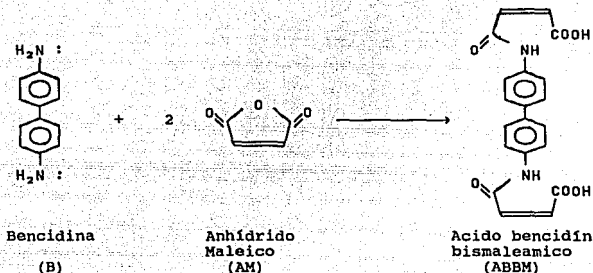


Fig 4.1.

Posteriormente mediante la adición del H_2SO_4 se tendría el siguiente esquema de reacción, fig 4.2.:

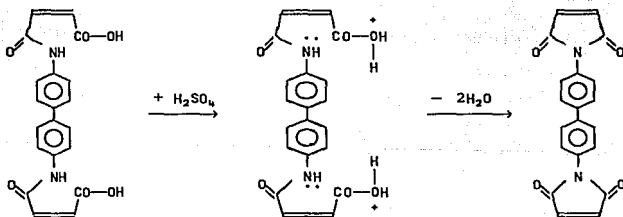


Fig 4.2.

Uno de los inconvenientes fue la baja solubilidad de bencidina en xileno a temperatura ambiente, pudiendo solo formar soluciones 0.07 M de bencidina y 2.85 M de anhidrido maleico, sin embargo la formación del ácido bismaleámico (ABBM) no presentó dificultades,

éste precipitó una vez formado por su baja solubilidad en el medio, la reacción es de carácter exotérmico, ayudando a la elevación de la temperatura del sistema para la reacción de ciclización que debe mantenerse a reflujo durante todo su desarrollo.

En el experimento 1.2. se realizó una variante en la preparación de la solución de la bencidina, solubilizándola en caliente se logró disminuir la cantidad de disolvente a emplear, pues se pensaba que la concentración de H_2SO_4 en la reacción de ciclización era muy baja. A pesar de ésto, el producto aislado tras 6 horas de reacción continuó presentando la banda ancha de a 3020 cm^{-1} de ácido en su espectro de IR. Otra variante fue el incrementar el tiempo de reacción en la ciclización aumentándolo a 12 horas, sin tener resultados favorables.

Los factores que no permitieron la ciclización de ABBM a BBM pudieron haber sido:

- Que se emplearon grandes volúmenes de xileno para solubilizar la bencidina y la concentración de la suspensión de ABBM resultante era muy baja para realizar la catálisis ácida.

- Para la realización de la catálisis ácida se presentaron dos fases, pues tanto el ABBM y el H_2SO_4 eran muy poco solubles en el xileno.

4.1.2. Obtención de ácido bencidín bismaleámico (ABBM) en acetato de etilo (AcOEt) como disolvente.

En esta etapa se optó por sintetizar el ABBM en AcOEt por la buena solubilidad de las materias primas en él, como se explica en la

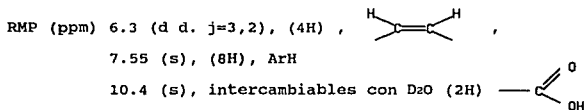
sección 5.2.

Los disolventes posibles considerados para la síntesis fueron acetona, N-metilpirrolidona o acetato de etilo. Para los dos primeros ya existían referencias (11), (17), de sus características como disolventes para aminas y anhídrido maleico en las síntesis de ácidos arilmaleámicos.

Las materias primas bencidina (B) y anhídrido maleico (AM) fueron bastante solubles en acetato de etilo formando soluciones 0.5 y 1.0 molar. Se consideró un esquema de reacción similar al propuesto en la fig 4.1. se sintetizó el ABBM, siendo esta reacción de carácter exotérmico, precipitando el ABBM una vez formado.

Esta técnica de obtención presentó una buena opción para la síntesis del producto intermedio de la síntesis de la ABBM, el rendimiento de la reacción fue del 96%, el disolvente fue recuperado en un 80%.

El análisis del espectro de IR (Anexo Experimental, espectro 1) presentó las bandas características del ABBM. A su vez el análisis del espectro de resonancia magnética protónica (RMP) fue el siguiente:



El espectro de RMP (Anexo Experimental, espectro 2) presentó en 6.3 ppm un doblete de dobletes, con constantes de acoplamiento de 2 y 3, integrando para los 2 hidrógenos vinílicos; en 7.55 ppm un

Resultados y Discusión

singlete que integró para ocho hidrógenos aromáticos; y en 10.4 ppm un singlete que integró para dos hidrógenos ácidos intercambiables con deuterio. Lo cual cumple con la estructura esperada del ácido bencidín bismaleámico.

4.1.3. Síntesis de BBM a partir de ABBM empleando anhídrido acético y trietilamina como agentes de ciclización.

Considerando lo que proponen Pyriadi (10) sobre las síntesis y comportamiento de las arilmaleimidas y sus isómeros se podría tener el esquema de reacción que se muestra en la fig 4.3. para la ciclización del ABBM a BBM.

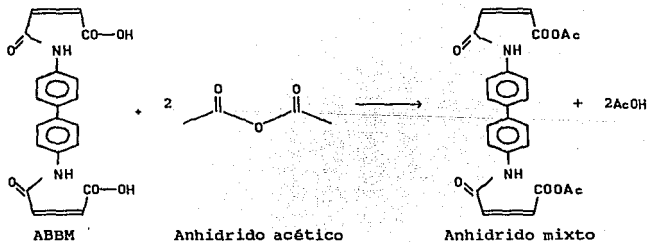


Fig 4.3.

Una vez formado el anhídrido mixto se sugiere para el paso de ciclización un ataque nucleofílico del nitrógeno de la imida al carbonilo del anhídrido mixto para formar la imida, desprendiéndose ácido acético nuevamente, que sería capturado por la trietil amina,

formándose la sal de trietilamonio, fig 4.4.

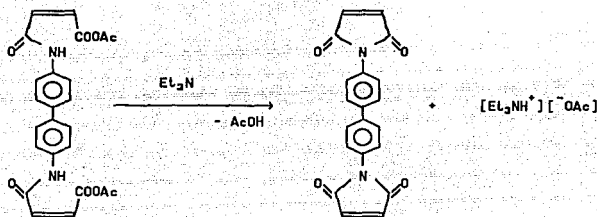


Fig 4.4.

Los resultados de los experimentos se muestran en la tabla 4.2. El análisis del espectro de IR presentó las bandas características del BBM. A su vez el análisis del espectro de resonancia magnética protónica (RMP) fue el siguiente:

En 7.1 ppm un singulete que integró para 4 los hidrógenos vinílicos y en 7.45 ppm un sistema AB con un doblete de dobletes con constantes de acoplamiento de 2 y 8, integrando para 8 hidrógenos aromáticos. El desplazamiento químico de la señal de los protones vinílicos fue muy similar a la reportada por Joseph-Nathan (14), para los protones vinílicos de las maleimidias N-sustituidas. Esta ruta permitió tener un producto de gran pureza y de poco tiempo de proceso, la coloración del sólido suspendido (ABBM) cambió de amarillo intenso a un amarillo pálido.

La ruta de síntesis presentó el inconveniente de emplear una gran cantidad de Ac_2O , según se describe en la sección 5.3.,

Resultados y Discusión

manejando una relación molar $r_1 = 26.5$ mol Ac_2O /mol de ABBM, repercutiendo en el costo del producto. Esto propició realizar experimentos en los que se utilizara una menor r_1 .

Tabla 4.2.
Resultados de la reacción de ciclización
de ABBM a BBM

ABBM mg	Tiempo de reacción	Ac_2O mmol	r_1
1.3	30 min	26.5	20.38
1.3	30 min	21.2	16.31
1.3	30 min	15.8	12.15
1.3	30 min	10.5	8.07

La menor r_1 que se pudo manejar en la técnica fue la de 8.07, pues fue la única que permitió tener agitación en el sistema.

Aunque se pudo disminuir la relación r_1 de 26.5 a 8.07, el costo de producción seguiría siendo alto y los siguientes experimentos se enfocaron a tener una r_1 igual a 2, pues ésta cubriría los requerimientos estequiométricos para la obtención del anhídrido mixto.

Por otro lado se buscó una forma mas rápida de identificación del ABBM y BMM sin tener que recurrir en primera instancia a la espectroscopía. Entonces se optó por probar la cromatografía de capa fina; en pruebas de solubilidad el ABBM y la BBM fueron poco solubles en: agua, acetato de etilo, acetona, hexano, tretracloruro de carbono, xileno y tolueno, pero en dimetil sulfóxido (DMSO) si fueron solubles, ésto permitió que una aplicación de las soluciones de ABBM y de BBM en DMSO en una placa de cromatografía de capa fina fuera eluida por una mezcla 1:1 de acetato de etilo-acetona, presentando la

aplicación de ABBM al ser eluida un $R_f=0$ y la aplicación de BBM un $R_f=0.75$. Estos resultados permitieron que mediante la cromatografía se tuviera una determinación cualitativa de los productos de reacción, además ésta se podría utilizar para visualizar el avance de reacción.

4.1.4. Intento de obtención de BBM a partir de BBM empleando Ac_2O y Et_3N como agentes ciclizantes y eter butílico como disolvente.

Debido a que la relación r_1 no pudo bajarse más, por la dificultad de agitación de la mezcla, sue requerido el empleo de un disolvente para proveer el medio y llevar a cabo la reacción en cantidades estequiométricas de reactivos, que fuera inerte a la reacción y que tuviera un punto de ebullición elevado, para mantener la reacción a reflujo a esta temperatura y favorecer la reacción.

El disolvente seleccionado fue el éter butílico, los resultados de los experimentos realizados se encuentran reportados en la tabla 4.3., donde se muestran diferentes r_1 que van de 1.5 hasta 4.17.

Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios en ninguno de ellos tras un tiempo de reacción de 1 hora, a raflujo y agitación vigorosa; las placas de cromatografía de los productos solo presentaron la mancha correspondiente a ABBM sin reaccionar. A pesar de que en el experimento con la r_1 mayor el tiempo de reacción fue de 3 horas. El producto presentó en su espectro de IR bandas de absorción características de ABBM.

Tabla 4.3.

Resultados de las reacciones de ciclización
en éter butílico.

Gramos de ABBM empleados	Tiempo de reacción horas	Ac ₂ O mmol	r ₁	Formación de BBM
0.500	1	5.3	4.01	No
0.500	1	15.8	12.15	No
0.500	1	21.2	16.31	No
0.500	1	26.5	20.38	No
0.500	3	31.8	24.46	No

La razón por la que no se pudo concretar la reacción de ciclización la podemos adjudicar a la baja solubilidad del ABBM en el éter butílico.

4.1.5. Obtención de BBM a partir de ABBM empleando Ac₂O y Et₃N en acetona como medio de reacción.

Los resultados con esta técnica fueron buenos por haber obtenido la BBM con una relación molar de Ac₂O/ABBM r₁=3, considerando el mismo esquema de reacción mostrado en las fig 4.3. y 4.4., sin embargo, el tiempo de proceso aun era muy largo, lo que nos sugirió cambiar a otro disolvente de punto de ebullición mas elevado para favorecer la reacción y disminuir el tiempo de proceso.

4.1.6. Obtención de BBM en un solo matraz de reacción.

La selección de acetato de etilo (AcOEt) como disolvente

Resultados y Discusión

presentaba la ventaja de no tener que aislar el producto intermedio, ABBM, de la síntesis completa, por otro lado el rendimiento en la reacción de formación de ABBM a partir de bencidina y anhídrido maleico se había podido mantener arriba del 96% en AcOEt, además como la reacción de ciclización se llevaría a cabo a reflujo, se podría utilizar el calor producido por la reacción de formación de ABBM para elevar la temperatura del sistema para la reacción de ciclización. Los resultados se encuentran en la tabla 4.4., y el esquema de reacción sería similar al de las fig 4.3 y 4.4.

Tabla 4.4.
Resultado de la reacción de ciclización
en acetato de etilo.

Valor de r ₁	Valor de r ₂	Formación de BBM	Hora de registro de BBM	Hora de desaparición de ABBM
3	1	Si	4a	17a

El seguimiento cualitativo del avance de reacción por cromatografía de capa fina, permitió registrar la imida desde la 4a hora de reacción, el ABBM no se registró ya en la 17a hora de reacción.

El empleo de este disolvente dio buenos resultados para la síntesis completa en un solo matraz, además de de la posibilidad de recuperar y purificar con cierta facilidad el disolvente. Aunque el tiempo de reacción fue disminuido de 21 horas a 17 horas seguía siendo elevado, lo que nos llevó a adicionar otro agente deshidratante mas a la mezcla de $\text{Ac}_2\text{O}-\text{Et}_3\text{N}$.

Este método de síntesis presentó un gran avance, pues el número

de operaciones disminuyó al no tener que aislar el producto intermedio de la síntesis (ABBM)

4.1.7. Síntesis de BBM en un solo matraz de reacción empleando como disolvente acetato de etilo, $\text{Ac}_2\text{O-Et}_3\text{N}$ -Sales de Mg como agentes ciclizantes.

Mandric (11) sugiere el empleo de sales de magnesio como catalizadores en la reacción de ciclización. El efecto de los catalizadores es incierto, podría sugerirse la quelación del nitrógeno y oxígeno con el Mg^{++} , (18), (19), (20) que facilitaría el ataque nucleofílico de la reacción considerado en el siguiente esquema de reacción, fig 4.5., los resultados obtenidos en los experimentos en los que se adicionaron sales de magnesio se reportan en la tabla 4.5..

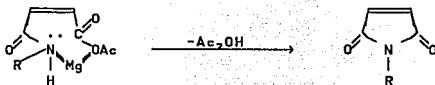


Fig 4.5.

Los resultados fueron muy satisfactorios, las tres sales de Mg disminuyeron considerablemente el tiempo de reacción de 17 h sin catalizador a 6 con acetato de etilo, 4 horas con estearato y 5 con carbonato y los rendimientos oscilaron entre 92 y 96 %. Puede verse el mejor funcionamiento del estearato de magnesio, probablemente por su mayor solubilidad en la mezcla de reacción

Tabla 4.5.
Resultados de la reacción de ciclización
en AcOEt empleando sales de Mg.

Sal de magnesio	$r_3 = \frac{\text{mol sal de Mg}}{\text{mol de ABBM}}$	r_1	r_2	Registro de BBM	Desaparición de ABBM
Acetato	0.03	3	1	2a hora	6a hora
Estearato	0.03	3	1	1a hora	2a hora
Carbonato	0.03	3	1	3a hora	5a hora

Recuperación del disolvente.

El disolvente residual se recuperó mediante el siguiente tratamiento: una adición al disolvente residual de una solución al 5% de bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido acético generado por la reacción y la extracción de sales de trietilamonio y trietilamina generados por los agentes ciclizantes empleados. Posteriormente se separaron las fases acuosa y orgánica, a la fase orgánica se adicionó Na_2SO_4 para capturar el agua remanente en el acetato de sodio, paso seguido, se evaporó el acetato de etilo en un rotovapor, recuperándose el 80% del disolvente empleado ya como disolvente purificado. Se obtuvo como residuo un sólido de coloración café, el cual después de lavado con agua-acetona-agua y secado, presentó en su espectro de IR presentó las bandas de absorción características de BBM.

4.2. Resultados del Escalamiento.

Como consecuencia de los anteriores resultados, se tenían ya cumplidos algunos de los objetivos, como el de tener ya un método de síntesis diferente a lo que se había encontrado reportado en la literatura, el empleo de un disolvente distinto y que permitía tener un método fácil de recuperación y purificación para su reutilización. También el tiempo de proceso era ya considerablemente menor al reportado en la literatura, esto propició seguir a la parte de escalamiento. Los resultados se encuentran reportados en la tabla 4.6..

Tabla 4.6.
Resultado del proceso de escalamiento.
@ $r_1=3$, $r_2=1$, $r_3=0.03$

Tipo de sal de Mg	Carga g	Desaparición de ABBM	Rendimiento
Acetato	5	4a	92.0 %
	10	4a	92.3 %
	100	4a	94.1 %
Estearato	5	2a	92.0 %
	10	2a	94.7 %
	50	2a	96.3 %

La causa de la disminución en los tiempos de reacción en los que ya no se registra al ABBM se debió a que se utilizó un sistema de agitación mas eficiente, el motor de la fig 5.3. es de mayor potencia que el de la fig 5.2.

4.3. Resultados del estudio cinético de la reacción de ciclización.

Los siguientes experimentos se diseñaron para observar el avance de reacción a diferentes tiempos con variación en la concentración de los agentes ciclizantes de la alimentación. Los resultados de estos experimentos se pueden ver en la tabla 4.7.

Tabla 4.7.
Resultados de los experimentos con variaciones en
 r_1 , r_2 , r_3 .

Experimento	r_1	r_2	r_3	Desaparición de ABBM
9.1.	2	2	0.03	15 min
9.2.	2	4	0.03	8 min
9.3.	4	2	0.03	8 min
9.4.	2	2	0.015	20 min

Las muestras de reacción extraídas en los experimentos fueron analizadas por un cromatógrafo de líquidos Waters, de columna de fase inversa (C18), con una mezcla acetonitrilo 60 - agua 40, un gasto de 1 ml/min, a una velocidad de 1 cm/min y a una longitud de onda en UV de 272 cm^{-1} .

Los tiempos de retención que se pueden observar en los cromatogramas 1,2 y 3 del Anexo Experimental fueron los siguientes:

Acido bencidín bismaleámico (ABBM)	0.80
Dimetil sulfóxido (DMSO)	0.97
Bencidín bismaleimida (BBM)	5.62

Resultados y Discusión

Para analizar los datos reportados en los cromatogramas, se tomó en cuenta el área correspondiente del ABBM y de la BBM, sumandolas y posteriormente calculando el porcentaje de área de BBM del total sumado.

Ejemplo:

Experimento 9.1. Tiempo de reacción 2 min.

Area		
ABBM	+ 7552789	$\% \text{ de Area} = \frac{3138378}{10691167} * 100$ $= 29.35 \%$
BBM	<u>3138378</u>	
Total	10691167	

Aplicando el mismo procedimiento para todos los valores de los experimentos se generan los siguientes resultados:

Tabla 4.8.
Resultados de los experimentos de cinética.

Experimento	% Area de BBM			
	9.1.	9.2.	9.3.	9.4.
Tiempo. min				
0	0	0	0	0
2	29.35	86.81	94.74	
4	90.68	98.65	99.07	11.33
6	--	98.82	98.21	
8	98.92	98.94	99.47	68.07
10	98.40	99.43	98.52	
12	98.78	99.03	99.77	93.45
14	98.60	98.27	99.60	
16	98.85	98.83	99.22	98.12

Estos datos se pueden ver graficados en las fig 4.6., 4.7. y 4.8. En las fig. 4.6 y 4.7. observamos como un incremento del doble

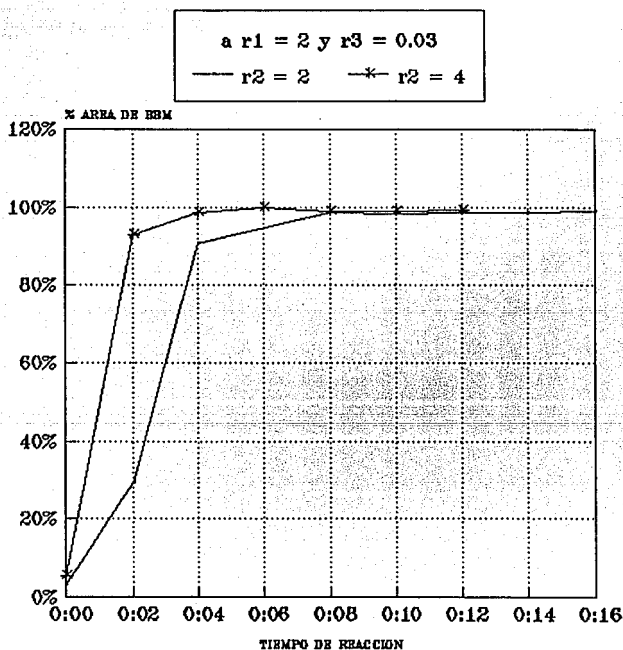
CINETICA DE REACCION DE CICLIZACION
VARIACIONES DE r_2 

Fig 4.6.

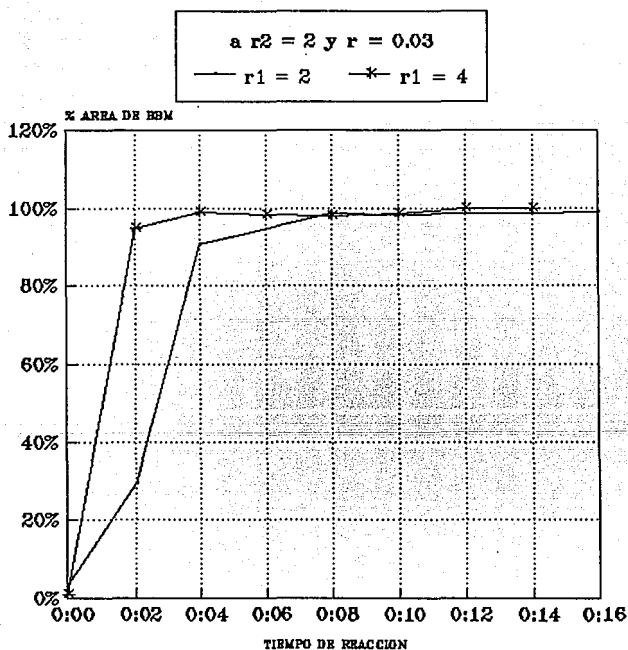
CINETICA DE REACCION DE CICLIZACION
VARIACIONES DE r_1 

Fig 4.7.

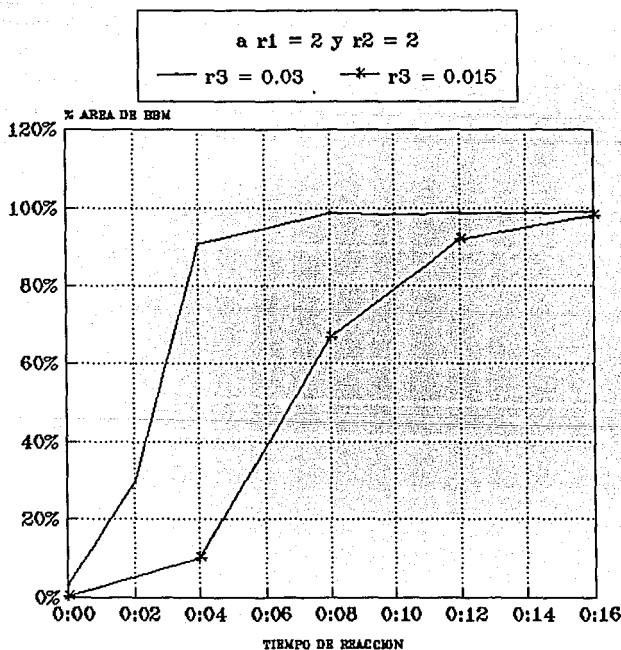
CINETICA DE REACCION DE CICLIZACION
VARIACIONES DE r_3 

Fig 4.8.

Resultados y Discusión

en el valor de r_1 y r_2 , respectivamente, generan resultados muy similares, teniéndose un alto consumo de ABBM para la reacción de ciclización en los dos primeros minutos de reacción. En la fig 4.8. podemos observar como una disminución de r_3 a la mitad de su valor, hizo que la velocidad de reacción de ciclización se disminuyera, sin embargo a los 16 min de reacción se tuvo un porcentaje del 1.82 % area de ABBM.

Estos resultados nos indican que la velocidad de reacción de ciclización está directamente afectada por las concentraciones de los agentes ciclizantes (Ac_2O - Et_3N -Sal de magnesio), y la forma en que intervienen el Ac_2O y Et_3N es muy similar en ella.

4.4. Costo de materias primas y reactivos.

Los resultados de este proyecto muestran que es posible obtener la bencidín bismaleimida en tiempos razonablemente cortos y con altos rendimientos. Los reactivos necesarios anhídrido acético, trietilamina y sales de magnesio existen en el mercado nacional. La bencidina es necesario importarla y su costo promedio por libra es de \$6.54 dolares por libra, se prevé que la bencidín bismaleimida podría utilizarse en pequeñas proporciones para dar a los polímeros características especiales de dureza y/o rigidez.

La producción a gran escala de la BBM y el cálculo de su costo beneficio dependerá de los resultados que se obtengan en los diferentes proyectos que se llevan a cabo.

A continuación presentamos un análisis del costo de las materias primas para un proceso de síntesis con relaciones molares de $\text{Ac}_2\text{O}/\text{ABBM } r_1=2$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{ABBM } r_2=2$ y estearato de magnesio/ $\text{ABBM } r_3=0.015$;

considerando un rendimiento de 96% del proceso. (23)

Tabla 4.7.

Costos de materia prima y reactivos.

Reactivo	\$ dls/lb (21)	lb/lb BBM	\$ dls/lb BBM
Bencidina	6.54	0.56	3.66
Anhidrido maleico	0.54	0.60	0.30
Acetato de etilo	0.48	2.20	1.06
Anhidrido acético	0.48	0.62	0.29
Trietilamina	1.27	0.611	0.78
Estearato de magnesio	1.16	0.027	0.03
Total			6.12

De la anterior tabla se observa que lo que repercute mas en el costo de materia prima es la bencidina, siendo éste de un 60% del total. En segundo término tenemos al acetato de etilo con un 17%, considerando que en el laboratorio se pudo recuperar el 80% del empleado para la síntesis, pero podría recuperarse un mayor porcentaje teniendo un sistema mas eficiente en el manejo y recuperación del disolvente, disminuyendo asi el costo causado por él.

Como consecuencia de lo anteriormente discutido se sugiere el siguiente diagrama de flujo para el proceso de síntesis de bencidín bismaleimida. (fig 4.6.)

CAPITULO V.

ANEXO EXPERIMENTAL.

ANEXO EXPERIMENTAL.

Reactivos.

Los reactivos de los que se partió para la síntesis fueron: anhídrido maleico ($p_r=54^\circ\text{C}$), bencidina ($p_r=126^\circ\text{C}$), H_2SO_4 al 96%, anhídrido acético, trietilamina, p-xileno ($p_{eb}=119^\circ\text{C}$), éter butílico, acetona ($p_{eb}=49^\circ\text{C}$), acetato de etilo ($p_{eb}=69^\circ\text{C}$), acetato de magnesio (PM=214), estearato de magnesio (PM=591.27), carbonato de magnesio (PM=485).

Rutas de síntesis.

- 5.1. Intento de síntesis de bencidín bismaleimida por deshidratación del ácido bismaleámico con H_2SO_4 .

Experimento 1.1.

Se siguió la técnica descrita por Islas (15) para la síntesis de N-fenil maleimida, de la siguiente forma:

En un matraz de 500 ml de dos bocas equipado con un agitador magnético, embudo de adición y trampa de Stark, fig 4.1., se disolvieron 5.59 g (0.057 mol) de anhídrido maleico en 20 ml de xileno. Se agregó lentamente mediante el embudo de adición una solución de 5.00 g (0.027mol) de bencidina en 400 ml de xileno. Se mantuvo la reacción durante 1 hora a reflujo. En este punto se extrajo una muestra de la mezcla de reacción para tener un espectro de IR (espectro 1) del ácido bencidín-bis-maleanílico (ABBM) que

precipitó una vez formado, teniendo este precipitado una coloración amarillo intenso. Posteriormente se adicionaron 1.8 g (0.018 mol) de ácido sulfúrico en 20 ml xileno. Se elevó la temperatura hasta ebullición de la mezcla de reacción y se mantuvo así durante 6 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se filtro a vació el producto, lavándose con 200 ml de agua y secándose en una estufa a 100°C durante 1 hora. A este producto se le hizo un análisis de IR, presentando el espectro bandas características de amida y ácido, observándose en este caso que no se logró la ciclización de formación de imida.

IR Espectro 1 (cm^{-1}) 1500, 1710, 3020, 3300.

Experimento 1.2.

Se repitió la técnica anterior con la variante de tener disuelta la bencidina en xileno mediante calentamiento de la solución para disminuir la cantidad de disolvente a utilizar en la reacción a 100 ml. Además de disminuir la cantidad de reactivos a 2 g (0.010 mol) de bencidina en 60 ml de xileno y 2.4 g (0.024) de anhídrido maleico en 10 ml de xileno.

En esta ocasión se utilizó un agitador mecánico, fig 4.2., agregando lentamente 0.9 g (0.009 mol) de ácido sulfúrico en 20 ml de xileno manteniendo a ebullición la mezcla de reacción durante 6 horas.

Se obtuvo un producto de características similares al de la prueba 1, presentando en el análisis del espectro IR (cm^{-1}) 1500, 1705, 2600, 2900, 3400; bandas características de ácido y amida, por lo que el producto no era el deseado.

Experimento 1.3.

En esta prueba se optó por tratar de obtener la imida partiendo del producto de la prueba 1, pues éste tenía características de ser ABBM sin reaccionar.

Se montó un equipo como se muestra en la fig 5.1. utilizando 1 g del producto de la prueba 1 y 50 ml xileno como disolvente, agregando lentamente 0.22 g (2.3 mmol) de H_2SO_4 en 10 ml de xileno, manteniendo la reacción a reflujo durante 6 horas.

En el IR del producto obtenido se presentaron bandas características de carbonos alifáticos, además de que el producto era una pasta. Se concluyó que el producto pudo haberse polimerizado sin haber obtenido la imida.

Experimento 1.4.

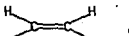
Se emplearon 100 g de la resina Amberlita IR-120 con 0.5 g de ABBM en 25 ml de xileno, en un equipo como se muestra en la fig 5.3. Se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo un tiempo de 6 horas. A este tiempo se extrajo una muestra alícuota, se purificó el producto filtrando el sólido a vacío y lavándose con agua, una vez secado el producto se determinó su espectro de IR que presentó las bandas características de ABBM.

5.2. Obtención de ácido bencidín bismaleámico ABBM en acetato de etilo como disolvente.

Experimento 2.1.

Se utilizó un equipo como se muestra en la fig 5.2., utilizando 1.00 g (5.40 mmol) de bencidina disuelta en 10 ml de acetato de etilo y agregando lentamente una disolución de 1.11 g (11.39 mmol) de anhídrido maleico en 10 ml de acetato de etilo, la reacción se mantiene a reflujo 1 hora, el ABBM precipita inmediatamente al ser formado por ser poco soluble en acetato de etilo, y se aisló fácilmente mediante filtración al vacío y se lavó con agua; el producto tiene una coloración amarilla intensa. Se obtuvo un rendimiento del 96% en la reacción de formación de ABBM, pudiéndose recuperar el disolvente. El espectro IR del producto presentó las bandas características del ácido bencidín-bis-maleanílico. Así como también el espectro de resonancia magnética protónica dió las señales esperadas.

Espectro 2

RMP (ppm) 6.3 (d d. $j=3,2$), (4H) ,  ,
 7.55 (s), (8H), ArH
 10.4 (s), intercambiables con D₂O (2H) 

Experimento 2.2.

Se procedió a sintetizar el ABBM por la técnica descrita en el paso 1 de la prueba 4, obteniendo 6 g (0.016 mol) de ABBM a partir de 3 g (0.016 mol) de bencidina disuelta en 20 ml de acetato de etilo y 3.35 g (0.032 mol) de anhídrido maleico en 20 ml de acetato de etilo.

5.3. Síntesis de BBM a partir de ABBM empleando Ac_2O y Et_3N .

Experimento 3.1.

Se siguió el procedimiento de Baumgarten (16), manteniendo un fuerte exceso de anhídrido acético y conservando una relación equimolar de trietilamina con el ABBM, se utilizaron 760 mg (2 mmol) de ABBM sintetizado en el paso 1, 5.40 g (52.9 mmol) de anhídrido acético (Ac_2O) y 0.20 g (2.0 mmol) de trietil amina (Et_3N), en un equipo como se muestra en la fig 5.2.

Se tiene un sistema de dos fases, sólida (ABBM) y líquida ($\text{Ac}_2\text{O-Et}_3\text{N}$).

La reacción se mantuvo a reflujo durante media hora y con agitador magnético. El producto es un sólido de coloración amarillo pálido incipientemente soluble en la fase líquida del sistema, este sólido se filtró de la mezcla de reacción y se lavó con agua. Su espectro de IR (espectro 3) presentó las bandas características de la imida, los análisis de Resonancia Magnética Nuclear RMP en el Espectro 4 presentó las señales correspondientes a los protones de imida, así como también se realizó un espectro de ultravioleta Espectro 5.

IR Espectro 3 (cm^{-1}) 1540, 1650, 1710, 3080.

RMN Espectro 4 (ppm) 7.1 (s), (4H) ,



7.45 sistema AB (d d j= 2, 8,), (8H), ArH

UV Espectro 5 absorción máxima en 272 nm, solución de
DMSO-AcOET

Experimento 3.2.

0.5 g de ABBM obtenido anteriormente se hicieron reaccionar en las mismas condiciones del experimento 3.1, con la diferencia de que se agregó una cantidad de 20 mg de acetato de magnesio como catalizador de la reacción del paso 2, el espectro infrarrojo del producto presentó las mismas bandas que el de la prueba anterior.

Experimento 3.3.

Obtención de la imida sin disolvente disminuyendo la cantidad de anhídrido acético. En estos experimentos se utilizaron 0.5 g de ABBM y diferentes cantidades de Ac_2O que permitieran la agitación de la mezcla de reacción por medio de un agitador magnético (ver Tab 5.1.)

Tabla 5.1.
Decrementos de r_1 en diferentes pruebas, a $r_2=1$.

ABBM mmol	Tiempo de reacción	Ac_2O mmol	r_1
1.3	30 min	26.5	20.38
1.3	30 min	21.2	16.31
1.3	30 min	15.8	12.15
1.3	30 min	10.5	8.07

$r_1=\text{mol Ac}_2\text{O/mol ABBM}$; $r_2=\text{mol Et}_3\text{N/mol ABBM}$

La cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción (R_f ABBM 0, R_f BBM 0.75) permitió detectar pequeñas cantidades de imida en la mezclas de reacción por lo que se abordó esta técnica, para la determinación cualitativa de ABBM y BBM.

En las placas correspondientes a los experimentos de esta prueba se presentaron manchas con un R_f correspondiente a BBM, teniendo como testigo al ABBM, reactivo de estos experimentos, así como también se comparó el R_f de estos productos con el producto de experimento 3.1, caracterizado como BBM siendo semejantes.

5.4. Síntesis de BBM a partir de ABBM empleando Ac_2O y Et_3N , en eter butílico como disolvente.

Experimento 4.1.

Se suspendieron 0.5 g (1.315 mmol) de ABBM en 30 ml de éter butílico y se adicionaron 0.15 ml (1.3 mmol) de Et_3N .

Se hicieron variaciones de la concentración de Ac_2O en la técnica, realizándose 5 experimentos con 5 diferentes cantidades de Ac_2O en 30 ml de eter butílico (ver Tab 5.2.).

Tabla 5.2.
Incrementos de r_1 en diferentes pruebas, a $r_2=1$.

ABBM g	Tiempo de reacción	Ac_2O mmol	r_1
0.500	60 minutos	5.3	4.01
0.500	60 "	15.8	12.15
0.500	60 "	21.2	16.31
0.500	60 "	26.5	20.38
0.500	180 "	31.8	24.46

Por cromatografía de capa fina (CCF) se concluyó que no hubo avance en la reacción de ciclización.

IR (cm^{-1}) 1520, 1630, 1700, 3040.

5.5. Obtención BBM a partir de ABBM empleando Ac_2O y Et_3N en acetona como medio de reacción

Experimento 5.1.

Se montó la reacción como la explica la técnica descrita por Manglio (17), en un equipo mostrado en la fig 5.2, utilizando 0.760g (2 mmol) de ABBM, 0.727 ml (6 mmol) de Ac_2O , 0.173 ml (2 mmol) de Et_3N y 25 ml de acetona destilada. La suspensión se mantuvo a reflujo y agitación durante 21 horas. Se aisló el producto sólido por filtración a vacío y con lavados de agua y acetona, el sólido de color amarillo fue secado durante 1 hora a 90°C en la estufa. El IR del producto final presentó las bandas de absorción correspondientes a imida.

IR (cm^{-1}) 1380, 1490, 1690, 3080, 3450

5.6. Obtención de BBM en un solo matraz de reacción y acetato de etilo como disolvente.

Experimento 6.1.

Este consistió en obtener la imida desde la formación del ABBM como primer paso y subsecuentemente realizar la ciclización para formar la BBM sin tener que aislar el ABBM, en un equipo como se muestra en la fig. 5.2.

Anexo Experimental

Se disolvieron 0.55g (3 mmol) de bencidina, 0.61g (3 mmol) de anhídrido maleico en 20ml de acetato de etilo cada uno, en un matraz de dos bocas de 200 ml se agregó lentamente la solución de anhídrido maleico a la de bencidina, previamente calentada y agitada por un agitador magnético, la mezcla de reacción se mantuvo 30 min a reflujo y agitada enérgicamente, precipitando el ABBM una vez formado.

Posteriormente se realizó la adición de 0.4 ml (3.00 mmol) de Et₃N y 1 ml (9 mmol) de Ac₂O, manteniendo a reflujo la mezcla de reacción un tiempo de 21 horas. El sistema de reacción nuevamente presentó una fase sólida y otra líquida.

Se filtró a vacío el sólido y se lavó primeramente con 50 ml de agua y subsecuentemente con 50 ml de acetona. El producto resultante fue secado durante 30 min en la estufa 100°C.

Se le realizaron cromatoplasas e IR (espectro 6) al producto final presentando en ambas bandas de absorción características de la imida.

IR (cm⁻¹) 1380, 1490, 1690, 3090, 3450

Experimento 6.2.

Se hicieron reaccionar 2.67 g (14.52 mmol) de bencidina disueltas en 20 ml de AcOEt, 2.98 g (30.41 mmol) de anhídrido maleico, 4.44 g (43.5 mmol) de Ac₂O y 1.4 g (14.52 mmol) de trietilamina, como se describe en el anterior experimento, con la única diferencia de emplear un equipo con agitación mecánica, fig 5.3..

El curso de la reacción se siguió mediante la toma de 0.5 ml de mezcla de reacción cada hora después de haber sido formado el ABBM,

Esta muestra se lavó con agua y acetona, parte de la muestra ya seca se disuelve en 1 ml de DMSO y se preparó una cromatoplaque que se eluyó con una mezcla de acetato de etilo-acetona en una relación de 1:1 en volumen.

En las primeras tres horas de reacción no aparecieron indicios de imida, hasta la 4a hora se empezó a distinguir la mancha de imida. Se siguió la reacción hasta que desapareció la mancha de ácido en la hora 17, según se verificó en las placas de cromatografía.

5.7. Obtención de BBM en un solo matraz de reacción, acetato de etilo como disolvente y diferentes sales de magnesio como catalizadores.

Experimento 7.1. Empleando acetato de magnesio.

Se disolvieron 0.55g (3 mmol) de bencidina, 0.61g (3 mmol) de anhídrido maleico en 20ml de acetato de etilo cada uno, en un matraz de dos bocas de 200 ml se agregó lentamente la solución de anhídrido maleico a la de bencidina, previamente calentada y agitada por un agitador magnético, la mezcla de reacción se mantuvo 30 min a reflujo y agitada enérgicamente, precipitando el ABBM una vez formado, en un equipo como se muestra en la fig 5.3.

Posteriormente se realizó la adición de 0.4 ml (3.00 mmol) de Et_3N , 1 ml (9 mmol) de Ac_2O y 0.1 g (0.462 mmol) de acetato de magnesio como catalizador, manteniendo una relación molar de sal de magnesio/ABBM igual a $r_3=0.03$.

Las cromatoplaques mostraron que la formación de la imida se inició en la 2a hora de reacción y la mancha de ácido desapareció en

la 6a hora.

IR (Espectro 7) (cm^{-1}) 1400, 1500, 1700, 3100, 3460.

Experimento 7.2. Empleando estearato de magnesio.

En un equipo como se muestra en la fig 5.3. y emplendo un matraz de 500 ml se mezclaron 2 g (5.2 mmol) de ABBM en 15 ml de AcOEt, 0.69 ml (5.2 mmol) de Et_3N , 1.74 ml (15.6 mmol) de Ac_2O y 0.0988 g de estearato de magnesio, la reacción fue seguida por cromatoplacas, como se explicó anteriormente. En la segunda hora de reacción desapareció la mancha de ABBM, el producto tuvo una coloración amarillo pálido.

IR (cm^{-1}) 1400, 1500, 1700, 3100, 3460. (bandas similares al espectro 7).

Experimento 7.3. Empleando carbonato de magnesio.

Obtención de BBM utilizando carbonato de magnesio apartir de becidina y anhídrido maleico como materias primas. Se siguió la misma técnica que en el experimento 8.1 y manteniendo la mismas cantidades molares y la misma relación molar de sal de magnesio/BBM. En la 5a hora de reacción desapareció la mancha de ABBM, el rendimiento de la reacción fue del 92 %.

IR (cm^{-1}) 1400, 1510, 1710, 3110, 3490. (similares al espectro 7)

5.8. Escalamiento de la reacción de síntesis de BBM con la técnica descrita en la sección 4.7.

Experimento 8.1.1.

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el

experimento 7.1, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 5 g , en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando acetato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 2.6744g (0.01453 mol) de bencidina disuelta en 20 ml de AcOEt, 3.0342g (0.03096 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 2.02 ml (0.014 mol) de Et₃N, 4.80 ml (0.043 mol) de Ac₂O y 0.10 g (0.465 mmol) de acetato de magnesio.

Se obtuvieron resultados similares a los del experimento 7.1 pero la mancha de ABBM en las cromatoplasas desapareció en la 4a hora de reacción de ciclización, teniéndose un rendimiento del 92.0 %.

Experimento 8.1.2.

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.1, aumentando la cantidad de BBM a sintetizar de 5 g a 10 g como escalamiento del proceso, en un equipo como se muestra en la fig 5.4., conservándose todas las relaciones molares de reactivos, disolvente, agentes deshidratantes y acetato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.3488 g (0.02906 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 6.0684 g (0.06192 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 4.03 ml (0.029 mol) de Et₃N, 9.60 ml (0.087 mol) de Ac₂O y 0.20 g (9.3 mmol) de acetato de magnesio.

Se obtuvieron resultados similares a los del experimento 7.1 pero la mancha de ABBM en las cromatoplasas desapareció en la 4a hora de reacción de ciclización, teniéndose un rendimiento del 92.3%.

Experimento 8.1.3.

En este experimento se requirió sintetizar 100g de BBM para continuar el proceso de escalamiento, utilizando una equipo mostrado en la fig 5.4. En un matraz de 2 litros, se hicieron reaccionar 53.48 g (0.29 mol) de bencidina disueltos en 400 ml acetato de etilo, 62.65 g (0.60 mol) de anhídrido maleico disueltos en 400 ml de acetato de etilo. Una vez formado el ABBM se agregaron 40.3 ml (0.29 mol) de Et_3N , 96.0 ml (0.87 mol) de Ac_2O y 2.00 g (9.3 mmol) de acetato de magnesio.

Se siguió la misma ruta del experimento 7.1., desapareciendo la mancha de ácido en la 4a hora; se tuvo un rendimiento del 94.1 %.

Manejando un volumen de 800 ml de acetato de etilo, la ruta de recuperación fue la siguiente: extracción de productos solubles en agua (capítulo 4), con 500 ml de agua dos veces en un embudo de separación de 2 l y separando la fase acuosa de la orgánica, la fase orgánica fue basificada mediante la adición bicarbonato de sodio, sin presentarse en este paso ninguna formación de precipitados, posteriormente se agregaron 1.5 g de sulfato de sodio al acetato de etilo para extraer el agua residual que hubiese quedado retenida. Subsecuentemente se evaporó el acetato de etilo en un rotovapor, obteniendo un volumen aproximado de 700 ml y un residuo sólido de 3.5g de peso, al cual se le hizo un análisis de IR, presentando bandas características de la BBM.

Experimento 8.2.1.

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 5 g, en un

equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 2.6744g (0.01453 mol) de bencidina disuelta en 20 ml de AcOEt, 3.0342g (0.03096 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 2.02 ml (0.014 mol) de Et₃N, 4.80 ml (0.043 mol) de Ac₂O y 0.27 g (0.465 mmol) de estearato de magnesio.

Se obtuvieron resultados similares a los del experimento 7.2 pero la mancha de ABBM en las cromatoplasas desapareció en la 2a hora de reacción de ciclización, teniéndose un rendimiento del 96.3 %.

Experimento 8.2.2.

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, aumentando la cantidad de BBM a sintetizar de 5 g a 10 g como escalamiento del proceso, en un equipo como se muestra en la fig 5.4., conservándose todas las relaciones molares de reactivos, disolvente, agentes deshidratantes y estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.3488 g (0.02906 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 6.0684 g (0.06192 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 4.03 ml (0.029 mol) de Et₃N, 9.60 ml (0.087 mol) de Ac₂O y 0.54 g (0.93 mmol) de estearato de magnesio.

Se obtuvieron resultados similares a los del experimento 7.2. en el que la mancha de ABBM en las cromatoplasas desapareció en la 2a hora de reacción de ciclización, teniéndose un rendimiento del 92 %.

Anexo Experimental

Experimento 8.2.3.

En éste se requirió sintetizar 50g de BBM para continuar el proceso de escalamiento, utilizando una equipo mostrado en la fig 5.4. En un matraz de 1 litro, se hicieron reaccionar 26.74 g (0.15 mol) de bencidina disueltos en 200 ml acetato de etilo, 31.33 g (0.30 mol) de anhídrido maleico disueltos en 200 ml de acetato de etilo.

Una vez formado el ABBM se agregaron 20.2 ml (0.15 mol) de Et_3N , 48.0 ml (0.44 mol) de Ac_2O y 2.75g (4.65 mmol) de estearato de magnesio.

Se siguió la misma ruta del experimento 7.2., desapareciendo la mancha de ácido en la 2a hora, se tuvo un rendimiento del 92 %.

5.9. Cinética de la reacción de ciclización.

Variaciones en las relaciones molares $r_1 = \text{mol } \text{Ac}_2\text{O} / \text{mol } \text{ABBM}$; $r_2 = \text{mol } \text{Et}_3\text{N} / \text{mol } \text{ABBM}$; $r_3 = \text{mol estearato de Mg} / \text{mol de ABBM}$.

Experimento 9.1. Valores: $r_1=2$, $r_2=1$, $r_3=0.03$

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 10 g, en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.0g (0.02717 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt , 5.592 g (0.05706 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt , durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 3.75 ml (0.027 mol) de Et_3N , 5.98 ml (0.054 mol) de Ac_2O y 0.50g (0.84 mmol) de estearato de magnesio.

Se extrajeron muestras de 2ml de mezcla de reacción cada 15 minutos, las muestras eran vertidas en 15 ml de agua a temperatura ambiente, posteriormente el producto sólido era separado por filtración al vacío, se lavaba con acetona y se secaba. El producto sólido ya aislado fue analizado por cromatografía de líquidos.

Experimento 9.2. Valores: $r_1=2$, $r_2=2$, $r_3=0.03$

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 10 g , en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.0g (0.02717 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 5.592 g (0.05706 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 7.56 ml (0.054 mol) de Et₃N, 5.98 ml (0.054 mol) de Ac₂O y 0.50g (0.84 mmol) de estearato de magnesio.

Se extrajeron muestras de 2ml de mezcla de reacción cada 2 minutos, las muestras eran vertidas en 15 ml de agua a temperatura ambiente, posteriormente el producto sólido era separado por filtración al vacío, se lavaba con acetona y se secaba. El producto sólido ya aislado fue analizado por cromatografía de líquidos.

Experimento 9.3. Valores: $r_1=2$, $r_2=4$, $r_3=0.03$

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 10 g , en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de

magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.0g (0.02717 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 5.592 g (0.05706 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 15.2 ml (0.027 mol) de Et₃N, 5.98 ml (0.054 mol) de Ac₂O y 0.50g (0.84 mmol) de estearato de magnesio.

Se extrajeron muestras de 2ml de mezcla de reacción cada 2 minutos, las muestras eran vertidas en 15 ml de agua a temperatura ambiente, posteriormente el producto sólido era separado por filtración al vacío, se lavaba con acetona y se secaba. El producto sólido ya aislado fue analizado por cromatografía de líquidos.

Experimento 9.4. Valores: $r_1=4$, $r_2=2$, $r_3=0.03$

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 10 g , en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.0g (0.02717 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 5.592 g (0.05706 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación enérgica. Posteriormente se adicionaron 7.6 ml (0.054 mol) de Et₃N, 11.98 ml (0.108 mol) de Ac₂O y 0.50g (0.84 mmol) de estearato de magnesio.

Se extrajeron muestras de 2ml de mezcla de reacción cada 2 minutos, las muestras eran vertidas en 15 ml de agua a temperatura ambiente, posteriormente el producto sólido era separado por

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Anexo Experimental

filtración al vacío, se lavaba con acetona y se secaba. El producto sólido ya aislado fue analizado por cromatografía de líquidos.

Experimento 9.5. Valores: $r_1=2$, $r_2=2$, $r_3=0.015$

Consistió en la obtención de BBM por la ruta descrita en el experimento 7.2, la cantidad de BBM a sintetizar fue de 10 g, en un equipo como se muestra en la fig 5.4., empleando estearato de magnesio.

Se hicieron reaccionar 5.0g (0.02717 mol) de bencidina disuelta en 40 ml de AcOEt, 5.592 g (0.05706 mol) de anhídrido maleico disueltos 40 ml de AcOEt, durante 30 minutos a reflujo y agitación energética. Posteriormente se adicionaron 7.60 ml (0.054 mol) de Et₃N, 6.00 ml (0.054 mol) de Ac₂O y 0.25g (0.42 mmol) de estearato de magnesio.

Se extrajeron muestras de 2ml de mezcla de reacción cada 15 minutos, las muestras eran vertidas en 15 ml de agua a temperatura ambiente, posteriormente el producto sólido era separado por filtración al vacío, se lavaba con acetona y se secaba. El producto sólido ya aislado fue analizado por cromatografía de líquidos.

Cromatograma 1 ácido bencidín bismaleámico.

Cromatograma 2 bencidín bismaleimida.

Cromatograma 3 ácido bencidín bismaleámico y bencidín bismaleimida

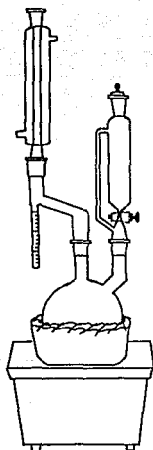


Fig 5.1.

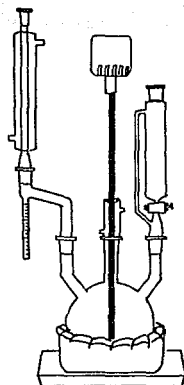


Fig 5.2.

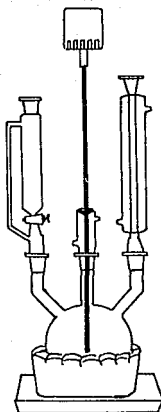


Fig 5.3.

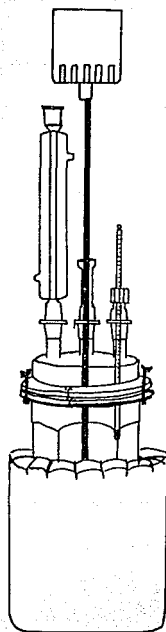
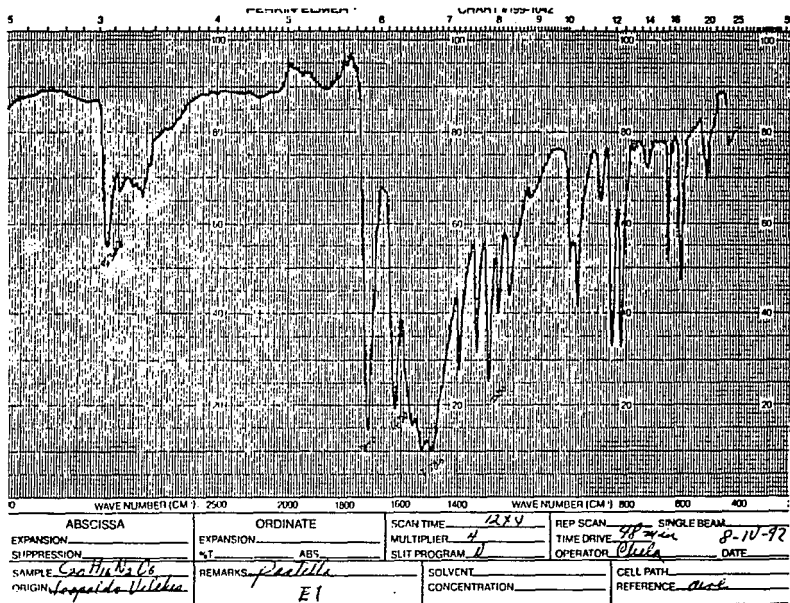
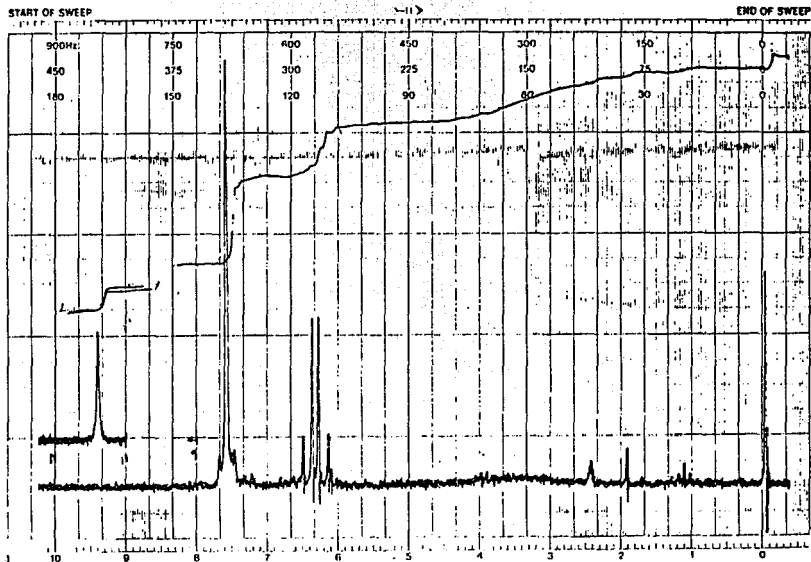


Fig 5.4.



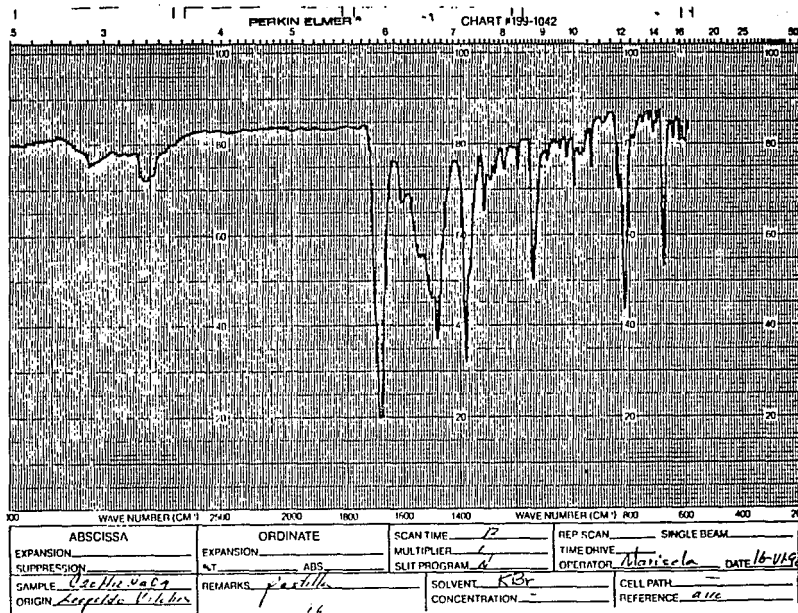


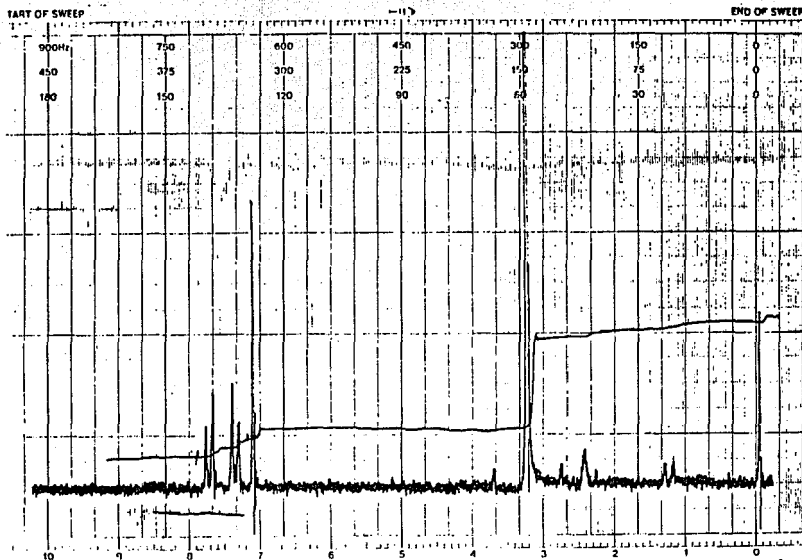
Espectro 2

83

ppm	SPECTRUM AMPL. $\times 1000$	SWEEP TIME	5	min	NUCLEUS	¹ H	SAMPLE <i>Benfaldol</i>	OPERATOR <i>Alfred</i>
mG	FILTER	0.00 sec	SWEEP WIDTH	10	ppm	ZERO REF.	TAS	DATE 70 - Sept.
ppm	DI POWER	0.85 mW	END OF SWEEP	0	1	SAMPLE TEMP.	A	SPECIMEN NO. 1

Anexo Experimental





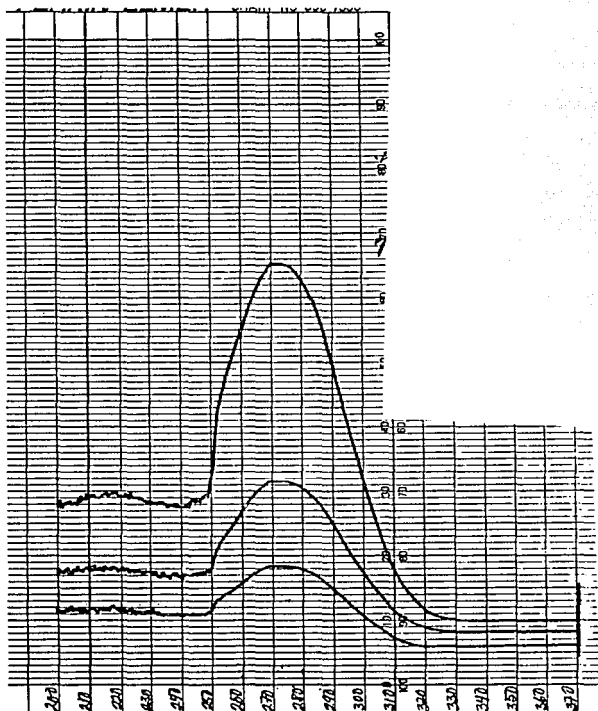
Espectro 4

ppm SPECTRUM AMPL 4A 100 SWEEP TIME 5 min NUCLEUS ^1H SAMPLE 23.3

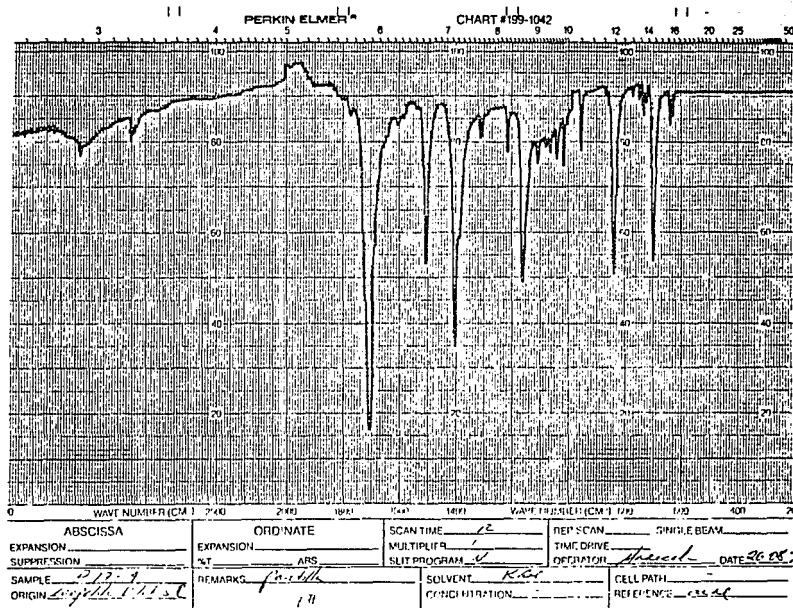
FIR mHz FILTER 0.05 sec SWEEP WIDTH 10 ppm ZERO REF TMS OPERATOR *Aljim*

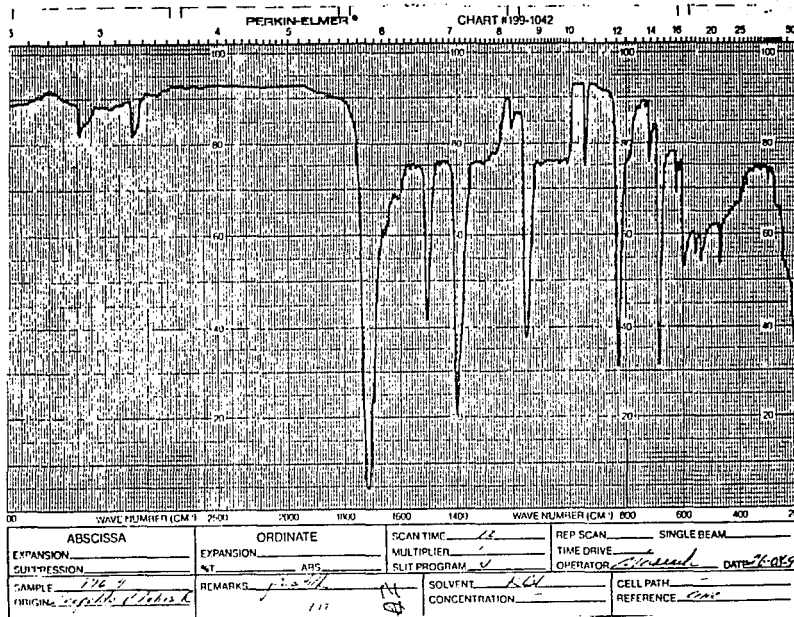
DATE 10-IX

RE IN WGH 0.06 mHz END OF SWEEP 0 ppm SAMPLE TIME 0 SPECTRUM NO 11



Espectro 5





Anexo Experimental

CHANNEL A INJECT 10/22/92 12:23:57 STORED TO BIN # 1

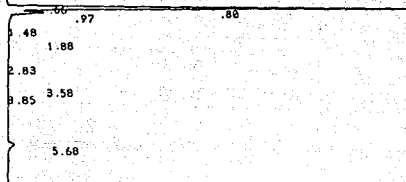
DATA SAVED TO BIN # 1

NO DATA, CHANNEL A

MUESTRA 27.0

DS1 A FAULT 10

CHANNEL A INJECT 10/22/92 12:30:29 STORED TO BIN # 2



DATA SAVED TO BIN # 2

10/22/92 12:30:29 CH= "A" PS= .1.

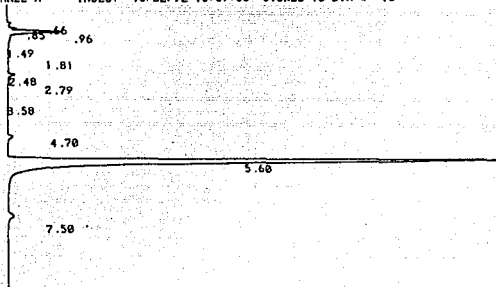
FILE	1.	METHOD	0.	RUN	2	INDEX	2	BIN	2
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC					
1	0.063	0.66	5208	02					
2	85.808	0.8	70406	19	02				
3	10.962	0.97	901107	08					
4	0.093	1.48	7612	05					
5	0.085	1.88	6985	01					
6	0.07	2.83	5717	01					
7	0.042	3.58	3437	01					
8	0.052	3.85	4249	01					
9	2.005	5.68	230152	01					
TOTAL	100.		8205086						

Cromatograma 1. Acido bencidín bismaleámico (ABBM) a 0.8 min.

MUESTRA 28.5

DS1.A FAULT 10

CHANNEL A INJECT 10/22/92 15:39:50 STORED TO BIN # 18



DATA SAVED TO BIN # 18

10/22/92 15:39:50 CH= "A" PS= 1.

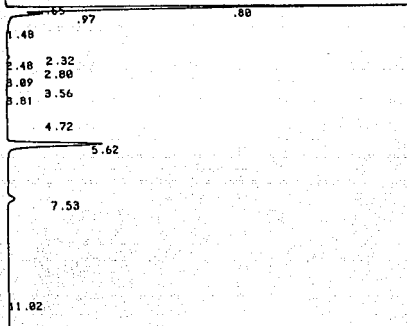
FILE 1.	METHOD 0.	RUN 18	INDEX 18	BIN 18
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC	
1	0.315	0.66	66550 02	
2	0.508	0.85	107506 02	
3	6.682	0.96	1396210 08	
4	0.044	1.49	9321 05	
5	0.022	1.81	4632 01	
6	0.75	2.48	158696 08	
7	0.013	2.79	2823 05	
8	0.032	3.58	6728 01	
9	0.008	4.7	170801 01	
10	89.523	5.6	18931744 01	
11	1.382	7.5	292272 01	
TOTAL	100.		21147283	

Cromatograma 2. Bencidin bismaleimida (BBM) a 5.6. min.

MUESTRA 27.1

DS1.A FAULT 10

CHANNEL A INJECT 10/22/92 12:48:34 STORED TO BIN # 3



DATA SAVED TO BIN # 3

				10/22/92 12:48:34	CH= "A" PS= 1.
FILE 1.	METHOD 0.	RUN 3	INDEX 3	BIN 3	
PEAK#	AREA%	RT	AREA BC		
1	0.00	0.65	9683 02		
2	62.088	0.8	7552789 02		
3	0.306	0.97	1010411 08		
4	0.071	1.48	8695 05		
5	0.142	2.32	17269 02		
6	0.475	2.80	57741 02		
7	0.063	2.8	7655 02		
8	0.097	3.09	11783 03		
9	0.027	3.56	3329 02		
10	0.034	3.81	4161 03		
11	0.065	4.72	7862 01		
12	25.799	5.62	3138378 01		
13	2.497	7.53	303768 01		
14	0.255	11.02	31861 01		
TOTAL	100.		12164685		

Cromatograma 3. Acido bencidín bismaleámico (ABBM) a 0.80 min,
bencidín bismaleimida (BBM) a 5.60 min.

CAPITULO VI.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

El desarrollo de este trabajo cubrió los requerimientos establecidos por el Macroproyecto "Funcionalización de Polímeros para la Extrusión Reactiva para la Aleación con Plásticos de Ingeniería", considerando lo siguiente:

- Se logró obtener un producto de buena pureza, a partir de las materias primas señaladas (Bencidina y Anhídrido maleico), caracterizándolo por métodos espectroscópicos.

- El proceso de síntesis que se sugiere, da altos rendimientos (>96%), con un tiempo de reacción (aprox. 1 hora), mejorando los reportados en la literatura por Searle y Mandric.

- Se empleó un disolvente diferente a los descritos en la literatura, de bajo costo, fácil recuperación y purificación, por lo el proceso puede patentarse.

- Se propuso un diagrama de flujo del proceso de síntesis.

- En el estudio cinético de la reacción de ciclización se mostró la necesidad de emplear 2 moles de anhídrido acético y de trietil amina por cada mol de ácido bencidín bismaleámico, para obtener resultados favorables. Así como también se verificó el efecto de las sales de magnesio como catalizadores de la reacción de ciclización.

- La viabilidad de desarrollo de este proceso dependerá directamente de los resultados posteriores del Macroproyecto, en el cual se tiene contemplado la copolimerización de la BBM con algunos otros monómeros como estireno, así como también la funcionalización de polímeros como el polibutadieno, polipropileno, etc.

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Anuario Latinoamericano de los Plásticos.
"Importancia de las mezclas de polímeros" pag. 74-94
México, 1986.
- (2) O. Olabisi, "Polyblends". "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". J. Wiley and Sons. New York, N.Y., April 1982
- (3) Propuesta de Macroproyecto : "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería Via Extrusión Reactiva"
CONACYT, septiembre de 1990.
- (4) Cowie J. M. G., Polymers: Chemistry and Physics of modern materials, 350-359, Chapman and Hall, New York, Ed. 2a, (1991).
- (5) Stevens M. P., Polymer Chemistry an Introduction, 447 - 465, Oxford University Press, (1990).
- (6) Kovacic P. y Hein R. W., Cross-linking of unsaturated polymers with dimaleimides, JACS 81 (3), 1190-1194, (1959)
- (7) Sauers, C.K., The dehydrations of N-arilmaleamic acids with acetic anhidride . J Org Chem, 34, 275-279, (1969).
- (8) Roderick, W., 1956. The "isomerism" of N-substituted maleimides. JACS 79, 1710-1711, (1956).
- (9) Fujinao, M. et. al., Preparation of N-arilmaleimides from anhidride maleic and arileimides. C.A. 108, 22150.
- (10) Pyriadi, T. M., Use of acetyl chloride-triethylamine and acetic anhidride-triethylenamine mixtures in the synthesis of isomaleimides from maleamic acids. JOC 36 (6), 821-823, (1971).
- (11) Mandric, G.; Gherasim, G.; Petrache, G.; Mono y polimaleimidias RO 70,247. Rom, 15 Mar 1980, (Appl, 89,765.)
- (12) Nanjan M. J. y Sivaraj K., Synthesis and characterization of

- certain new poly(bisimides). I., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 27, 375 - 388 (1989).
- (13) Roderick W. R. y Bhata P. L., Action of trifluoroacetic anhydride on N-substituted amic acids, J Org Chem, 28, 2018, (1963).
- (14) Joseph-Nathan P., Resonancia magnetica nuclear de N-fenilmaleimidas sustituidas, Rev.Soc.Quim.Mex., Vol XVI, No.4 (1972).
- (15) Islas A., Estudio tecnico-economico para la produccion en México de N-fenilmaleimida, Tesis, Fac. Quim., UNAM, (1992).
- (16) Baumgarten, Organic syntheses, USA, pag 945-46, (1957).
- (17) Manglio G., Aromatic bismaleimides from multiring flexibles diamines, New Polimeric Mater 3 (2), pag.103-114, (1992).
- (18) Finkbeiner, Chelation as a driving force in organic reactions, J. Amer. Chem. Soc. 85, pag 616-622, (1963).
- (19) Stiles M., Chelation as a driving force in syntheses, J. Amer. Chem. Soc. 81, pag 2598-2599, (1959).
- (20) Ireland R., A new synthetic method for the preparation of α -substituted β -ketoesters, J Amer. Chem. Soc. 81, 2907-2908, (1959).
- (21) Searle N.E., U.S. Pat 2,44,536, (1948), Chem. Abstr. 42, 7340, (1948)
- (22) Wilson D., Polyimides, Chapman and Hall, New York, (1990).
- (23) Chemical Marketing Reporter, Newspaper, November 23, 1992.