



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

SUPERIORES CUAUTITLAN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales



4  
Zey

REACTIVIDAD DE  $n$ -BuLi Y BENZOFENONAS Y  
SINTESIS DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A

LORENA GUZMAN ROBLES

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1985

FALLA DE ORIGEN



## **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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

SUPERIORES CUAUTITLAN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales



4  
201

REACTIVIDAD DE  $n$  - BuLi Y BENZOFENONAS Y  
SINTESIS DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A

LORENA GUZMAN ROBLES

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1995

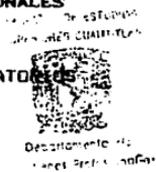
FAILA DE ORIGEN



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:  
"Reactividad de n-BuLi y benzofenonas y síntesis de polímeros funcionalizados"

que presenta la pasante: Lorena Guzmán Robles  
con número de cuenta: 8410008-1 para obtener el TÍTULO de:  
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de enero de 1995

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Najera</u>	<i>[Firma]</i>
VOCAL	<u>C. Elin Catalina León Arias</u>	<i>[Firma]</i>
SECRETARIO	<u>C. René Miranda Rivalcaba</u>	<i>[Firma]</i> 25-5-95
PRIMER SUPLENTE	<u>C. Enrique Angeles Amuño</u>	<i>[Firma]</i> 25-5-95
SEGUNDO SUPLENTE	<u>C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	<i>[Firma]</i> 25-5-95

## **DEDICATORIAS.**

**Este trabajo lo dedicó a mis padres : Valeriano Guzmán G. y Catalina Robles L. por todo lo que he recibido de ellos.**

**A mis hermanos: Juan Carlos y José G.**

**A mis Abuelitos : Albino Robles y Sara Lujano**

**A la memoria de mis Abuelitos: . Valeriano Guzmán y Juana Guzmán.**

**A mis tíos y primos por todos los momentos que hemos compartido.**

## AGRADECIMIENTOS.

A GIRSA Corporativo, S.A. de C.V. y al Centro de Investigaciones de Industrias Resistol por la oportunidad y facilidades en la realización de éste trabajo.

Al Dr. Rafael Herrera Najera un amplio agradecimiento por su gran apoyo y paciencia durante éste tiempo como asesor de éste trabajo; así como su confianza que espero no haber defraudado. Le doy las gracias por haberme permitido conocerlo como la gran persona que es.

A la I:Q: Margarita Alonso E. por darme la oportunidad de conocer al Dr. .Rafael Herrera N.; así como el apoyo que he recibido de ella.

A mis Amigos : Pastor Rivero M. por su ayuda y amistad que me ha brindado durante el tiempo que llevo de conocerlo, a Vladimir Escobar B. por toda la ayuda que me a dado así como su amistad, sus conocimientos y los momentos gratos que nos hizo pasar. A Manuel Gutierrez N. por su ayuda y su amistad , y a Cornelio Galicia por su apoyo.

Un especial agradecimiento a una gran amiga Teresa Jaens Contreras.

A todas mis amigas y amigos de la 15ª generación de química por su ayuda, apoyo y amistad de estos siete años que tenemos de conocernos.

A mis amigas y amigos que han estado a lo largo mi vida.

A la Q.F.B. Rosaiva Velázquez por su ayuda y apoyo.

A todas las personas del laboratorio L-213 del conjunto E de la facultad de química por su ayuda en la culminación de éste trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por la oportunidad de realizar mis estudios.

Finalmente agradezco a los sinodales por el tiempo que dedicaron a la revisión de éste trabajo.

A todos mil gracias.

## INDICE

INDICE DE FIGURAS.

INDICE DE TABLAS

RESUMEN

	Página
I.- INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	1
<b>II.- REVISION BIBLIOGRAFICA</b>	
II.1. Polimerización.....	4
II.2. Polimerización Aniónica.....	4
II.3. Funcionalización.....	12
II.4. Mecanismo de reacción de reactivos alquil-litiados y Benzofenonas.....	19
II.5. Técnicas Analíticas.....	21
<b>III.- METODOS</b>	
III.1. Descripción de las reacciones y condiciones de reacción.....	27
III.2. Caracterización de los productos de reacción.....	29
III.3. Síntesis de polibutadienos funcionalizados.....	31
III.4. Caracterización de los polímeros funcionalizados.....	33

**IV.- PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS**

**IV.1. Reactividad de las benzofenonas frente al *n*-BuLi..... 34**

**IV.2. Polímeros funcionalizados..... 54**

**V.- CONCLUSIONES..... 62**

**VI.- BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA..... 63**

## INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura IV.1. Espectro de Infrarrojo de la Benzofenona.....	35
Figura IV.2. Espectro de Infrarrojo de la fracción B-2.....	36
Figura IV.3. Espectro de Infrarrojo de la muestra B-10.....	37
Figura IV.4. Espectro de Infrarrojo de 4-(N,N-Dimetilamino)benzofenona.....	41
Figura IV.5. Espectro de Infrarrojo de la mezcla de reacción entre el <i>n</i> -BuLi y la 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona.....	42
Figura IV.6. Espectro de Infrarrojo de la fracción NDB-1.....	43
Figura IV.7. Espectro de Infrarrojo de la fracción NDB-2.....	44
Figura IV.8. Espectro de Infrarrojo de la muestra NDB-3.....	45
Figura IV.9. Espectro de Infrarrojo de la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.....	48
Figura IV.10. Espectro de Infrarrojo de la mezcla de reacción entre el <i>n</i> -BuLi y 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.....	49
Figura IV.11. Espectro de Infrarrojo de la muestra A-1.....	50

Figura IV.12. Espectro de Infrarrojo de la fracción A-15.....	51
Figura IV.13. Espectro de Infrarrojo del polibutadieno SF 5.....	57
Figura IV.14. Espectro de Infrarrojo del polibutadieno funcionalizado con benzofenona.....	58
Figura IV.15. Termograma de un polibutadieno sin funcionalizar (SF 10).....	60
Figura IV.16. Termograma de un polibutadieno funcionalizado con Benzofenona (F 10).....	61

## INDICE DE TABLAS.

	Página
TABLA 1.- Condiciones de reacción.....	27
TABLA 2.- Sistemas utilizados en Cromatografía de Capa fina.....	28
TABLA 3.- Sistemas utilizados en Cromatografía en columna.....	28
TABLA 4.- Características de los reactivos utilizados.....	31
TABLA 5.- Condiciones de reacción de la polimerización aniónica de butadieno.....	32
TABLA 6.- Condiciones de reacción en la funcionalización de un polibutadieno.....	32
TABLA 7.- Rendimiento de las reacciones entre: <i>n</i> -BuLi-NDB y <i>n</i> -BuLi-DEAB.....	53
TABLA 8.- Acetilación de un alcohol terciario.....	54
TABLA 9.- Pesos moleculares de los polibutadienos sintetizados.....	55

## RESUMEN

A continuación se describe el trabajo realizado acerca de la síntesis y caracterización de polibutadienos funcionalizados con benzofenona. Previo a la síntesis, se hizo un estudio de la reactividad del *n*-BuLi con: benzofenona, 4-(*N,N*-dimetilamino)benzofenona y la 4,4'-Bis(*N,N*-dietilamino)benzofenona, para proponer un modelo para la reacción de funcionalización del polibutadieno vivo.

Los polibutadienos se sintetizaron mediante el proceso de polimerización aniónica, a diferentes pesos moleculares, llevando a cabo la funcionalización de los mismos con la benzofenona. También se investigó el efecto de la concentración de benzofenona sobre la reacción de funcionalización.

## INTRODUCCION

Una de las áreas de gran interés es la de polímeros, debido a la gran demanda que existe de materiales especiales se ha venido investigando la forma de sintetizarlos con estructuras y composición definida y controlada.

Uno de los métodos de síntesis que se emplea con mayor frecuencia es el de polimerización aniónica en solución[1]; por esta vía se obtienen polímeros "vivos" llamados así por ser especies aniónicas estables. Por esta vía se pueden obtener polímeros con estructuras bien definidas, distribución del peso molecular uniforme y control más estrecho del mismo. Con esta ruta se polimeriza butadieno que tiene gran aplicación como polímero. Por otra parte se pueden sintetizar polímeros que por otros caminos son difíciles de obtener, como copolímeros, polímeros con grupos funcionales y estos pueden a su vez tener diversas estructuras. Los grupos funcionales pueden ser -OH, -NR<sub>2</sub>, -SH y -COOH.

A los polímeros con grupo(s) funcional(es) se les conoce como polímeros funcionalizados, éstos son de gran importancia debido a que pueden participar en reacciones de extensión de la cadena polimérica, acoplamiento y unión con grupos reactivos en otros polímeros y la iniciación de la polimerización de otros monómeros.

En polimerización aniónica el interés de dichos polímeros se a centrado en la funcionalización de la parte final de la cadena, un polímero con este tipo de características y que tiene gran interés industrial son los polibutadienos con un grupo funcional al final de la cadena. Algunos de ellos se usan como adhesivos y selladores.

Otra área que encontró utilidad a este tipo de polímeros fue la llantera, en la formulación de estos materiales se usó un polibutadieno funcionalizado con la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona, éste mejoró la dispersión del negro de humo en el proceso de vulcanización[2].

Debido a la utilidad de este polímero modificado químicamente; se realiza el estudio de la reactividad de la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona frente al *n*-BuLi, caracterizando a los productos de la reacción y cuantificando al producto principal. Además se hace un estudio similar con la 4-(N,N-Dimetilamino)benzofenona usando a esta como posible sustituto de la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.

Antes de llevar a cabo estas reacciones se realiza el estudio de la reactividad de la benzofenona frente al *n*-BuLi caracterizando a los productos de reacción. Se decidió hacer primero esta síntesis para proponer el mecanismo de reacción de las benzofenonas frente a compuestos alquil-litiados.

Posteriormente se hace la polimerización aniónica del butadieno y la funcionalización de los polibutadienos sintetizados usando a la benzofenona como grupo funcionalizador. El análisis químico de los polímeros funcionalizados se hará por Cromatografía de permeación de gel (GPC), Espectrofotometría de absorción Infrarroja y Calorimetría diferencial de barrido(DSC).

## **OBJETIVOS.**

Los objetivos principales de este estudio son los siguientes:

-Investigar la reacción entre el *n*-BuLi y tres benzofenonas diferentes con el fin de proponer el mecanismo de reacción de las benzofenonas frente a compuestos alquil-litiados. Eligiéndose al *n*-BuLi por ser la especie "viva" más pequeña y representativa de los polímeros vivos.

- Caracterización de los productos de las reacciones utilizando el método de Espectrofotometría de absorción Infrarroja y una valoración Química.

-A partir de los resultados obtenidos, sintetizar y caracterizar polibutadienos funcionalizados con benzofenona.

## **II.-REVISION BIBLIOGRAFICA**

### **II.1.Polimerización.**

La polimerización es un proceso mediante el cual un monómero es convertido a un polímero; este último es una especie compuesta por la múltiple repetición de una ó más especies de átomos o grupos de átomos. Los procesos de polimerización constan de varias etapas: iniciación, propagación y terminación. Estos procesos pueden ser clasificados de acuerdo al mecanismo de iniciación. Este puede envolver aniones, cationes o radicales libres. Al proceso que involucra aniones en su mecanismo de iniciación se le conoce como polimerización aniónica llamada también polimerización "viva" debido a que se generan cadenas poliméricas aniónicas estables aun cuando todo el monómero ha sido consumido. A las cadenas poliméricas se les conoce como polímeros "vivos". Este término fue conocido en los trabajos de Szwarc en el año de 1956 [3]<sup>1</sup>. Por la naturaleza de este trabajo a continuación se describe detalladamente el proceso de polimerización aniónica.

### **II.2. Polimerización aniónica. [4-6]**

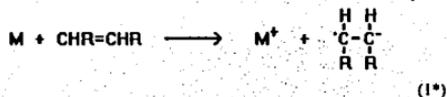
En los primeros trabajos acerca de este tipo de polimerización reportan la utilización de iniciadores metales alcalinos y alcalino térreos concluyeron que el mecanismo de

---

<sup>1</sup> Las referencias bibliográficas se indican [ ] y las reacciones se especifican como (\*).

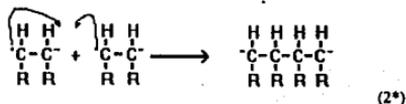
reacción era vía una transferencia de electrón del metal alcalino o alcalino térreo a una molécula orgánica produciéndose un anión radical que inicia la polimerización de oleofinas conjugadas. (1\*)

### Iniciación



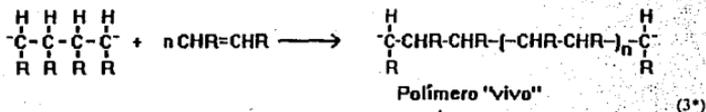
Donde M : metal , R : grupo Alq., Ar. y M<sup>+</sup>: metal alcalino ó alcalino térreo.

La reacción envuelve la transferencia de un electrón del metal al doble enlace dando origen a un anión-radical, el cual puede dimerizar, obteniéndose una especie estable que se muestra a continuación:



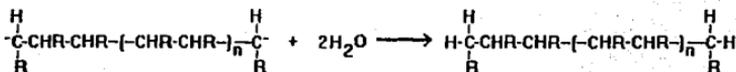
### Propagación.

En esta etapa se da el crecimiento de la cadena polimérica de acuerdo a la cantidad de monómero agregado, a la especie que se obtuvo se le llamo polímero vivo.



### Terminación.

Esta etapa no ocurre espontáneamente; si no que se da si el polímero vivo llega a reaccionar con impurezas del sistema que tengan cierto carácter químico de donadores de protones o se agrega un agente donador de protones como agua.



Por lo que respecta a la reacción de iniciación, se han utilizado una amplia variedad de iniciadores entre los cuales están: alcóxidos, hidróxidos, fosfinas, aminas y compuestos organometálicos.

Al usar iniciadores organometálicos como los reactivos alquil-litiados, el mecanismo de reacción es una adición nucleofílica con el monómero, en este caso, el proceso involucra a un monómero con carácter electrofílico y un nucleófilo al cual se le denomina iniciador, por ello solo el 1,3-butadieno, el estireno e isopreno polimerizan vía aniónicamente.

La polimerización de un monómero está relacionada con la reactividad del mismo, entre las influencias que puede tener está la de estructura electrónica del monómero; es decir la reactividad del monómero se ve modificada por la naturaleza de los sustituyentes, por ejemplo si son sustituyentes electroatrayentes se incrementa el carácter electrófilo del doble enlace. Otro factor que modifica la reactividad del monómero es el impedimento estérico de los sustituyentes, por esta razón son relativamente pocos los monómeros capaces de polimerizar aniónicamente.

Un iniciador para ser considerado eficiente debe reaccionar rápida y cuantitativamente con el monómero. El carácter nucleofílico del iniciador debe ser considerada con respecto al carácter electrofílico del monómero.

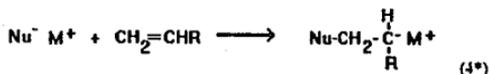
Dependiendo de la naturaleza del disolvente en el que se lleve a cabo la reacción se utiliza un iniciador adecuado. Cuando se usa un disolvente hidrocarburado los iniciadores más utilizados son los compuestos alquil-litiados debido a la solubilidad y estabilidad que presentan en estos disolventes.

Los compuestos alquil-litiados no existen como especies monoméricas en disolventes hidrocarburoados si no que se presentan como agregados y esta estructura varía de acuerdo al estado físico de las especies, la naturaleza del solvente, la concentración, la estructura del compuesto alquilo, la temperatura y la posible presencia de aditivos. Se sabe que por ejemplo el *t*-BuLi en solventes hidrocarburoados existe como tetrámero, el *n*-BuLi como un agregado hexamérico en benceno y *n*-hexano. Ciertos estudios mostraron que los compuestos alquil-litiados en disolventes como benceno o ciclohexano se presentan como especies hexaméricas a menos que interacciones estéricas debidas a la ramificación del carbono  $\alpha$  o  $\beta$  favorezcan agregados tetraméricos[7].

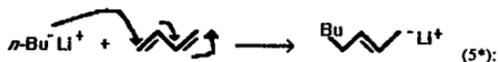
Las etapas de reacción cuando se usan los compuestos alquil-litiados a continuación se describen.

#### Iniciación.

Esta etapa consiste en la adición de un nucleófilo (iniciador) al monómero. Esta reacción es la que produce la activación del doble enlace, proceso previo necesario para el encadenamiento de las moléculas de monómero.



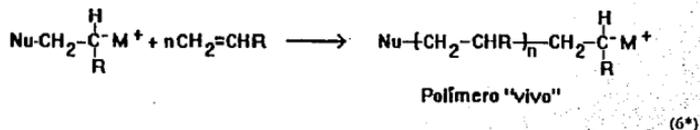
En la polimerización del 1,3-butadieno (monómero) usando como iniciador al *n*-BuLi (nucleófilo), la etapa de iniciación comprende la adición del nucleófilo al doble enlace del 1,3-butadieno deslocalizándose los dobles enlaces; obteniéndose un anión el cuál permitirá el crecimiento de la cadena de polibutadieno(5\*)



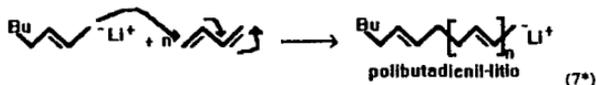
Donde *n*-Bu : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

### Propagación.

Al igual que en la reacción iniciación, en la propagación ocurre la adición de la especie activa a el monómero de tal modo que la cadena crece mientras se tenga monómero disponible, obteniéndose en esta etapa el polímero "vivo" correspondiente.



En el caso particular de la polimerización del butadieno obtendremos la cadena de polibutadieno viva, que se denomina polibutadienil-litio.



### Terminación.

La terminación consiste en la combinación del polímero vivo con un contraión. Esta etapa no ocurre espontáneamente, se da si el polímero vivo llega a reaccionar con impurezas del sistema o se agrega un agente donador de protones. Las reacciones de terminación son:

#### a) Protonación.

Esto se logra agregando al sistema alguna sustancia donadora de protones, tal como agua o algún alcohol, obteniendo el polímero desactivado y la sal correspondiente (LiOH, por ejemplo).



Donde P<sup>-</sup>: Polímero vivo  
R: H o alquilo

(8\*)

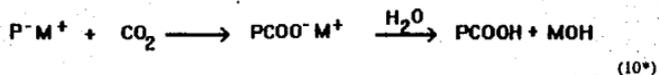
#### b) Por sustitución nucleofílica.



(9\*)

Donde P<sup>-</sup>: Polímero vivo, M<sup>+</sup>: Li, K ó Na.

c) Por reacción del polímero vivo con centros electrofílicos como cetonas, anhídridos, dióxido de carbono, entre otros (10\*).



Con este tipo de reacción se han logrado obtener una gran variedad de polímeros de gran importancia a los cuales se les ha llamado polímeros "funcionalizados"

Algunas de las reacciones de terminación permiten la introducción de un grupo funcional en la cadena polimérica, ha este tipo de reacción se le conoce como funcionalización y a los polímeros que resultan de esta reacción se les da el nombre de polímeros funcionalizados.

Si se quiere tener un polibutadieno funcionalizado lo que se hace primero es la polimerización aniónica del 1,3-butadieno y después la reacción de funcionalización. Al estar presente el grupo funcional en la cadena polimérica le da otras propiedades que hace que se utilice de diferentes formas.

Debido a la importancia que tienen los polímeros funcionalizados a continuación se hace una descripción de lo que es funcionalización de polímeros y en particular el tipo de funcionalización con benzofenonas.

### II.3.-Funcionalización.

El polímero vivo al reaccionar con especies electrófilas puede adquirir un grupo o grupos funcionales a lo largo de la cadena. Entre los grupos están: alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, halógenos y tioles[8]. Controlando la estructura del polímero vivo y funcionalizándolo podemos obtener polímeros funcionalizados con diversas estructuras moleculares como se muestran en la Figura II.1.

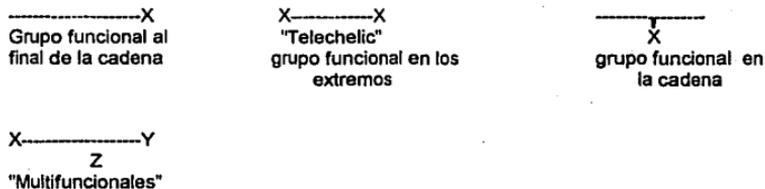
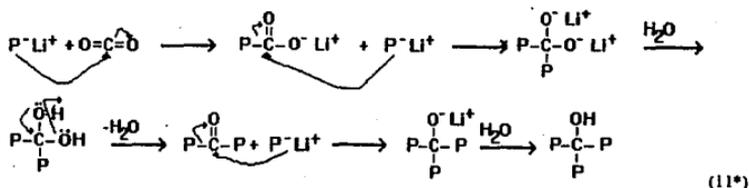


Figura II.1.- Posibles estructuras de polímeros funcionalizados.

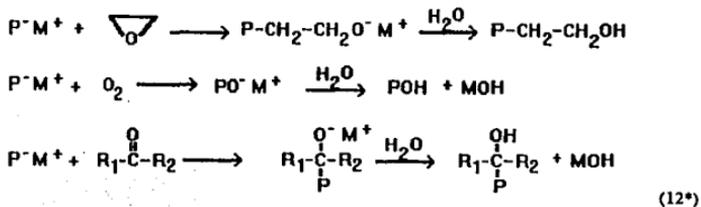
Para obtener cada grupo funcional se han probado diversos reactivos; los cuales han sido probados en diferentes condiciones de reacción para mejorar el rendimiento final.

El uso de anhídridos cíclicos fue reportado por Loucheux reportando una terminación carboxílica en un polímero, esta misma terminación fue obtenida por Brody, Richards y Szwarc al hacer reaccionar dióxido de carbono con cadenas poliméricas vivas.

Esta última reacción es una adición de la cadena polimérica viva al dióxido de carbono produciendo el correspondiente ácido carboxílico, se ha reportado[9] que además de la producción del ácido carboxílico hay otros dos productos que se obtienen por la subsecuente adición de la cadena polimérica viva al centro electrofílico del polímero funcionalizado. La proporción de ellos dependerá de las condiciones de reacción(11\*).



Polímeros con grupos hidroxilo terminales se han sintetizado por la adición de las cadenas poliméricas vivas a especies con carácter electrófilo como oxígeno, aldehídos, cetonas y óxidos(12\*). El primer polibutadieno con terminación hidroxílica en solventes no polares fue sintetizado por Zelinski, Hsich y Strobel [10].



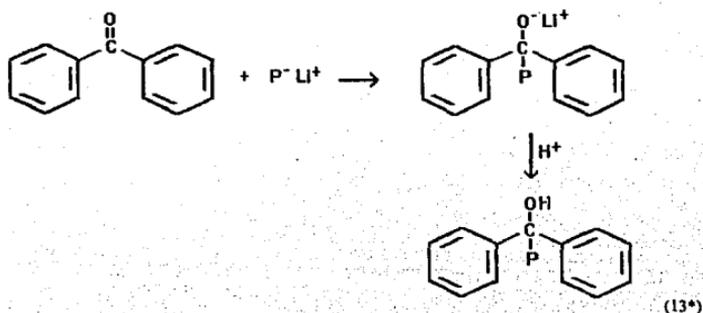
Donde:

$\text{R}_1$ : Alq. ó Ar.,  $\text{R}_2$ : H, Alq. ó Ar. y P: Polímero vivo.

El uso de oxígeno adquirió interés debido a que se quería obtener un polímero con un grupo -OH con un mejor rendimiento que el que se obtiene al usar el óxido de etileno[11], la reacción de éste último consiste en el ataque de la cadena polimérica viva al óxido de etileno provocando la apertura del heterociclo dando lugar a un alcóxido que al agregar agua se forma el grupo -OH. Como podemos observar la reacción del óxido de etileno con el polímero es simple y directa.

La reacción de cetonas o aldehídos con polímeros vivos producen polímeros funcionalizados con grupos -OH. Su reacción consiste en la adición de la cadena polimérica viva al grupo carbonilo rompiéndose el doble enlace del grupo carbonilo formándose un alcóxido que al estar en contacto con especies donadoras de protones se transforma en el grupo -OH.

Una cetona que se utiliza por sus características es la benzofenona, al usarla obtendremos un polibutadieno funcionalizado con terminación hidroxilica(13\*).

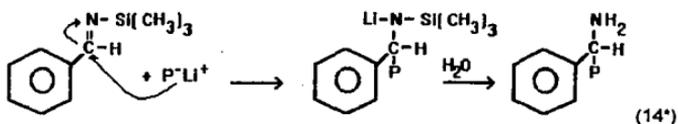




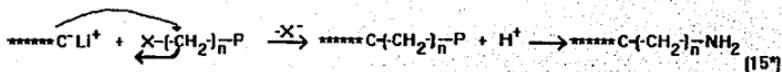
Este grupo es de interés debido a que se utilizan benzofenonas sustituidas para obtener polímeros funcionalizados con diversos grupos funcionales.

Otro grupo funcional de gran interés son las aminas aunque algunas de ellas presentan ciertos inconvenientes; debido a que las aminas primarias y secundarias no pueden ser introducidas directamente durante la polimerización aniónica cuando se usan iniciadores alquil-litios; ya que hay una reacción entre los hidrógenos de las aminas y la cadena polimérica viva [12,13]. Para poder sintetizar polímeros funcionales con dichas aminas se hace por métodos indirectos, el cual consiste en proteger al grupo amínico antes de la polimerización o de la funcionalización. Esta vía tiene la ventaja de que se puede introducir un monómero con estos grupos, el monómero se protege, se hace la polimerización aniónica y después se hidroliza, para regenerar el grupo seleccionado. El grupo protector debe cumplir ciertos requerimientos como el que debe reaccionar selectivamente con el grupo amino de la especie seleccionada, la especie protegida debe ser estable; además que se obtenga un rendimiento cuantitativo para originar el grupo funcional. Un grupo protector que ha satisfecho estas características es el N,N-Bis(trimetilsilil)amino -N(TMS)<sub>2</sub>.

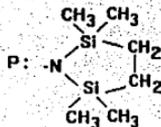
El uso de una especie protegida como la N-(Bencilideno)trimetilsilamina reportó[14] la funcionalización de poliestireno con dicha especie(14\*).



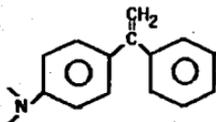
Otro ejemplo de este tipo de reacciones es la que se realiza con  $\alpha$ -halo- $\omega$ -amino alcanos con la funcionalidad amino protegida, reportándose un polímero funcionalizado con un 95 % de rendimiento[15], la reacción se lleva a cabo por medio de una sustitución nucleofílica(15\*).



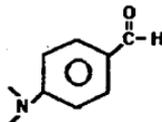
Donde \*\*\*\*\*C : Cadena polimérica  
 X : Cl, Br ó I.      y



Como se menciono anteriormente este tipo de reacciones se usa solo para tener aminas primarias y secundarias en un polímero. Para introducir aminas terciarias [14,16] a cadenas poliméricas vivas se utilizan entre otras especies las siguientes:



1-(4-N,N-dimetilaminofenil)-1-feniletileno



P-N,N-dimetilaminobenzaldehído



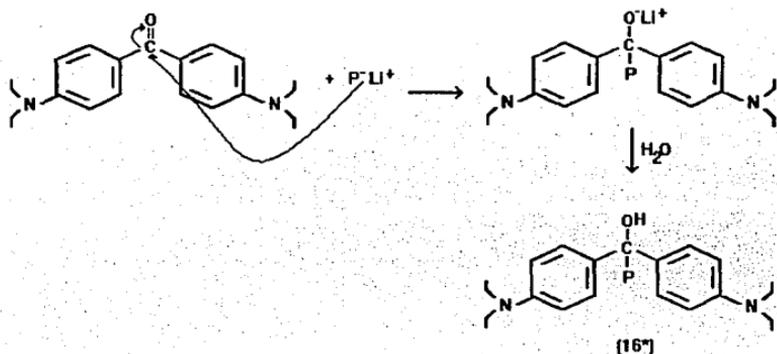
N-metil-2-pirrolidona.



N,N-dimetil-3-aminopropil litio

El uso de estas especies ha reportado buenos rendimientos del polímero funcionalizado. Como se puede observar tres de estas especies reaccionan con la cadena polimérica viva por medio de una reacción de adición. La cuarta especie N,N-dimetil-3-aminopropil litio es un iniciador que contiene ya en su estructura una amina terciaria que al usarlo en el proceso de polimerización dará como resultado el polímero funcionalizado.

Otra especie que se utiliza es la 4,4'-Bis(N,N'-dietilamino)benzofenona y ha sido de gran interés en la funcionalización de polibutadienos y poliestirenos; ya que el polímero funcionalizado(16\*) que se obtiene al usarlo en la formulación de las llantas ha mejorado las propiedades del neumático, debido a que hay una interacción entre el polímero funcionalizado y el negro de humo[17].

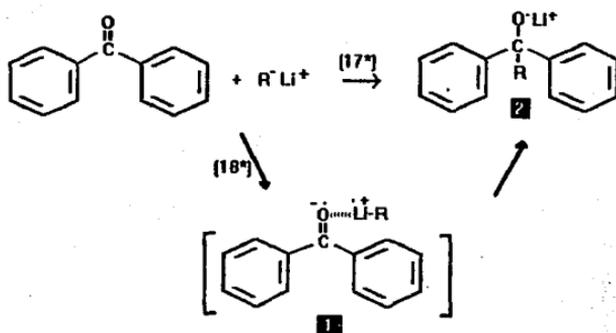


Como podemos observar este grupo es una benzofenona sustituida que al reaccionar con la cadena polimérica nos da tanto un grupo -OH como dos aminas terciarias en la estructura de dicha cadena.

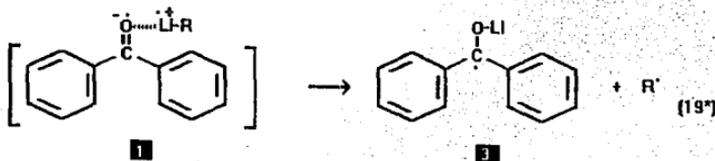
Por el interés en este tipo de benzofenonas sustituidas a continuación se describe el mecanismo de reacción de estas especies con compuestos alquil-litiados.

#### II.4.- Mecanismo de reacción de reactivos alquil-litiados y benzofenonas.

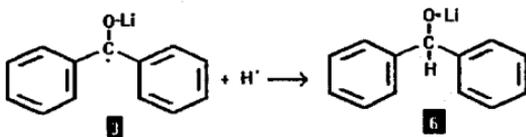
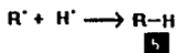
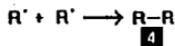
Los reactivos alquil-litiados se adicionan a compuestos que tengan algún centro electrofílico como las cetonas, anhídridos, alquenos entre otros. Algunas cetonas no han mostrado este comportamiento como es el caso de la benzofenona y sus derivados sustituidos que han mostrado un mecanismo de transferencia de electrón [18,19] frente a compuestos alquil-litiados (18°).



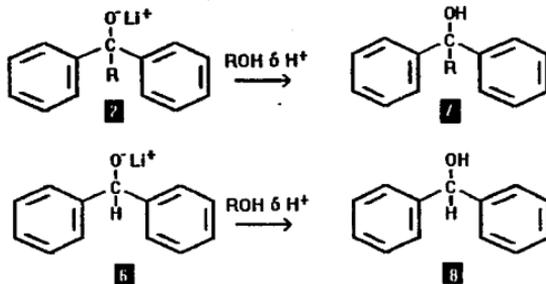
La combinación de la especie 1 nos da el alcóxido 2, si la combinación no se lleva acabo se obtienen dos radicales libres(19°).



Estos radicales libres pueden unirse y forman las siguientes especies:



Al agregar algún alcohol ó ácido al sistema los alcoxidos **2** y **6** se transforman en un grupo -OH.



Como se puede observar la reacción del grupo de benzofenonas frente a compuestos alquil-litíados nos puede dar cuatro posibles productos(**4**, **5**, **7** y **8**); la cantidad relativa que se obtenga de ellos dependerá de las condiciones a las que se lleve acabo la reacción.

## II.5.TECNICAS ANALITICAS.

Debido a los objetivos que se tienen, a continuación se hace una descripción de las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de los productos obtenidos.

Los grupos carboxi, amino, hidroxilicos y el grupo tiol en polímeros pueden ser cuantificados por diversas técnicas[19,20], entre ellas se encuentran las siguientes formas:

a) Valoración química: Aquí se mide la función activa directamente. Un ejemplo de esta reacción sería la valoración del grupo -COOH con una base como KOH esta sería una reacción ácido-base.

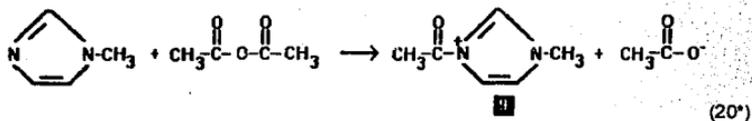


b) Reacción química.- Si un grupo funcional no puede ser cuantificado directamente se transforma a otro grupo que pueda cuantificarse.

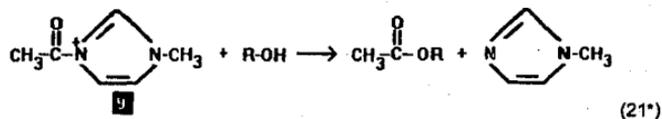
Hay reacciones en las que el grupo que quiere cuantificarse no se transforma en una especie activa que pueda valorarse, por lo que en estas reacciones se cuantifica algún producto de la reacción. Ejemplo de esta cuantificación es la reacción de acetilación en la que se produce ácido acético y que permite cuantificar grupos -OH.

Diversos métodos químicos son empleados para la determinación del grupo -OH en una muestra[21-24]. En este trabajo se emplea una reacción de acetilación[24]. La reacción

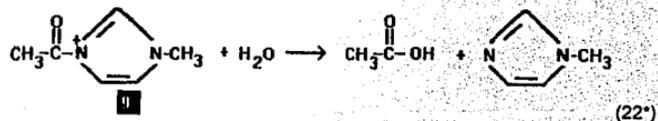
involucra la formación de un intermediario 9 formado a partir de anhídrido acético y N-metilimidazol (20\*) el intermediario se prepara en un exceso.



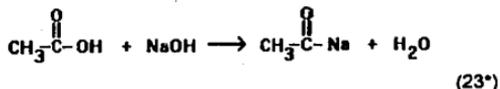
El intermediario 9 reacciona con el grupo -OH(alcohol), formándose un éster y regenerándose el N-metilimidazol:



Se agrega agua y el resto de intermediario 9 que no reaccionó con el grupo -OH reacciona con el agua(22\*).



Como se puede ver se obtiene ácido acético tanto de las reacciones 20\* y 22\*, el cual se valora con NaOH 0.5 M.



Para saber la cantidad de R-OH que reaccionó se hace un blanco de la reacción de acetilación; en la que se forma la misma cantidad de intermediario pero ahora éste reacciona solo con agua, con lo cual solo se llevan acabo las reacciones 20\* y 22\*; formandose ácido acético que se valora con el NaOH 0.5 M (23\*).

Este método químico de acetilación es empleado debido a que el tiempo de reacción es muy corto.

Entre las técnicas analíticas usadas en la caracterización de los productos de las síntesis están:

Cromatografía de permeación de gel(GPC) .- Por medio de está técnica obtenemos el peso molecular promedio de un polímero ; así como la distribución del peso molecular. Este tipo de cromatografía esta basada en la separación de moléculas de acuerdo a su tamaño. Para ello se usa una columna empaquetada con un material poroso, la muestra es llevada por el solvente hacia la columna.

La detección del polímero en las fracciones se hace por medio de detectores como el de índice de refracción que mide la diferencia del índice de refracción entre la solución y el solvente puro. Además se pueden usar detectores de espectrofotometría de Ultravioleta ó de Infrarrojo. En la separación se obtiene una curva llamada cromatograma y con la ayuda de un cromatograma de una muestra estándar de la cual se conoce su peso molecular se obtiene el peso molecular promedio de la muestra[26].

Cromatografía en capa fina .- Puede ser usado como método de separación, purificación o de identificación. El principio de este tipo de cromatografía puede ser el de adsorción ó el de reparto, el cual depende del soporte utilizado. La separación ocurre sobre una capa delgada de adsorbente que está adherida sobre placas de un material inerte. Los adsorbentes más comunes son: gel de sílice, alúmina ó celulosa[27].

Cromatografía en columna.- Es un proceso de separación donde la mezcla fluye hacia abajo de una columna rellena de adsorbente. La separación producida por la columna con un adsorbente tal como el gel de sílice, es con frecuencia comparable con la obtenida en capa fina. Las separaciones pueden realizarse por reparto, adsorción ó intercambio iónico. Puede usarse cualquier medio adsorbente, siendo los más generales la celulosa, gel de sílice, celita, alúmina entre otros.

Calorimetría diferencial de barrido(DSC).- Es un método que detecta los cambios físicos y químicos que son acompañados por ganancia o pérdida de calor en un material. Esta técnica puede ser usada en la caracterización de compuestos orgánicos, polímeros, materiales biológicos e inorgánicos.

Los materiales poliméricos son caracterizados por dos tipos de transición: la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La  $T_m$  es la temperatura de fusión de la parte cristalina dominante de un polímero y la  $T_g$  es la temperatura en que el dominio amorfo de un polímero toma las propiedades características del estado vítreo[28].

La técnica se basa en que una muestra del polímero (0.5 - 10 mg) y una referencia inerte son calentadas en una atmósfera de nitrógeno. La muestra y el referencia son provistas de un calentamiento individual, y la energía es suministrada para mantener a la muestra y la referencia a temperaturas constantes. Cuando la muestra experimenta una transición térmica, la energía se ajusta para mantener las temperaturas, la diferencia en el poder eléctrico entre la muestra y la referencia ( $\Delta DQ/dt$ ) es graficada en el eje de las ordenadas contra la temperatura en el eje de las abscisas, tales gráficas son llamados termogramas.

Espectrofotometría de absorción Infrarroja.- Esta técnica permite la identificación de grupos funcionales en forma muy rápida. Dicha espectrofotometría se basa en los

cambios vibracionales de estiramiento y flexión que ocurren cuando una molécula absorbe energía electromagnética. Con las bases de esta espectrofotometría, los grupos funcionales absorben diferente energía y por tanto diferente longitud de onda, debido a la estructura atómica de cada uno de ellos.

Todos los estiramientos y flexiones son registrados en una hoja llamada espectro, este contiene lo que son llamadas bandas que son las flexiones o estiramientos que presenta la molécula al hacer incidir un haz de luz con un rango de longitud de onda entre  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  a  $400\ \text{cm}^{-1}$  que es la región usada mas frecuentemente para compuestos orgánicos[29,30].

Con esta última parte de técnicas analíticas se termina la parte teórica de este trabajo. A continuación se describe la parte experimental.

### III.-METODOS

#### III.1. Descripción de las reacciones y condiciones de reacción.

Las reacciones de *n*-BuLi con las benzofenonas se llevaron a cabo en el reactor de polimerización aniónica ó en un matraz bola de 1 litro de capacidad.

El solvente que se empleo fue ciclohexano (previamente secado) al cual se le agrego la cetona\* y se dejó en agitación hasta que se disolviera, enseguida se agrego el *n*-BuLi de concentración conocida [31] y se dejó reaccionar. Las condiciones para cada reacción se muestran en la tabla 1.

TABLA 1.- Condiciones de reacción .

Cetona*	Temperatura (° C)	Tiempo de reacción (minutos)	Cetona* (mmol)	<i>n</i> -BuLi (mmol)
Benz.	50	90	10.8	11.0
NDB	70	20	25.0	23.3
DEAB	70	20	23.6	23.3

Donde:

Benz. = Benzofenona de 98 % de pureza.

NDB = 4-(N,N-Dimetilamino)benzofenona de 98 % de pureza.

DEAB = 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona de 98 % de pureza.

Durante la reacción se observaron los siguientes cambios de coloración:

Con la Benzofenona : Incoloro-anaranjado-rojo intenso.

Con la 4-(N,N-Dimetilamino)benzofenona : amarillo-verde amarillo-rojo.

Con la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona : verde-rojo-rojo menos intenso.

A cada disolución se paso a un recipiente que contenía HCl 0.2 M para desactivar ,formándose dos fases. En los tres casos al entrar en contacto la solución de reacción con el HCl la coloración de las soluciones cambiaron a amarillo. Las dos fases obtenidas se separaron en un embudo de separación. La fase orgánica de las tres reacciones se concentró por medio de una destilación a vacío , destilando el ciclohexano a una temperatura de 50° C.

A las tres soluciones concentradas se les hizo cromatografía en capa fina, utilizando los sistemas que se muestran en la tabla 2.

**TABLA 2.- Sistemas utilizados en Cromatografía de Capa fina.**

Solución	Fase estacionaria	Fase móvil	Revelador
<i>n</i> -BuLi-Benz.	SiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -hexano/AcOET	lodo
<i>n</i> -BuLi-NDB	SiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -hexano/AcOET	lodo y lampara de UV
<i>n</i> -BuLi-DEAB	SiO <sub>2</sub>	<i>n</i> -hexano/AcOET	lodo y lampara de UV

Los disolventes empleados fueron grado HPLC y las placas de gel de sílice 60 de Merck.

A una parte de la solución concentrada se separo por medio de Cromatografía en columna. Para cada separación se utilizaron las condiciones que se muestran en la siguiente tabla.

**TABLA 3.- Sistemas utilizados en Cromatografía en columna.**

Sistema	fase Estacionaria	fase móvil
<i>n</i> -BuLi-Benz.	SiO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub> , Me <sub>2</sub> CO/CHCl <sub>3</sub> (5:5) y Me <sub>2</sub> CO
<i>n</i> -BuLi-NDB	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i> -hexano AcOET/ <i>n</i> -hexano (2:5)
<i>n</i> -BuLi-DEAB	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>n</i> -hexano, CHCl <sub>3</sub> / <i>n</i> -hexano(5:5) CHCl <sub>3</sub> , Me <sub>2</sub> CO/CHCl <sub>3</sub> (5:5), Me <sub>2</sub> CO, EtOH/Me <sub>2</sub> CO(5:5) y EtOH.

Los disolventes empleados fueron grado analítico ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de Merck.

A las fracciones obtenidas de cada prueba se les hizo una Cromatografía en placa fina para juntar las fracciones que presentaban un mismo Rf y después quitarle la mayor cantidad de disolvente por medio de una destilación.

### **III.2. Caracterización de los productos de reacción.**

Algunas de las fracciones ya concentradas fueron analizadas en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 1430.

Para trazar el espectro de IR de las fracciones se utilizó una celda de NaCl al cual se le aplico la muestra obteniéndose un film, calentándose un poco en una charola de aluminio para evaporar el disolvente. Utilizando este mismo procedimiento se analizaron las mezclas de reacción correspondientes. Además a las materias primas que son: la benzofenona, la 4-(N,N-dimetilamino) benzofenona y a la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino) benzofenona se les sacó su espectro de Infrarojo, ocupando para ello la técnica de la pastilla, usando KBr como soporte.

#### **Rendimiento.**

Se determinó el rendimiento de las reacciones en términos del contenido de grupos hidroxilo.

Algunas fracciones obtenidas en la separación por columna se analizaron por medio de una reacción de acetilación de los grupos -OH. Para ello en un matraz erlenmeyer se disolvió una cantidad determinada X de muestra en N,N'-dimetilformamida, ha esta solución se le agrego 1 ml de N-metilimidazol y 1 ml de una solución de anhídrido acético

en N,N'-dimetilformamida. Se mezcló bien, se tapó y se puso en un baño de agua a 45° C por espacio de 1 hora. Después de este tiempo se sacó del baño y se añadieron 5ml de agua destilada y se dejó enfriar a temperatura ambiente, después se añadieron 5 ml de etanol. Esta solución se valoró con NaOH 0.5 M y como indicador se utilizó timoftaleína. Algunas titulaciones se siguieron potenciometricamente. Se llevó acabo la determinación de un blanco en el cual la muestra fue reemplazada por 1 ml de N,N'-dimetilformamida.

#### Cálculos.

Para saber la cantidad de alcohol que se tiene en la muestra se hace una resta:

$$A - B = C$$

Donde :

A: mmoles de ácido acético valoradas en el blanco.

B: mmoles de ácido acético valoradas en la muestra.

C: mmoles de ácido acético que reaccionaron con el alcohol, por lo que las mmoles de C son las mmoles de alcohol que tenemos en la muestra.

Para obtener el rendimiento de las reacciones del *n*-BuLi :

$$X \text{-----} 100\%$$

$$C \text{-----} Y$$

Donde:

X: son las mmoles de la muestra.

C: mmoles de alcohol en la muestra.

Y: % de mmoles de alcohol en la muestra y por lo tanto el rendimiento de las reacciones del *n*-BuLi.

La validación de la reacción de acetilación se hizo con el alcohol *t*-amílico, usando las mismas condiciones. Esta reacción se llevo acabo a diferentes tiempos de reacción. Conforme se aumento el tiempo de reacción la coloración de la solución se torno mas oscura(rojo intenso) por lo que la última valoración se siguió potenciométricamente.

**TABLA 4.- Características de los reactivos utilizados en la reacción de acetilación.**

Reactivo	Pureza	Marca
Anhídrido acético para síntesis	98 %	Merck
N,N'-dimetilformamida	grado analítico	Merck
N-metilimidazol	99 %	Jenssen
Alcohol <i>t</i> -amílico	> 99%	Merck
Alcohol etílico	grado analítico	Merck

Para las titulaciones potenciométricas se utilizó un potenciómetro Cole parmer digital.

### III.3. Síntesis de polibutadienos funcionalizados.

La síntesis de los polibutadienos se llevó acabo en el reactor de polimerización aniónica, los cuales se sintetizaron de la siguiente manera :

- Polimerización del Butadieno utilizando *n*-BuLi 2.06 M como iniciador.
- La mitad de esta solución polimérica se funcionalizó con benzofenona.
- Se dejó reaccionar
- Esta solución se paso a un frasco que contenía HCl 0.2 M.

Las condiciones de reacción para los polibutadienos se muestran en la tabla 5.

**TABLA 5.- Condiciones de reacción de la polimerización aniónica de butadieno.**

Clave	Tiempo de fun. (minutos)	Benzofenona (mmol)	<i>n</i> -BuLi (mmol)	Temperatura (° C)
F 5	90	6.08	12.4	60
F 10	30	12.15	12.4	60
F 25	30	6.08	6.2	60
F 75	45	2.01	2.0	60
F 100	45	1.70	1.70	60

Donde:

Fun. = Funcionalización.

Se sintetizó un polibutadieno de peso 10 000 el cual se funcionalizó con benzofenona en diferentes proporciones. Las condiciones de reacción son las siguientes:

**TABLA 6.- Condiciones de reacción en la funcionalización de un polibutadieno.**

Clave	Grado de fun. (%)	Tiempo de fun. (minutos)	Temperatura (° C)	Benzofenona (mmol)
F 20	20	35	60	3.73
F 40	40	40	60	5.3
F 80	80	40	60	5.5
F 120	120	30	60	1.6

En todas las síntesis de los polibutadienos se guardó una cantidad del polibutadieno sin funcionalizar para hacerle la misma caracterización que al polibutadieno funcionalizado y así poder comparar los resultados de ambos.

A las soluciones de polibutadienos se les evaporó la mayor cantidad de ciclohexano posible utilizando para ello un coagulador, que es un sistema de destilación en atmósfera de Nitrógeno.

A una parte de las soluciones poliméricas que se les evaporó el disolvente, se les hizo una extracción usando metanol ;esta se repitió al menos dos veces. La extracción permitió separar la posible benzofenona (que no reaccionó) del polímero, así como al

polímero del ciclohexano. Los polibutadienos ya "libres" del funcionalizador y del solvente se analizaron.

### **III.6. Caracterización de los polímeros funcionalizados.**

El análisis de los polímeros se inició con Cromatografía de Permeación de Gel(GPC), obteniendo por ella el peso molecular promedio. Se hicieron disoluciones del polímero al 10 % utilizando como disolvente Tetrahidrofurano(THF).

Un polibutadieno y su respectivo polibutadieno funcionalizado fueron analizados por Espectrofotometría de absorción Infrarroja utilizando un equipo FTIR Nicolet 1430. Para obtener el espectro, el polibutadieno se aplicó a una celda de NaCl formando un film.

Un par de polibutadienos se analizaron por Calorimetría diferencial de barrido(DSC) determinando su Tg. Usando un calorímetro Du pont 2000.

#### IV.-PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS.

##### IV.1. Reactividad de las benzofenonas frente al *n*-BuLi.

La cromatografía en placa fina nos muestra que las mezclas de reacción presentaban diferentes  $R_f$  con respecto al de la materia prima, por lo que se procedió a hacer la separación de las mezclas de reacción por cromatografía en columna, por la cual obtuvimos las siguientes fracciones.

SOLUCIÓN	FRACCIONES
<i>n</i> -BuLi-Benz.	B-2 Y B-10
<i>n</i> -BuLi-NDB	NDB-1, NDB-2 Y NDB-3
<i>n</i> -BuLi-DEAB	A1, A2, A3 Y A5

Benz. :Benzofenona.

NDB: 4-(N,N-Dimetilimino)benzofenona

DEAB : 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona

Para la reacción de *n*-BuLi-benzofenona se obtuvieron los espectros de infrarrojo de la materia prima (benzofenona) y de dos fracciones( B-2 y B-10) además estos espectros se presentan en las Figuras IV:1., IV.2 y IV.3., mostrados en las siguientes paginas.

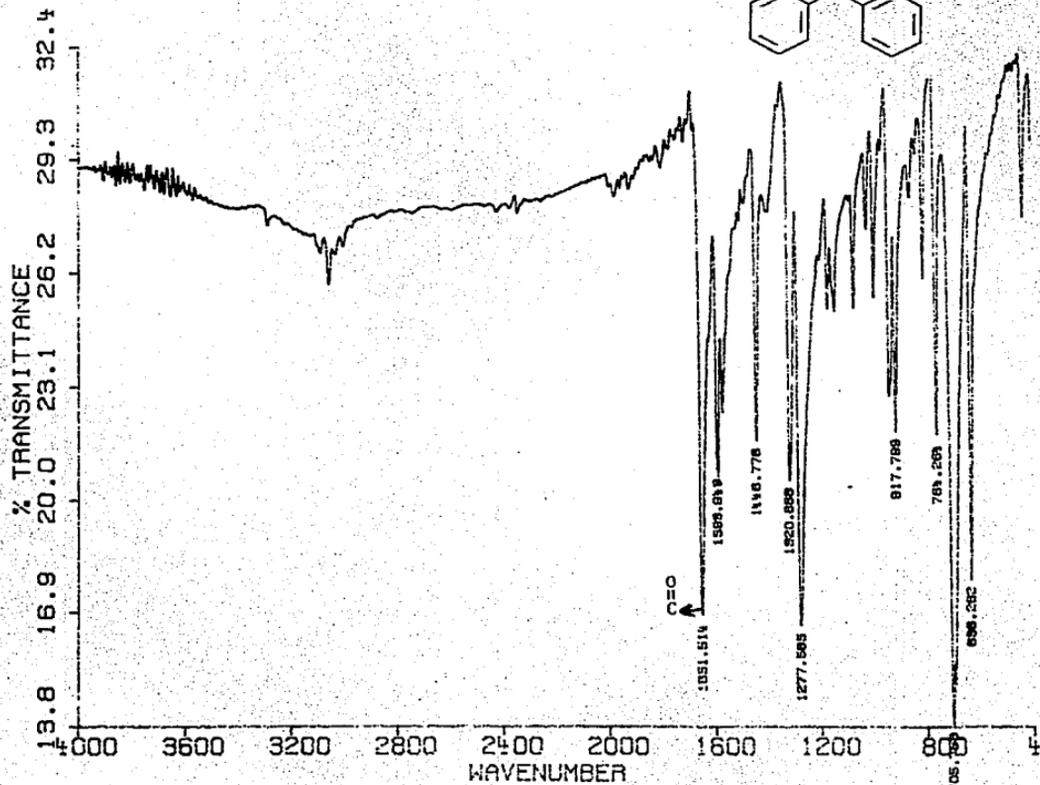


Figura IV.2. Espectro de Infrarrojo de la fracción B-2

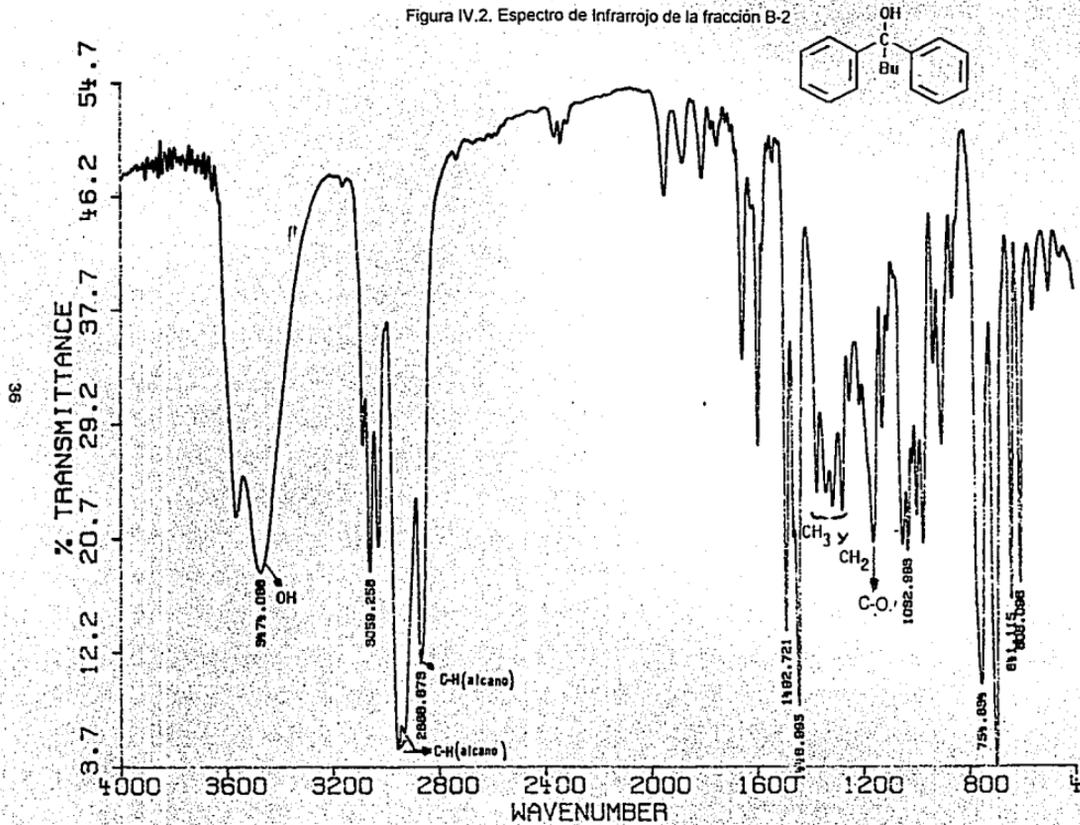
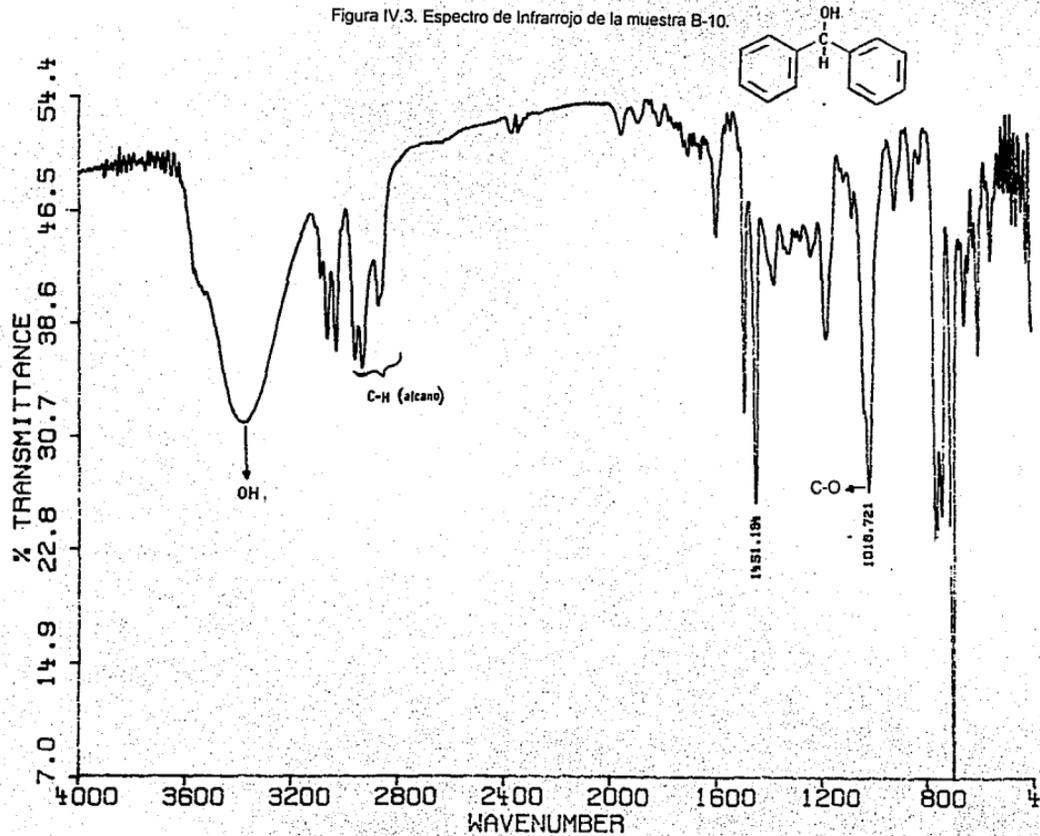


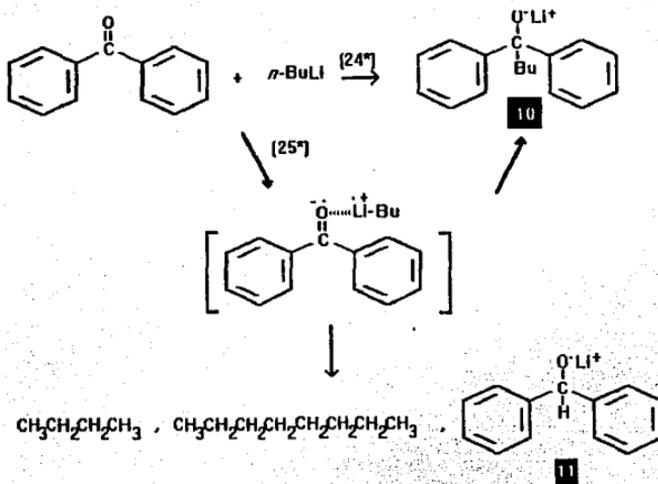
Figura IV.3. Espectro de Infrarrojo de la muestra B-10.



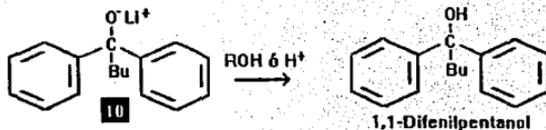
Como se puede notar hay diferencias en los espectros de infrarrojo, lo que indica que las muestras analizadas son diferentes probablemente porque hubo reacción de la benzofenona y el *n*-BuLi. Al analizar las bandas de cada infrarrojo inferimos que el producto de la reacción que nosotros esperábamos es la fracción B-2, ya que presenta la banda de un alcohol en  $3474\text{ cm}^{-1}$ , presenta bandas por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen a  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , una más en  $1100\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al enlace C-O y por último cuatro bandas por debajo de  $1400\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , por lo que propongo que el espectro de B-2 corresponde al:

#### 1,1-Difenilpentanol

Al observar y analizar las bandas de la fracción B-10 se notan diferencias con respecto a las de B-2 y a la benzofenona. Las bandas que se identifican es una en  $3300\text{ cm}^{-1}$  característica de un alcohol, otras por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que es C-H tetraédrico y otra alrededor de  $1016\text{ cm}^{-1}$  del enlace C-O. Por lo que la fracción B-10 tiene un producto diferente a B-2. Para identificar este producto analizamos la reacción de la benzofenona y el *n*-BuLi (24\*), que como se explicó anteriormente esta cetona tiene dos posibles vías para reaccionar frente al *n*-BuLi y son: por la adición del grupo butilo al grupo carbonilo(24\*) ó por transferencia de electrón(25\*), por esta último camino se forma un intermediario que al combinarse nos da el producto principal de la reacción (10);al no combinarse el intermediario se producen tres productos: *n*-butano, *n*-octano y un tercer producto.

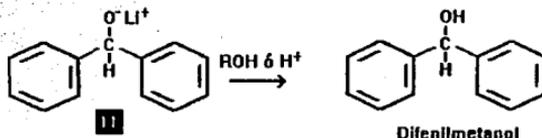


Al agregar el ácido al sistema de reacción, el producto 10 nos da su respectivo alcohol.



Como se mencionó anteriormente el 1,1-difenilpentanol es el producto correspondiente a la fracción B-2.

El producto 11 al agregar el ácido al sistema también produce su respectivo alcohol.



Con el análisis de la reacción de la benzofenona y el *n*-BuLi y los datos de infrarrojo de la fracción B-10, se concluye que el producto B-10 pudiera ser el difenilmetanol conocido como benzidrol.

Por lo que respecta a la reacción entre *n*-BuLi y la 4-(*N,N*-dimetilamino) benzofenona los espectros de infrarrojo tanto de la materia prima y los productos son: NDBN, NDBS, NDB-1, NDB-2 y NDB-3, que se presentan en las Figuras: IV.4, IV.5, IV.6, IV.7 y IV.8 respectivamente, mismos que se muestran en las paginas siguientes.

Materia prima : NDBN = 4-(*N,N*-Dimetilamino)benzofenona

Mezcla de reacción: NDBS

Fracciones : NDB-1, NDB-2 y NDB-3.

En dichos espectros se puede observar lo siguiente :

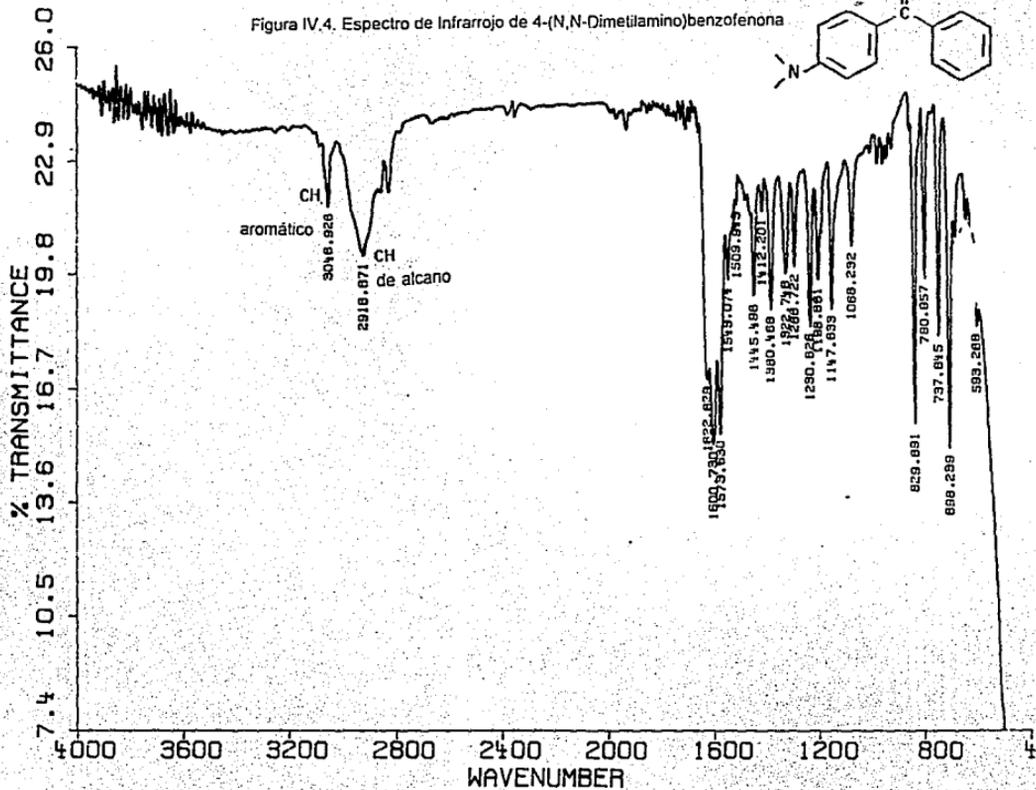


Figura IV.5. Espectro de Infrarrojo de la mezcla de reacción entre el *n*-BuLi

y la 4-(*N,N*-dimetilamino)benzofenona.

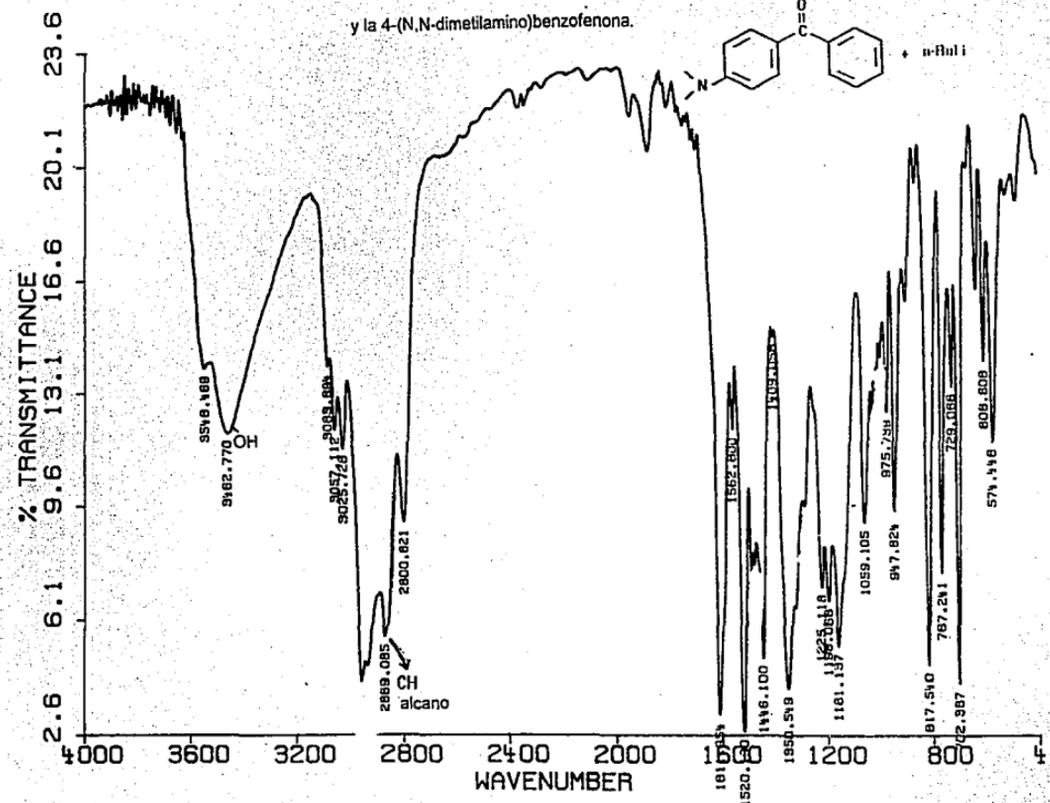
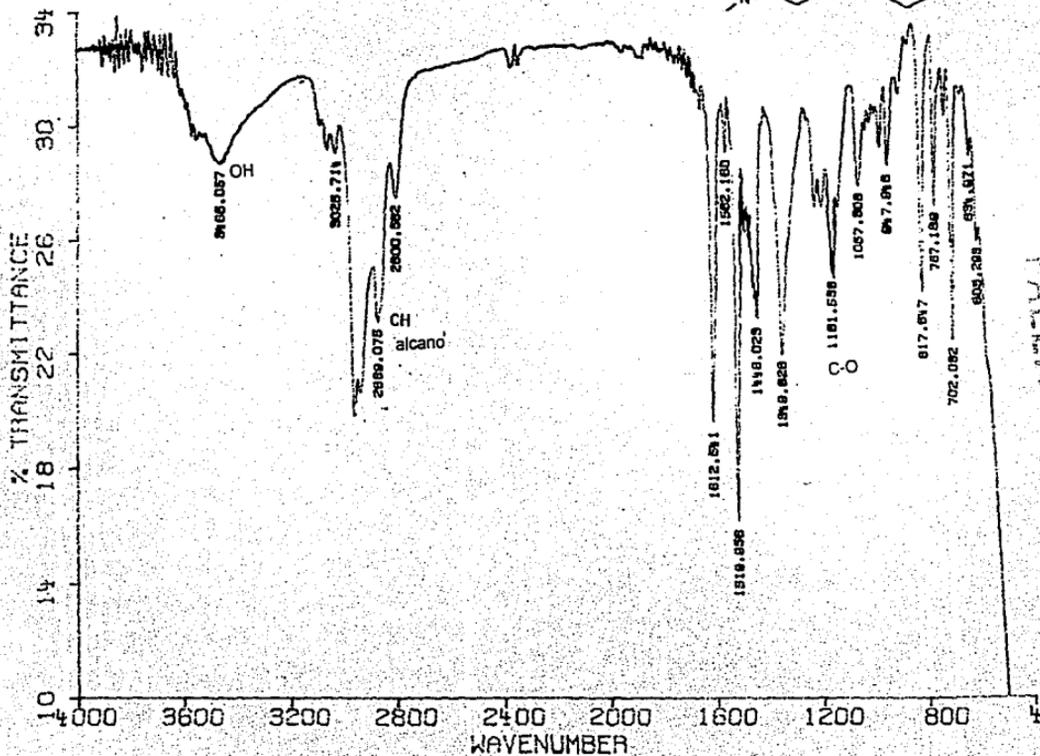
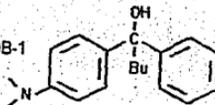
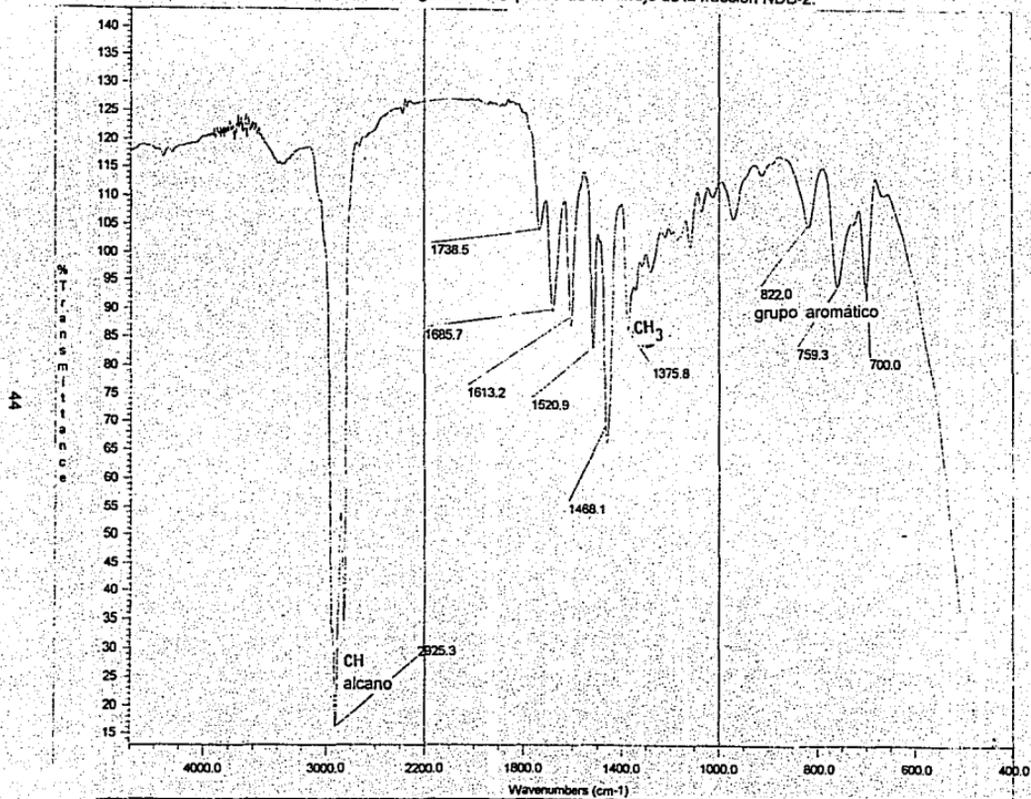


Figura IV.6. Espectro de Infrarrojo de la fracción NDB-1



FALLA DE ORIGEN

Figura IV.7. Espectro de Infrarrojo de la fracción NDB-2.



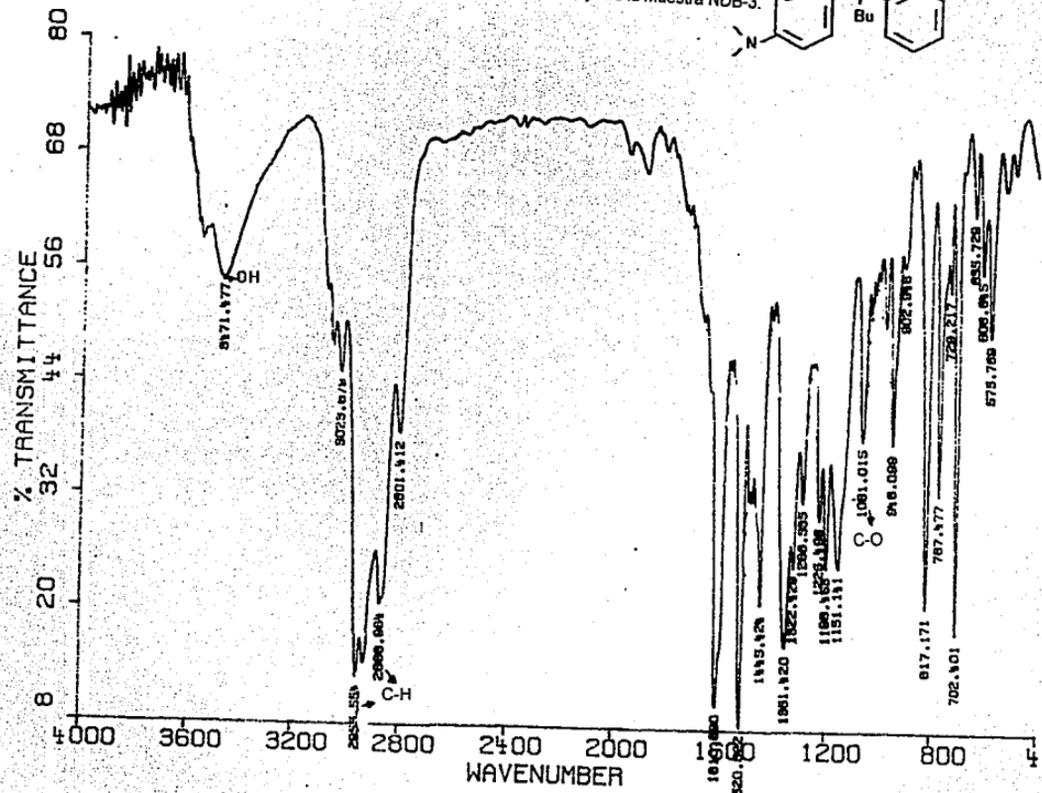
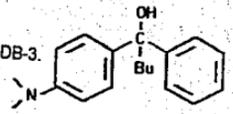


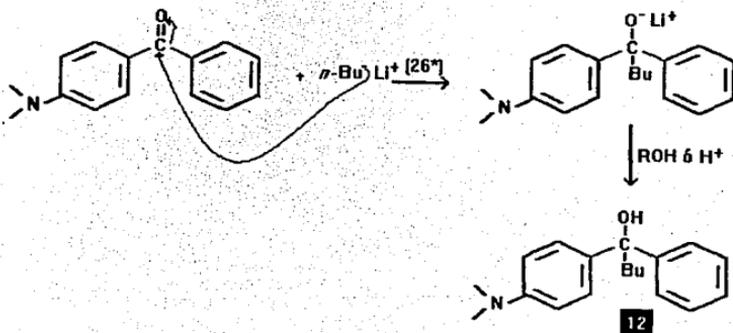
Figura IV.8. Espectro de Infrarrojo de la muestra NDB-3.



FALLA DE ORIGEN

Con la banda de  $3462\text{ cm}^{-1}$  característica de un alcohol del espectro de NDBS(Fig IV.5) podemos decir que la 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona si reaccionó con el *n*-BuLi, como se puede observar la banda mencionada no la presenta el IR de NDBN (Fig. IV.4). Al analizar los espectros de NDB-1 y NDB-3 obtenemos que presentan las mismas bandas y al comparar estos dos IR con el de la mezcla de reacción (NDBS) se observa que presentan las mismas bandas por lo que en estas tres muestras se encuentra nuestro producto principal de la reacción, las bandas que nos confirman la presencia de este son: la de  $3460\text{ cm}^{-1}$  para un alcohol, las bandas por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  nos indican la presencia de  $\text{CH}_3$  que aunque aparecen en el IR de NDBN se intensifican en NDBS; NDB-1 y NDB-3 indicando la adición del grupo butilo, otra banda es la de  $1162\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace C-O.

Con el análisis de estos IR y el mecanismo de reacción de la 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona y el *n*-BuLi(26\*), proponemos que el producto NDB-1, NDB-3 y NDBS es la especie 12 cuyo nombre es: 1-(*p*-N,N-Dimetilaminofenil)-1-fenilpentanol.



Al analizar el IR de NDB-2 observamos que no se parece a los espectros analizados anteriormente; es decir que no presenta banda de un alcohol, presenta bandas grandes por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de C-H de alcano, la de  $1375\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CH}_3$ , la de  $1468\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{CH}_2$ , las de  $822$ ,  $759$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  que indican la presencia de grupo aromático y la de  $1685\text{ cm}^{-1}$  que probablemente indica la presencia del enlace C=N con estos datos parece que no se trata un producto de la reacción, probablemente se trata del producto de la deshidratación del 1-(*p*-N,N-dimetilaminofenil)-1-fenilpentanol. Esta deshidratación se da si hay condiciones ácidas en el medio(17\*); otra posibilidad es que está banda sea residuo de algún grupo carbonilo.

Para la reacción de la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona con el *n*-BuLi se obtuvieron los siguientes espectros de infrarrojo: DEABN (Fig:IV.9), DEABS (Fig.IV.10), A-1 (Fig:IV.11) y A-15 (Fig:IV.12), (mostrados en las paginas: 48, 49, 50 y 51).

Mezcla de reacción : DEABS

Materia prima : DEABN = 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona

Fracciones : A1 y A15

Figura IV.9. Espectro de Infrarrojo de la 4,4'-Bis(N,N-diétilamino)benzofenona.

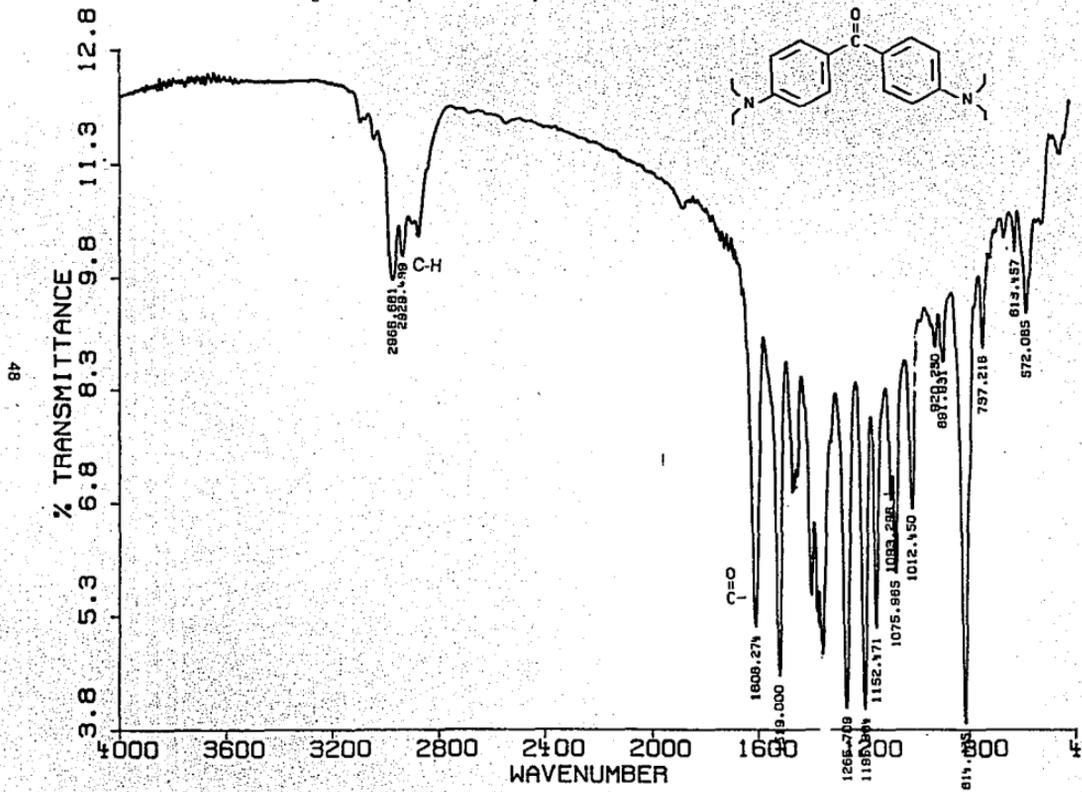


Figura IV.10. Espectro de Infrarrojo de la mezcla de reacción entre el *n*-BuLi

y 4,4'-Bis(N,N-di(1ilamino)benzofenona

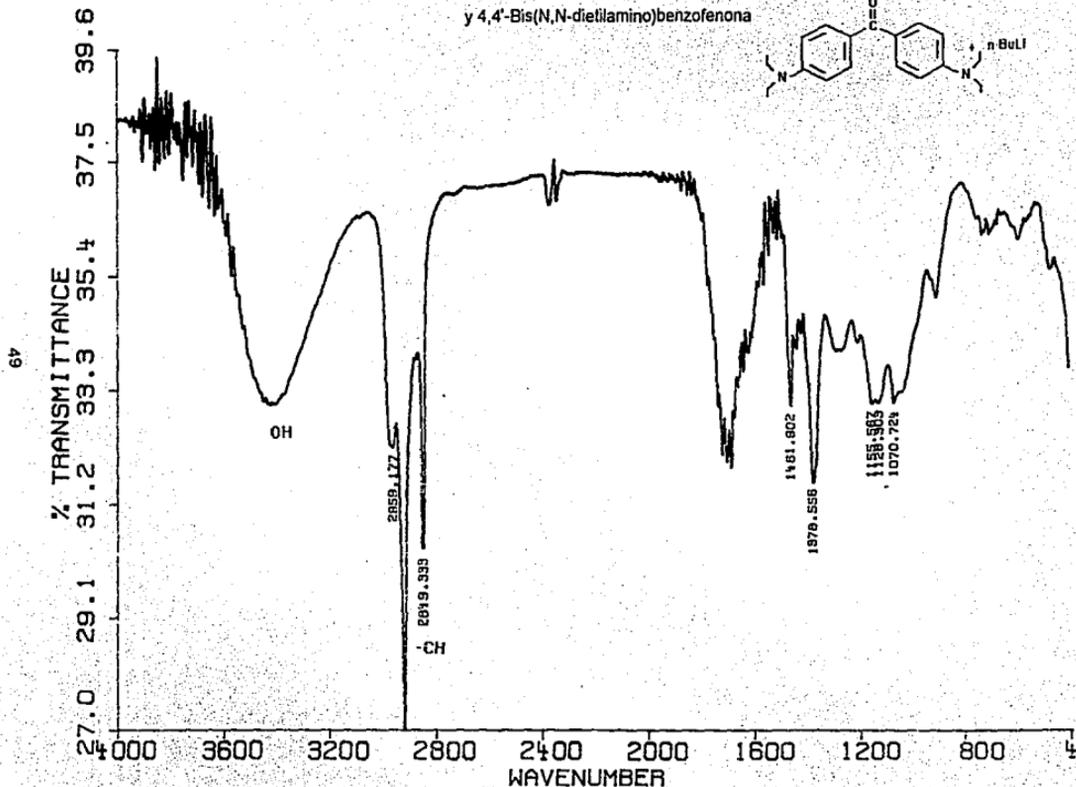
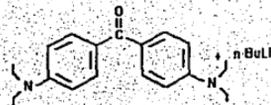


Figura IV.11. Espectro de Infrarrojo de la muestra A-1

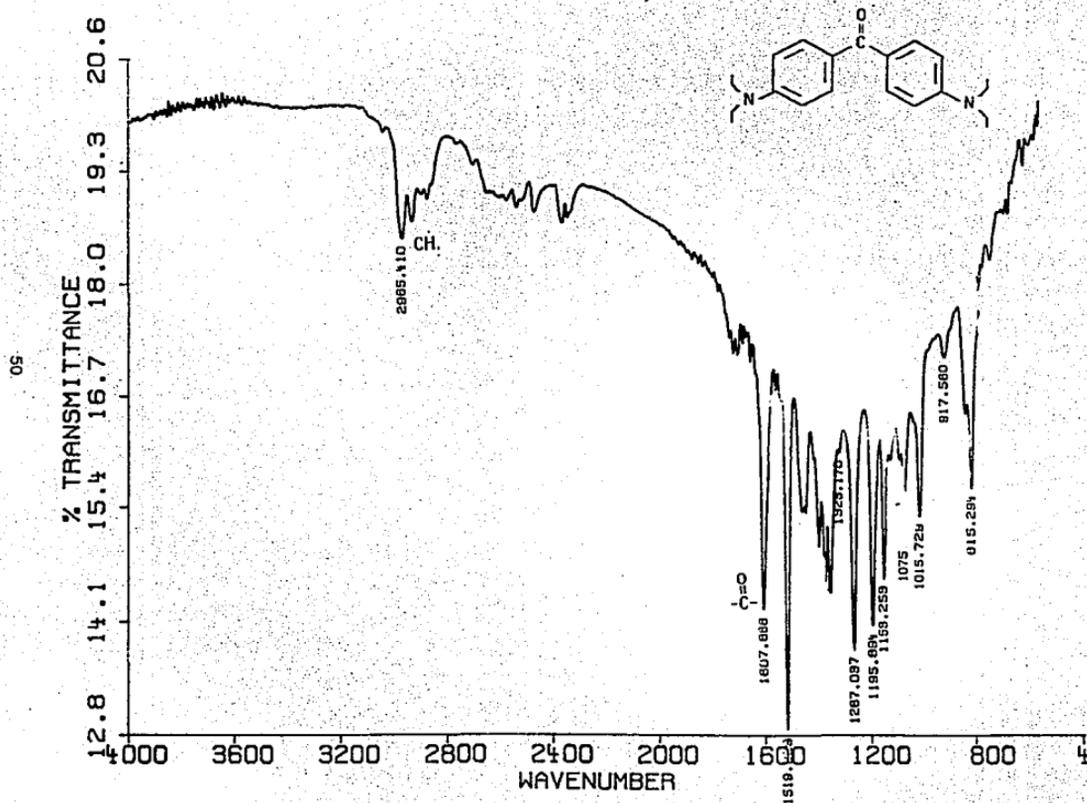
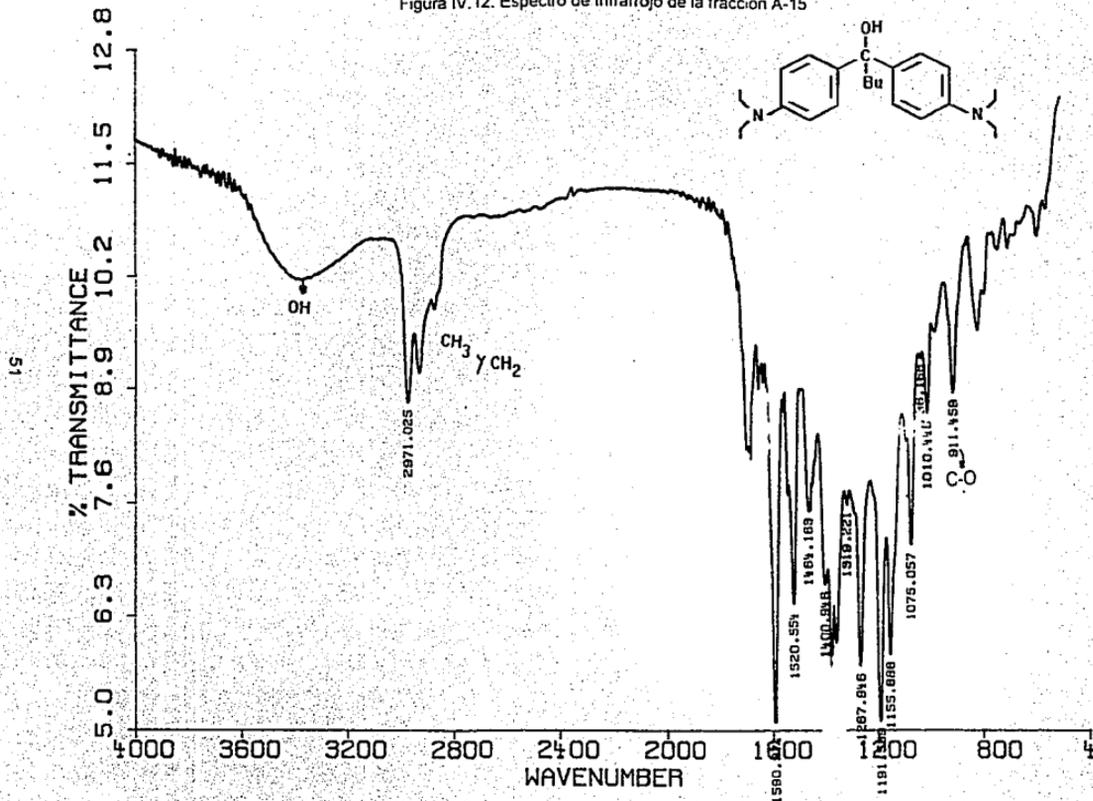


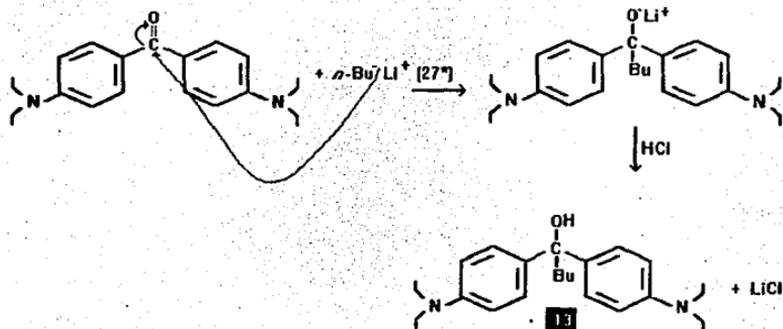
Figura IV.12. Espectro de Infrarrojo de la fracción A-15



Al comparar los IR de DEABN y el de la mezcla de reacción (DEABS) se observa que en este último presenta una banda en  $3468\text{ cm}^{-1}$  característica de un alcohol, las bandas por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  nos indican la presencia de enlace C-H tetraédrico, comparando estas con las del IR de DEABN, la banda de  $3468\text{ cm}^{-1}$  no la presenta, las bandas por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  si las presenta pero en menor intensidad, lo que indica que DEABN si reacciono con el *n*-BuLi y el producto de la reacción que esperábamos se encuentra en la mezcla(DEABS): Al analizar las bandas de A1 vemos que la banda característica de alcohol no la presenta, las bandas de enlace C-H las presenta pero no en la intensidad esperada y al comparar todas las bandas de este espectro con las bandas de DEABN concluimos que A1 es:

4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.

El IR de A-15 nos señala la banda de alcohol aproximadamente en  $3400\text{ cm}^{-1}$ , las bandas por debajo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  de C-H, no presenta la banda de  $1606\text{ cm}^{-1}$  del grupo carbonilo, presenta tres bandas en  $1400$ ,  $1377$  y  $1356\text{ cm}^{-1}$  de enlace  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , y otra en  $1377\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{CH}_3$ . Si analizamos el mecanismo de reacción entre el *n*-BuLi y la 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona(27\*), podemos decir que A-15 es la especie 13 que recibe el nombre de : 1,1'-Bis(*p*-N,N-dietilaminofenil)-1-pentanol.



#### Rendimiento.

Aplicando el procedimiento analítico y los cálculos descritos en las páginas 29 y 30., se determinó el rendimiento de las reacciones entre 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona y  $n\text{-BuLi}$  y la 4,4-Bis-(N,N-dietilamino)benzofenona, en términos del contenido de grupos -OH. En la tabla 7 se muestra que, bajo las condiciones de reacción experimentadas, en ambos casos se alcanzaron rendimientos mayores al 80 %.

TABLA7.- Rendimiento de las reacciones entre  $n\text{-BuLi}$  - NDB y  $n\text{-BuLi}$ .-DEAB.

Fracción	Rendimiento
NDB-1	82.9
A-15	82.5

Estos resultados confirman las observaciones de infrarrojo, en el sentido de que la reactividad de *n*-BuLi frente a las benzofenonas investigadas es alta y se produce el alcohol correspondiente.

Para dar validez a estos resultados se hizo la acetilación de un alcohol terciario, para ello utilizamos el alcohol *t*-amílico y los datos obtenidos de la acetilación son:

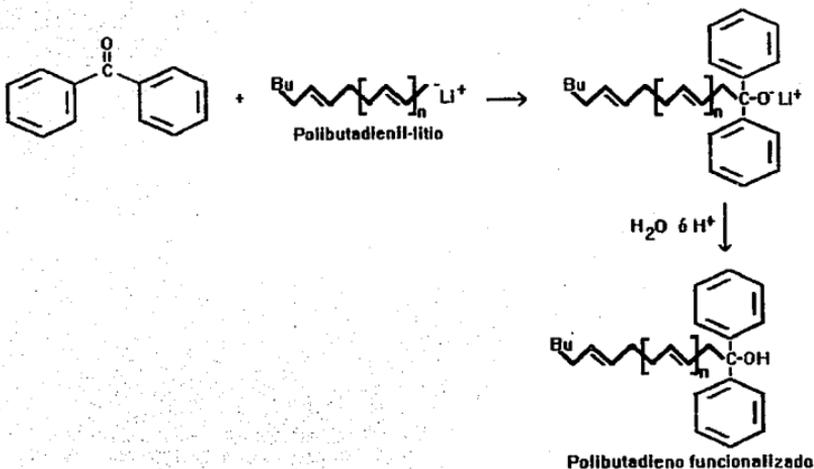
**TABLA 8.- Acetilación de un alcohol terciario.**

Tiempo (minutos)	acetilación (%)
30	26.0
60	57.4
120	82.3
180	87.8

Estos resultados nos indican que la acetilación de un alcohol terciario es muy lenta.

#### **IV.2. Polímeros funcionalizados.**

A continuación se presentan los resultados de la síntesis de polímeros funcionalizados, los cuales fueron obtenidos haciendo reaccionar el polímero vivo (anión) y benzofenona. Dado que la reactividad del polímero vivo es semejante a la del *n*-BuLi, es de esperar que el producto es una cadena polimérica con un grupo hidroxilo al final de la cadena como se muestra en la reacción siguiente.



En la caracterización de los polibutadienos los resultados de GPC se muestran en la tabla 9.

TABLA 9.- Pesos moleculares de los polibutadienos sintetizados.

Muestra	Mn (g/mol)
F 5	7 537
F 10	9 126
F 25	25 586
F 75	68 781
F 80	10 380
F 120	10 332

Con estos resultados nos indican el peso molecular promedio de los polibutadienos funcionalizados investigados.

Los polibutadienos que se analizaron por IR son SF5 y F5 cuyos espectros son las Figuras IV: 13 y IV.14 respectivamente.(mostrados en las siguientes paginas).

Caracterizando las bandas de ambos espectros podríamos decir que la funcionalización del polibutadieno no se hubiera llevado a cabo; ya que ambos presentan las mismas bandas: las que se encuentran por debajo de  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$  para enlace C-H tetraédrico, arriba de  $3\ 000\text{ cm}^{-1}$  para C-H (alqueno), la de aproximadamente en  $1600\text{ cm}^{-1}$  de enlace C-C (alqueno), otra en  $1436\text{ cm}^{-1}$  para CH (alcano), una en  $965\text{ cm}^{-1}$  de C-H (alqueno) y por último una en  $727\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a C-H de alcano. Una explicación a este resultado es que el equipo al hacer el barrido de la muestra no detecta al grupo funcional que es muy pequeño comparado con la cadena polimérica y por ello no se muestran las bandas del grupo funcional.

Figura IV.13. Espectro de Infrarrojo del polibutadieno SF 5.

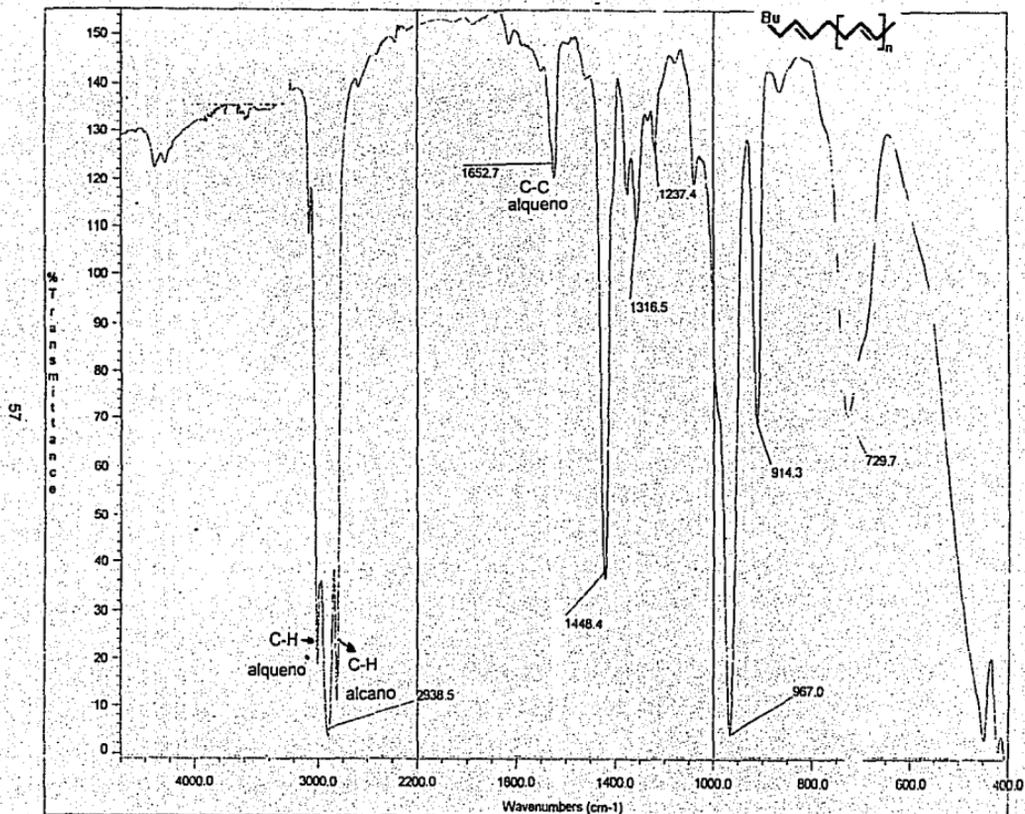
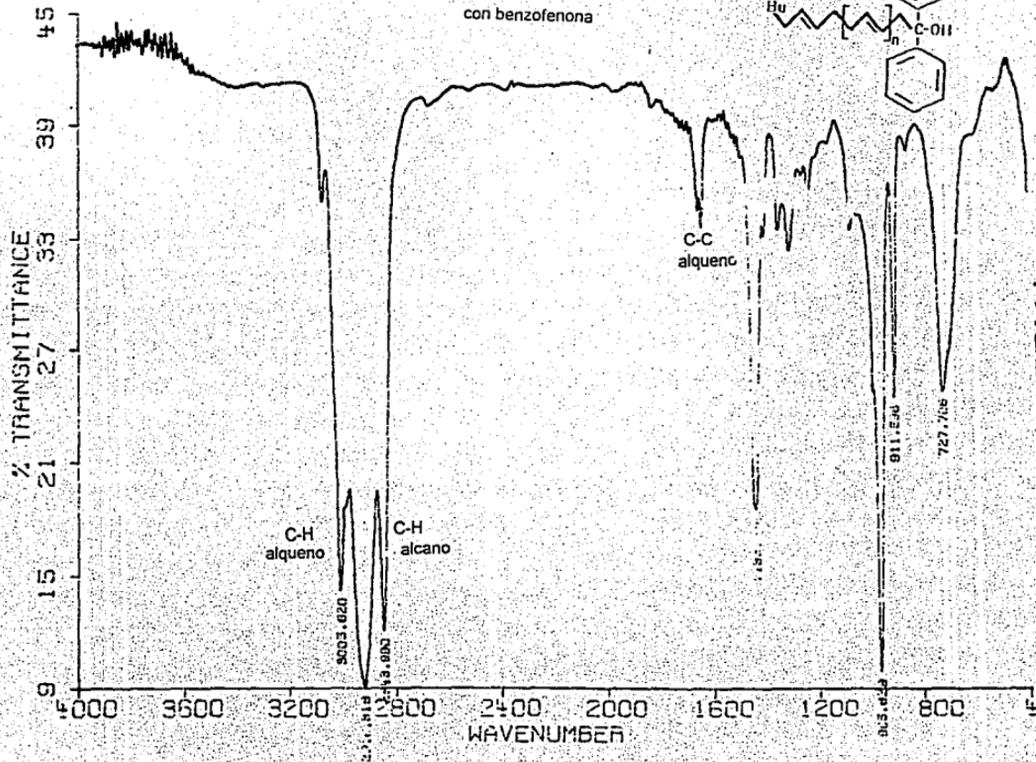
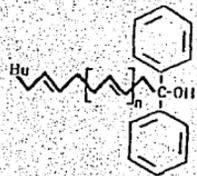


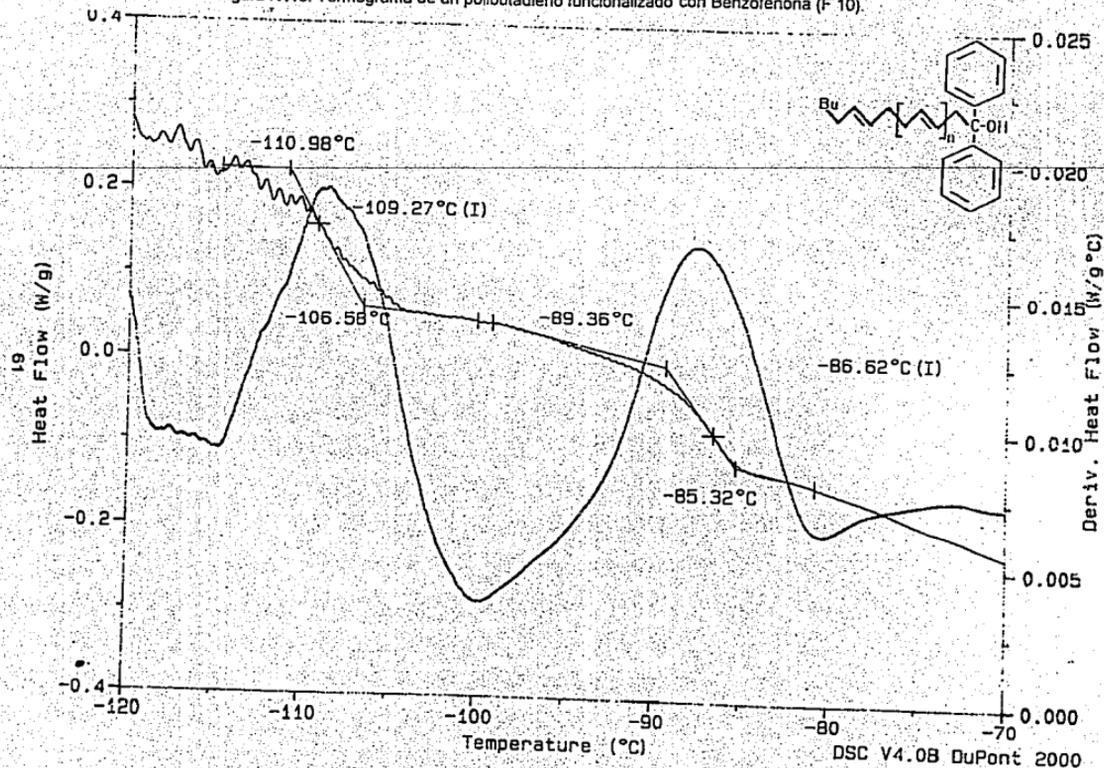
Figura IV.14. Espectro de Infrarrojo del polibutadieno funcionalizado con benzofenona



Finalmente, como dato complementario, se analizaron por calorimetría diferencial de barrido(DSC) dos muestras, que corresponden a un polibutadieno de peso molecular de 9 126 g/mol sin funcionalizar (SF 10) y el otro funcionalizado (F 10). Los termogramas correspondientes se muestran en las páginas 60 y 61. Como puede verse, la Tg predominante del polímero no funcionalizado es mayor(-97.6 ° C) que la del correspondiente polímero funcionalizado (-86.62° C). Esta diferencia no se debe al peso molecular, porque el polibutadieno no funcionalizado se hizo reaccionar con benzofenona para así obtener el polímero funcionalizado. La diferencia puede explicarse en términos de la dificultad que opone un grupo voluminoso como el de la benzofenona al flujo, es decir, se requiere más energía para hacer fluir(tg) al polímero funcionalizado.



Figura IV.16. Termograma de un polibutadieno funcionalizado con Benzofenona (F 10).



FALLA DE ORIGEN

## V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El producto principal que se esperaba de las tres reacciones del *n*-BuLi con las benzofenonas se logró identificar por espectroscopia de Infrarrojo y por valoración química del alcohol correspondiente. En el caso de la benzofenona, Además del producto principal el 1,1-difenilpentanol se obtuvo un producto secundario Difenilmetanol, por lo cual el mecanismo de reacción de ésta cetona frente al *n*-BuLi es el de transferencia de electrón.

El método de titulación de los grupos -OH no da una confiabilidad mayor al 85 % debido a que los alcoholes terciarios reaccionan más lentamente en este tipo de reacción; por lo que se recomienda probar si el rendimiento de está reacción aumenta si se incrementa la cantidad de anhídrido acético y del N-metilimidazol. Otra alternativa para poder cuantificar es el valorar a la amina terciaria.

Por espectrofotometría de absorción Infrarroja la evidencia de funcionalización del polibutadieno no se muestra debido a que el tamaño de la cadena es más grande comparada con el grupo funcional y el espectro de infrarrojo que se obtiene no contiene las bandas del grupo -OH.

El termograma del polibutadieno funcionalizado muestra un incremento en la Tg, lo cuál indicaría que el polímero si esta funcionalizado, por lo que esta técnica se podría corroborar con otros polibutadienos funcionalizados de otro peso molecular.

## VI.-BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA

- 1.- M: Fontanille, "Comprehensive Polymer Science", 7, Pergamon Press, Elmsford, Nueva York, 1989, 6: 365-386.
- 2.- N. Nagata, T. Kobataka y H. Watanabe. *Rubb. Chem. Tech.*, **60**, 837-855 (1982).
- 3.- M.Szwarc. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656-2657 (1956).
- 4.- P. Rempp y P. Lutz. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **67**, 1-14 (1993).
- 5.- D. M. French. *Rubb. Chem. Tech.*, **42**, 71-109 (1969).
- 6.- G. Odian. "Principles of polymerization", 3a; Nueva York, 1991, 396-409.
- 7.- H. L. Lewis y T. L. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**:15, 4664-4670 (1970).
- 8.- M. Fontanille, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, Elmsford, Nueva York, 1989, 3: 425-432.
- 9.- P. Månsson. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1945-1956 (1980).
- 10.- R.P. Zelinski, H.L. Hsieh y C.W. Strobel, Phillips Co., **1**, 3, 109, 1963.

- 11.- M. Aldissi y F. Schué. *Makromol. Chem.*, **181**, 1425-1434 (1980).
- 12.- R. P. Quirk y P. Cheng. *Macromol.*, **19**, 1291-1292 (1986).
- 13.- D.N. Schulz y A.F. Halasa. *J. Polym .Science*, **15**, 2401-2410 (1977).
- 14.- R. P. Quirk, J. Yin, S. Hua y X.Hu. *Rubb. Chem. Tech.*, **64**, 648-660 (1991).
- 15.- K. Ueda, A. Hirao y S. Nakahama. *Macromol.*, **23**, 939-945 (1990).
- 16.- D.N. Schulz, J.C. Sanda y B.G. Willoughby, "Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms, and Synthesis", J. EMcGrath, ACSymposium, series 166, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981, 427-439.
- 17.- T. kawanaka, T.Kobatake, H. Watanabe, A. Ueda Y A. Yoshioka. "Analysis of chain modified rubber structure". Reporte 118, Nippon Zeon co., Ltd. 1989.
- 18.- H. Yamataka, N. Fujimora y Y. Kamafuji *J. Am. Chem .Soc.*, **109**, 4305-4308 (1987).
- 19.- H. O. House y C. Chu. *J. Org. Chem.*, **41**, 3083-3091 (1976).
- 20.- J.Kroschwitz, "Polymers: Polymer characterization and analysis", John Wiley & sons, USA, 1990, 50-77.

- 21.- E.Schröder y G. Müller, "Polymer Characterization", Hanser, República Federal Alemana, 1989, 18-24.
- 22.- J.N. Anderson, S. K. Baczek y H. E: Adams. *Rubb Chem. Tech.*, **49**, 1238-1249 (1976).
- 23.- R. D. Law. *J. Polym. Science: parte A-1*, **9**, 589-615 (1971).
- 24.- L. A. Dee, B. Biggers y M. Fiske. *Analytical Chemistry*, **52**, 572-573 (1980).
- 25.- K. A. Connors y N. K. Pandit. *Analytical Chemistry*, **50**, 1544-1547 (1978).
- 26.- M.P. Stevens. "Polymer Chemistry and Introduction", 2a, Oxford University Press, Nueva York, 1990, 80-91.
- 27.- J. C. Touchstone. "Practice de thin layer Chomatography", 3a, John Wiley & Sons, Nueva York, 1992, 1-5.
- 28.- G. Odian. "Principles of Polymerization", 3a, John Wiley & Sons, Nueva York, 1991, 24-33.
- 29.- R.M. Silverstein y G.C. Bassler, "Spectrometric Identification of OrganiCompounds", John Wiley & Sons, Nueva York, 1991, 91-116.

30.- D.J. Hummel. "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", 3a, Carl Henser Verleny, R.F.A., 1983, 2:1028.

31.- G. S.Guevara. "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en la polimerización de butadieno a nivel laboratorio". INSA documento interno LI 045-89.