



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

*Estudio por cromatografía de gases-espectrometría de masas de la reactividad del  
carbanión de n-butillitio y oligómeros de butadieno en reacciones de terminación  
típicas de la síntesis de polímeros vía polimerización aniónica en solución*

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Lorena Guzmán Robles



TUTOR:

Dr. Rafael Herrera Nájera

AÑO: 2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNAM por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios y ser parte de esta institución.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por ser mi tutor y brindarme su invaluable apoyo, confianza y perseverancia al inicio, durante y al término de este trabajo.

A todos los maestros del Posgrado de Ciencias Químicas que contribuyeron a mi formación durante mis estudios.

A los Sinodales

Dr. Takeshi Ogawa Murata

Dr. Humberto Vázquez Torres

M. en C. Marco Uresti Maldonado

M. en C. Francisco Rojo Callejas

Dra. Patricia Guadarrama Acosta

Por sus valiosas aportaciones que brindaron durante la revisión de este trabajo.

Al Dr. Octavio Reyes Salas por su apoyo y comprensión.

A la Q. Georgina Duarte Lisci y Q.F.B Margarita Guzmán Villanueva por su apoyo en la parte de cromatografía de gases y espectrometría de masas.

A la Q y futura M. en C. Esther Flores Cruz por toda su ayuda.

A mi profe Héctor Sandino López Sánchez por todo su tiempo y consejos para la culminación de este trabajo, además de su paciencia, su sonrisa y entusiasmo de cada día.

Al Q.F.B. José Luis Córdova Jaspeado por los permisos que me facilitó.

A Todo el personal del Posgrado en Ciencias Químicas y de Control escolar de la Facultad de Química de la UNAM.

A mis amigos

Margarita, Tere, Juan, Esther, Araceli y Silvia por brindarme su incondicional amistad en esta etapa de mi vida.

*A todos **GRACIAS.***

La realización de este trabajo es en las instalaciones de la *Facultad de Química* de la **UNAM**, Edificio E, laboratorio L-213

## **DEDICATORIAS**

A la memoria de mi mamá ***Catalina Robles Lujano***

A mi papá ***Valeriano Guzmán Guzmán***

A mis hermanos ***Juan Carlos*** y ***José Guadalupe***.

*Por ser mí ejemplo, por su apoyo y cariño incondicional y por estar conmigo siempre.*

## ÍNDICE

	Pag.
1. Resumen.	
1	
2. Introducción.	2
3. Objetivos.	
4	
4. Antecedentes.	5
4.1. Polimerización.	
4.2. Polimerización aniónica.	
4.3. Reacciones de terminación por funcionalización	
4.4. Reacciones de acoplamiento.	
4.5. Caracterización de polímeros acoplados y funcionalizados por GPC y CG-EM.	
5. Planteamiento del desarrollo experimental.	
20	
5.1. Reacciones de funcionalización.	
5.1.1. Reacciones del HHMF.	
5.1.2. Reacción AHHF.	
5.1.3. Reacción TAHHF.	
5.2. Reacciones de acoplamiento.	
5.2.1. Reacción con <i>n</i> -butil-Litio.	

### 5.2.2. Reacción con polibutadienil-Litio .

## 6. Resultados experimentales. 28

### 6.1. Reacciones de funcionalización.

#### 6.1.1. Pureza del anhídrido hexahidrometilftálico.

#### 6.1.2. Reacciones HHMF.

#### 6.1.3. Reacciones AHHF.

#### 6.1.4. Reacciones TAHHF.

### 6.2. Reacciones de acoplamiento

#### 6.2.1. Pureza del N-(3-((2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano.

#### 6.2.2. Reacción con n-BuLi.

#### 6.2.3 Reacción con polibutadienil-Litio.

## 7. Conclusiones y recomendaciones.

46

## 8. Bibliografía. 47

Apéndice 1. 50

Apéndice 2 52

Apéndice 3. 59





## 1. Resumen.

Los polímeros que presentan un grupo funcional como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  u  $-\text{OH}$  al final de la cadena se encuentran en el grupo de polímeros “funcionalizados”. El campo de aplicación de estos polímeros es muy importante, por ejemplo, pueden hacer más eficiente el proceso de vulcanización en los neumáticos. Existen diversos métodos de síntesis, entre los principales se encuentra la polimerización aniónica, que permite obtener polímeros con una distribución estrecha de peso molecular. Por este mismo método (polimerización aniónica) se sintetizan los polímeros conocidos como “acoplados”, que son polímeros resultantes de la unión de cadenas de polímero por un agente electrofílico como el  $\text{SiCl}_4$ .

En el presente trabajo se presentan los resultados de una serie de reacciones de funcionalización con grupos  $-\text{COOH}$ . Se sustituyó el uso de una cadena polimérica “viva” por una especie de menor longitud de cadena como el *n*-butil-litio, lo que permitió la caracterización de los productos finales por cromatografía de gases-espectrometría de masas. El agente funcionalizante utilizado fue el anhídrido hexahidro-4-metilftálico(AHMF). En estas reacciones se modificaron parámetros como polaridad del disolvente y relación estequiométrica de los reactivos, para favorecer el producto deseado.

Una segunda parte de este trabajo presenta los resultados de una reacción de acoplamiento, utilizando el *n*-butil-litio y como agente acoplante el N-3(-2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano. Los resultados obtenidos por cromatografía de gases-espectrometría de masas indican la sustitución de uno y hasta dos grupos metoxi por moléculas de *n*-butil-litio.

Finalmente, se realizó la misma reacción de acoplamiento descrita anteriormente, con la única sustitución del *n*-Butil-litio por una cadena de polibutadienil-litio. Los resultados obtenidos por cromatografía de permeación en gel indican que sólo se llevó a cabo la sustitución de un grupo metoxi por una cadena de polímero.

## 2. Introducción.

Alrededor del mundo son sintetizadas millones de toneladas de elastómeros, termoplásticos y polímeros especiales. Resinas de poliestireno resistentes al impacto, soluciones de estireno/butadieno(SBR), termoplásticos del tipo estireno-butadieno-estireno (SBS) y estireno-isopreno-estireno(SIS) son ejemplos de materiales obtenidos por el proceso de polimerización aniónica que ocupa una posición clave en la producción industrial de dichos materiales.

Entre las industrias que manufacturan estos materiales por síntesis aniónica, se encuentran Firestone y Shell que iniciaron la producción comercial de *cis*-poliisopreno en el año de 1950<sup>(1)</sup>. Al mismo tiempo Phillips y Firestone iniciaron particularmente la síntesis de polibutadieno, con aplicaciones en llantas.

La polimerización aniónica tiene como una de sus principales ventajas el sintetizar polímeros con grupos funcionales como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{OH}$  al final de la cadena. Estos polímeros conocidos como “polímeros funcionalizados” son de gran importancia debido a sus usos, principalmente en la industria de las llantas.

Con el fin de obtener un grupo  $-\text{COOH}$  al final la cadena polimérica, se han empleado diferentes especies, entre ellas están los anhídridos; los reportes<sup>(2)</sup> de este tipo de síntesis muestran que el rendimiento no es del 100%, debido a reacciones laterales.

Existen diversas publicaciones que mencionan métodos para la preparación de polímeros funcionalizados con grupos amino terciarios<sup>(3)</sup>. Polímeros con grupos  $-\text{NH}_2$  al final de la cadena, no se producen de forma directa, si no que se requieren reacciones de protección antes de adicionarse a la cadena viva<sup>(4,5)</sup>.

Otros polímeros de gran importancia que se sintetizan por este método son los “polímeros acoplados”. El procedimiento general para obtenerlos está basado en la reacción de las cadenas poliméricas “vivas” con especies electrofílicas como el tetracloruro de silicio. Las propiedades de polímeros acoplados son muy diferentes de aquellos polímeros lineales del mismo peso molecular. La viscosidad, entre otras propiedades, se ve modificada por los cambios en el peso molecular y por la distribución del mismo, así como los cambios en la longitud de las ramificaciones del polímero. El uso final de estos polímeros es productos se encuentra principalmente en la producción de tubos flexibles, calzado de goma, cuero artificial entre otros.

### **3. Objetivos.**

- Conocer las condiciones de reacción favorables para la reacción de funcionalización del *n*-BuLi con el anhídrido hexahidrometilftálico.
- Identificar los productos de la reacción de *n*-BuLi con y N-3(-2-aminoetil)aminopropil) trimetoxisilano.
- Comparar los productos de la reacción N-3(-2-aminoetil)aminopropil) trimetoxisilano al sustituir al *n*-BuLi por un polibutadieno.

## 4. Antecedentes.

### 4.1. Polimerización.

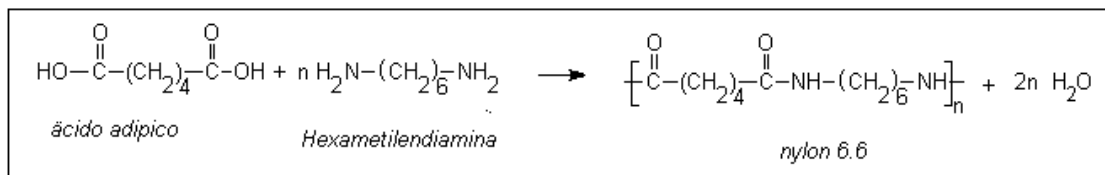
En la actualidad, se vive la era de los polímeros. Términos comunes como plásticos, fibras, elastómeros, recubrimientos, adhesivos, proteínas; forman parte del mundo fascinante de la química de los polímeros.

Como una introducción en este mundo, el término del cuál parte toda esta gama de productos es el de polímero, una definición del mismo es “Moléculas grandes sintetizadas por la repetición de unidades sencillas”<sup>1</sup>. El término se deriva del griego, *poli* muchos y *mer* partes. Estas moléculas son sintetizadas de moléculas sencillas llamadas monómeros (unidad sencilla) por un proceso llamado polimerización.

Wallace Carothers, un pionero de la industria de los polímeros entre los años de 1920 a 1930, clasificó a los polímeros en dos grupos principales: por adición y condensación.

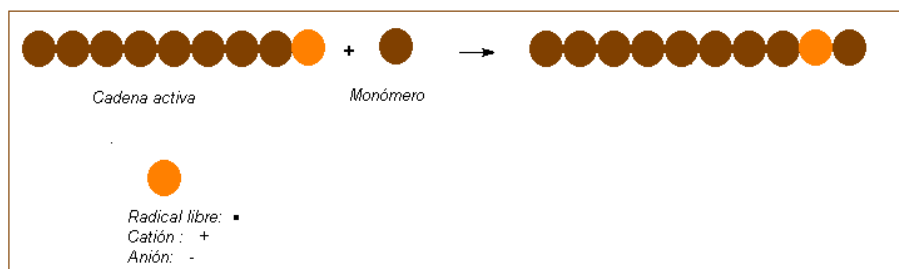
Actualmente las reacciones de polimerización son clasificadas de acuerdo a la cinética de polimerización como *crecimiento por pasos* “step growth” y *crecimiento de la cadena* “chain growth”.

En el crecimiento por pasos, la reacción se lleva al azar entre dos moléculas que pueden ser monómeros, oligomero, o una cadena de longitud mayor. Polímeros de alto peso molecular son formados solo cerca del final de la reacción. Muchas polimerizaciones de este tipo envuelven una reacción clásica de condensación como el ejemplo de la obtención del nylon 6.6.



**Figura 1.** Polimerización por crecimiento por pasos.

En la reacción por *crecimiento de la cadena*, la cadena de polímero se forma por el enlace de una molécula de monómero con una cadena activa. El final activo de la cadena en crecimiento puede ser un radical libre o un sitio iónico (anión ó catión). Desde los estados iniciales se obtienen pesos moleculares altos.



**Figura 2.** Polimerización por crecimiento de la cadena.

Para generar la cadena activa se necesita la presencia de una molécula de iniciador. Las especies que pueden funcionar como iniciadores pueden ser un radical, un catión o un anión.

Un monómero puede ser polimerizado por diferentes caminos, dependiendo, en parte, de la naturaleza química de los grupos sustituyentes. Monómeros con grupos sustractores de electrones pueden polimerizar por un camino aniónico, mientras aquellos monómeros con grupos donantes de electrones seguirán un camino catiónico. Moléculas con grupos que tengan estabilidad por resonancia, como el caso de anillos aromáticos pueden polimerizar por más de un camino. Por ejemplo, el poliestireno puede ser polimerizado por radicales libres ó por polimerización aniónica. Ejemplos de cada uno de los monómeros se presentan en la tabla 1.

Catiónicos	Radicales libres	Aniónicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>Isobutileno y derivados <math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2</math>, <math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}</math></li> <li>Éteres vinílicos <math>\text{CH}_2=\text{CHOR}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vinilos halogenados <math>\text{CH}_2=\text{CHX}</math>, <math>\text{CF}_2=\text{CFX}</math> Donde: X=, Halógeno, hidrógeno</li> <li>Esteres vinílicos <math>\text{CH}_2=\text{CHOCOR}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nitroetilenos <math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{NO}_2)\text{R}</math></li> </ul>

**TABLA 1.** Tipo de monómeros comunes en polimerización en cadena.

Según el iniciador que se utilice la designación de la polimerización es polimerización por radicales libres, aniónica y catiónica. Cada una de ellas consta de tres pasos:

- Iniciación del monómero activo.
- Propagación o crecimiento del centro activo por adición secuencial de monómero.
- Terminación de la cadena activa para producir el polímero final.

Estas tres etapas se cumplen para cada sistema, pero para cada uno se tienen condiciones particulares. Por los objetivos de este trabajo, se expone en la sección siguiente el sistema de polimerización aniónica.

#### 4.2. Polimerización aniónica.<sup>(6,7)</sup>

Los primeros reportes de este tipo de polimerización pertenecen a Mattheus en 1910 y Harris en 1911 en los cuales se describe la síntesis de isopreno por medio de  $\text{Na}^\circ$  ó  $\text{K}^\circ$ . Este descubrimiento hizo posible el desarrollo de la industria de los recubrimientos en Alemania y Rusia, basada en la polimerización de 1,3-butadieno, usando como iniciador  $\text{Na}^\circ$ . En esta época se sintetizaban los polímeros pero casi no se conocía nada acerca de la microestructura de la cadena. Fue hasta después, con el descubrimiento de la espectroscopía de infrarrojo, que se revelaron detalles acerca de la microestructura de la cadena.

Como se mencionó en párrafos anteriores este tipo de polimerización implica tres pasos en la formación de la cadena polimérica, cada uno de ellos se detalla a continuación.

### 1) **Reacción de iniciación.**

Existen dos mecanismos generales para la etapa de iniciación en la reacción de polimerización aniónica de monómeros insaturados.

- a) Transferencia de un electrón, de una molécula donadora al doble enlace del monómero para formar un anión radical. Los iniciadores que se utilizan son:

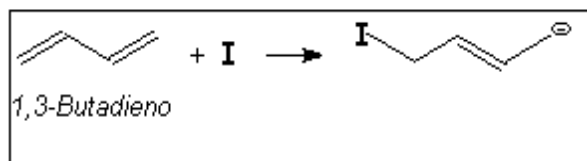
*Metales alcalinos.* El mecanismo por el cual se hace posible la iniciación es por un mecanismo de transferencia de electrones, ejemplo de ellos es el Na<sup>o</sup> y el K<sup>o</sup>.

*Complejos aromáticos de metales alcalinos.* El primer reporte del uso de estos complejos es atribuido a Scott en el año de 1939; él observó que una solución verde-azulosa de naftaleno de sodio en dimetoxietano fue efectiva en la iniciación de la polimerización de estireno.

- b) Ataque directo de una base a un monómero para formar un carbanión. La fuerza de la base requerida depende principalmente de la reactividad del monómero en cuestión, además de otros factores incluyendo la polaridad del disolvente, la temperatura de la reacción y la naturaleza del contraión. Entre las bases que se utilizan como iniciadores se encuentran:

*Compuestos organoalcalinos, principalmente organolitados.* Estos iniciadores (I) son muy utilizados debido a que son solubles en medios polares y no polares. Estas especies difieren de los dos grupos anteriores, por actuar por un ataque directo aniónico (nucleofílico). En la figura 3 se muestra un ejemplo de este sistema.





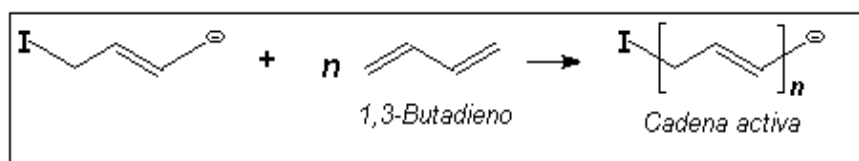
**Figura 3.** Etapa de iniciación del polibutadieno.

El paso de iniciación debe ser una simple reacción bimolecular entre una molécula de iniciador y el monómero.

## 2) Reacción de propagación.

En esta etapa la reacción de la cadena polimérica crece; para que idealmente esto ocurra debe haber una reacción bimolecular entre el monómero y la cadena en crecimiento.

Continuando con la polimerización del 1,3-butadieno, el paso de propagación se esquematiza en la figura 4.



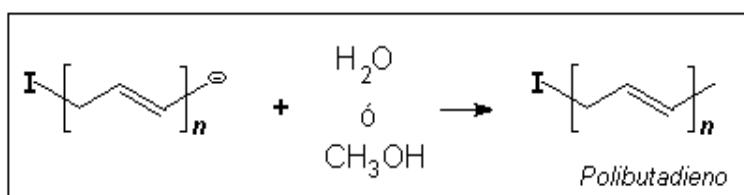
**Figura 4.** Propagación de la cadena de polibutadieno.

Una característica de esta etapa es que puede ser estudiada independientemente de alguna interferencia tanto como del proceso de iniciación o el de terminación. Si esto se cumple, puede esperarse que tenga las siguientes características:

- Debe ser independiente del modo de iniciación.
- Depende de la naturaleza del contraión introducido por el iniciador, que puede ser asociado en el crecimiento aniónico de la cadena final.
- Puede ser afectada por el medio (disolvente), que puede influenciar el crecimiento de la cadena final.

### 3) Reacción de terminación.

En este paso la terminación, a diferencia de un mecanismo por radicales libres, no se produce espontáneamente, esta solo ocurre por la deliberada introducción de oxígeno, CO<sub>2</sub>, metanol ó agua.

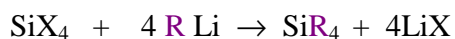


*Figura 5. Etapa de terminación del polibutadienil-Litio.*

Por esta razón, la polimerización aniónica es llamada “polimerización viva”. La ausencia de este paso produce distribuciones de peso molecular estrechas y polidispersas.

Debido al carácter nucleofílico de la cadena activa, existen otras formas de terminación, en las cuales pueden participar especies electrofílicas que darán como resultado grupos funcionales en la parte final de la cadena; los grupos funcionales pueden ser: -OH, -NH<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub> y COOH; estos polímeros reciben el nombre de polímeros funcionalizados.

Una segunda forma de terminación de las cadenas vivas es por una reacción de sustitución nucleofílica; las especies que se utilizan son compuestos funcionales de estaño ó silicio. Dependiendo del número de grupos salientes, será el número de moléculas activas que sufran la etapa de terminación por este tipo de reacción. Los polímeros así obtenidos por esta ruta se conocen como polímeros acoplados. La reacción general es:



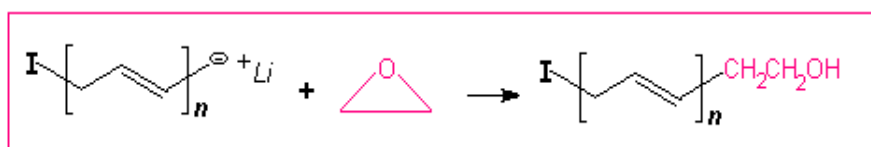
Debido a la gran versatilidad de estas dos últimas reacciones, se pueden obtener productos diversos con características específicas.

A continuación se detalla más acerca de estas formas de terminación.

### 4.3. Reacciones de Terminación por funcionalización.

Una de las alternativas en la etapa de terminación, como se mencionó, es por reacciones de funcionalización, en la cuál la cadena polimérica reacciona con moléculas que tienen centros electrofílicos. Los grupos funcionales que pueden estar al final de la cadena polimérica son: -OH, -NH<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub> y COOH.

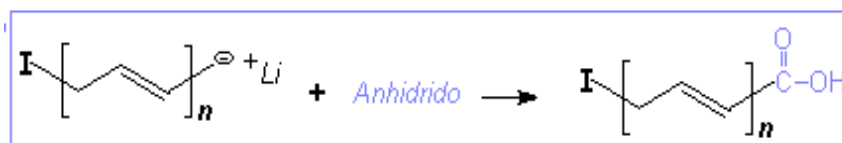
Existen diversas publicaciones que reportan la utilización de óxidos, aldehídos y cetonas para obtener el grupo -OH.



*Figura 6. Polímero con funcionalidad hidroxílica.*

En la obtención del polímero carboxilado R.P. Quirk<sup>(8)</sup> reportó la utilización de CO<sub>2</sub>, con un rendimiento mayor al 99%.

Los anhídridos se han utilizado ampliamente en la obtención del polímero carboxilado, uno de los inconvenientes ha sido la solubilidad de estas especies en los disolventes no polares utilizados en las reacciones.

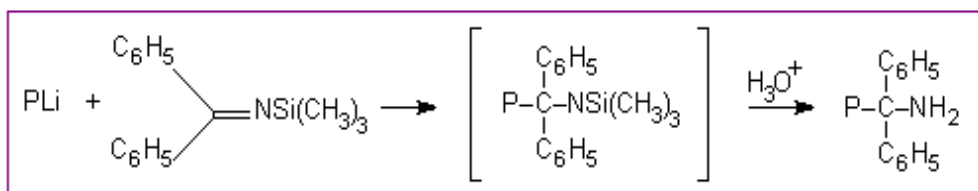


*Figura 7. Polímero con funcionalidad carboxílica.*

Cabe mencionar que los polibutadienos funcionalizados fueron comercialmente producidos por Phillips en 1962. Los polímeros con terminación -COOH y -OH, fueron exclusivamente usados como combustible sólido de cohetes.<sup>(9)</sup>

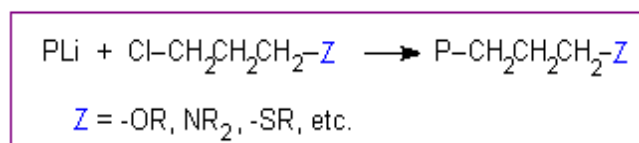
Para la preparación de polímeros con un grupo funcional -NH<sub>2</sub>, es necesario un paso adicional antes de hacer la funcionalización, este paso es el de proteger el grupo amino

primario debido a la acidez de los protones de la amina. Uno de los métodos <sup>(10)</sup> de preparación, presentado en la figura 8, se basa en la reacción de la cadena viva con N-trimetilsilil-iminas protegidas.



**Figura 8.** Polímero con funcionalidad amina primaria.

Además de estas especies, el uso de otras moléculas <sup>(10,11)</sup> permiten la obtención de la terminación  $-\text{NH}_2$ , como se muestra en la siguiente figura.



**Figura 9.** Polímero con funcionalidad amina primaria.

Estos polímeros tienen aplicación potencial en diversas áreas, incluyendo modificación de superficies y en el proceso de vulcanización.

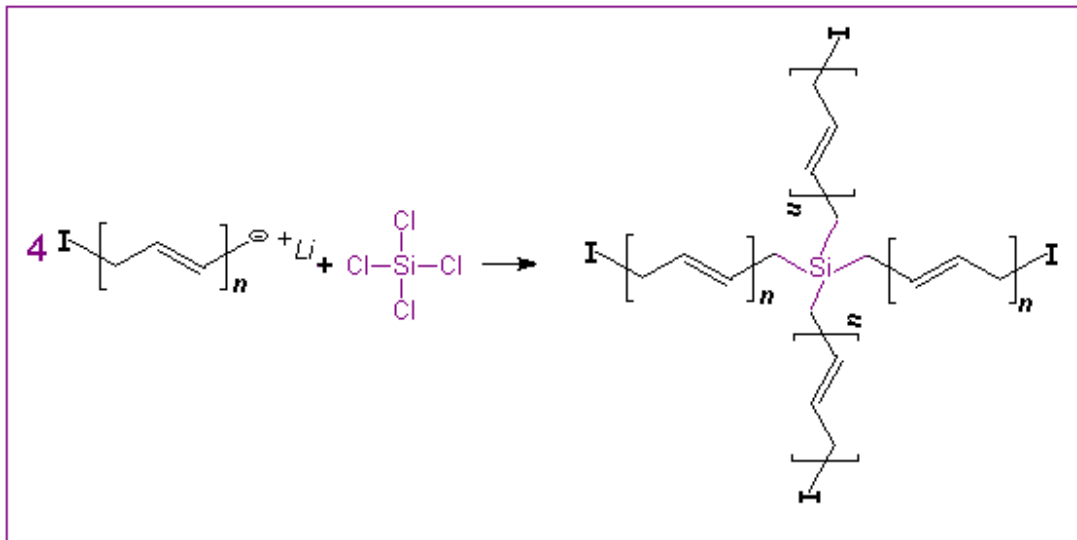
De esta forma se describieron algunas de las reacciones de funcionalización de interés al trabajo que concierne. A continuación se presenta la sección de los polímeros acoplados.

#### 4.4. Reacciones de Terminación por Acoplamiento.

Una segunda forma de terminación de las cadenas vivas es por una reacción de sustitución nucleofílica.

El primer polímero acoplado (*star-branched*) sintetizado fue una poliamida con 4-8 brazos y la realizaron Schaeffgen y Flory en 1948<sup>(15)</sup>. La síntesis de polímeros *star-branched* obtenida por el uso de clorosilanos polifuncionales en conjunción con la polimerización aniónica fue efectuada por Morton<sup>(11)</sup>, Helminiak, Gadkary y Bueche en 1962. Usando metiltriclorosilano y tetracloruro de silicio en conjunción con poliestiril-litio en benceno, ellos prepararon tanto el poliestireno *estrella* con 3 y 4 brazos.

Esta reacción general fue subsecuentemente extendida, siguiendo el trabajo de Morton a polibutadieno. Una de las conclusiones que obtuvieron con estos trabajos fue que el impedimento estérico influye en el número de brazos final del polímero. Así la cadena de polibutadienil-litio reacciona cuantitativamente con el  $\text{SiCl}_4$ .



**Figura 10.** Etapa de terminación del polibutadienil-Litio por sustitución.

Este tipo de síntesis permite el predeterminar la manipulación de la arquitectura molecular final del polímero. Se han desarrollado en la actualidad una gran variedad de acoplantes. La cromatografía de permeación en gel es la técnica que ha permitido identificar los productos resultantes de estas reacciones de acoplamiento

## **4.5. Caracterización de polímeros funcionalizados y acoplados.**

### **4.5.1 Cromatografía de gases- Espectrometría de masas.**

La cromatografía de gases es frecuentemente acoplada con espectrometría de masas en una técnica llamada CG/EM. La cromatografía de gases (CG) separa los componentes de una mezcla, mientras la espectrometría de masas (EM) proporciona información estructural de cada uno de los componentes separados.

En el análisis de CG, una cantidad típicamente 0.001 mL de una dilución es inyectada por una jeringa en un puerto caliente del cromatógrafo (inyector). La muestra es vaporizada y acarreada por un flujo de gas inerte a una columna capilar. Esta columna se encuentra en un horno cuya temperatura puede ser variada de acuerdo a la volatilidad de los componentes de la muestra analizada. Las moléculas viajan a diferentes velocidades de acuerdo a sus puntos de ebullición y al grado de afinidad a la fase estacionaria. Las de mayor punto de ebullición y mayor afinidad permanecerán un tiempo mayor en la columna y aparecerán al final de la elusión.

Cada componente de la muestra sale de la columna de CG y viaja hacia el espectrómetro de masas. Aquí las moléculas de la muestra son bombardeadas por electrones, formando iones y fragmentos de la molécula. La separación de las moléculas cargadas se realiza de acuerdo a su relación masa-carga( $m/z$ ); la gráfica de la abundancia relativa de estas especies como una función de  $m/z$  se conoce como un espectro de masas.

La CG/EM es una técnica limitada a materiales químicos que son térmicamente estables y razonablemente volátiles ( $P_v \geq 1$  mmHg a 450°C).

Por ello, en el estudio de sistemas poliméricos el principal problema que presentan es la no volatilidad. Muchos análisis por estas técnicas envuelve la degradación del material antes del análisis de los fragmentos volátiles. Sin embargo se pueden determinar aditivos más volátiles y térmicamente estables, así como monómeros.

Las muestras con un peso molecular mayor a 3000 Daltons, ó con un peso molecular menor pero que no volatizan, como los polímeros, pueden ser analizados por cromatografía de permeación en gel.

#### **4.5.2. Cromatografía de permeación en gel.**

Una muestra típica de un polímero sintético contiene cadenas con una amplia distribución de longitud de cadena; esta distribución depende sobre todo de las condiciones específicas de la reacción de polimerización utilizadas. Las muestras de polímeros pueden ser caracterizadas por la distribución de parámetros moleculares y los momentos estadísticos de estas distribuciones <sup>(22)</sup>. Como se menciona una muestra de polímero contiene una distribución de cadenas de diferentes pesos moleculares o longitudes; si se considera de esta muestra:

M<sub>i</sub>: Peso molecular de la cadena i.

N<sub>i</sub>: Numero de cadenas i

H<sub>i</sub>: altura ó área de una rebanada (slice) i.

La determinación tanto del peso molecular (M<sub>w</sub>) como de su distribución, son parámetros importantes del polímero que determinaran las propiedades finales del mismo.

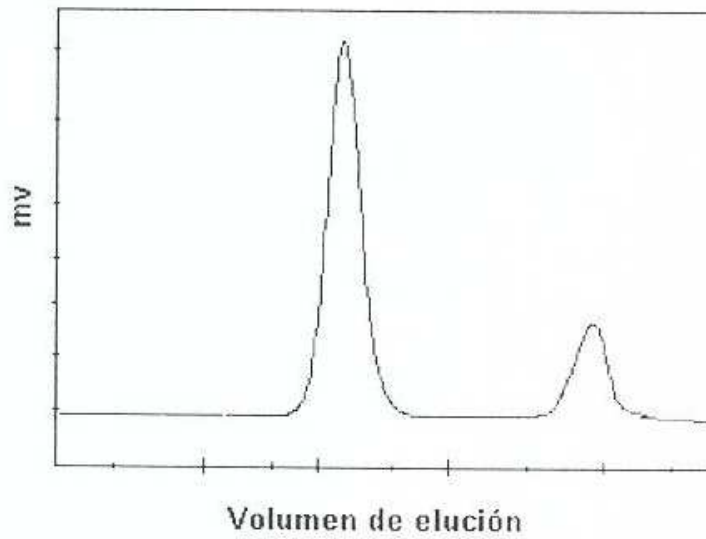
El método que permite obtener estos dos parámetros es la cromatografía de permeación en gel(GPC) ó también conocida como cromatografía de exclusión de tamaño(SEC). El mecanismo de separación de las moléculas se basa en el tamaño molecular efectivo en solución <sup>(23)</sup>. La separación es realizada en una columna empacada con un material

poroso de un diámetro de partícula promedio. Dependiendo de este tamaño de poro (10 a  $10^7$  Å) determinara el rango de tamaño molecular dentro del cual ocurrirá la separación<sup>(24)</sup>.

Durante la operación de GPC<sup>(25)</sup>, el disolvente puro es bombeado continuamente hacia las columnas a un flujo constante. Entonces una pequeña cantidad de una solución diluida del polímero es inyectada en el flujo del disolvente bombeado, y es llevada hacia las columnas a un flujo constante. Entonces una pequeña cantidad de una solución diluida del polímero es inyectada en el flujo del disolvente, y es llevada hacia las columnas, la separación se realiza en un intercambio repetido de las moléculas del polímero y del disolvente con la fase líquida estancada dentro de los poros del empaque. Si algunas de las moléculas de la muestra son más grandes para entrar en los poros, son completamente excluidas. Estas moléculas grandes se mueven directamente a través de la columna y aparecen primero en el cromatograma. Las moléculas pequeñas son capaces de penetrar en el interior de los poros (permear), así son retenidas y se mueven a través de la columna más lentamente, por lo cual aparecen al último del cromatograma.

La concentración de moléculas de polímero en cada fracción eluida es monitoreada por un detector de índice de refracción. Usualmente, el detector es un refractómetro diferencial, que puede detectar pequeñas diferencias en el índice de refracción entre el disolvente puro y la solución de polímero. En la figura 11 se muestra un cromatograma característico de GPC.

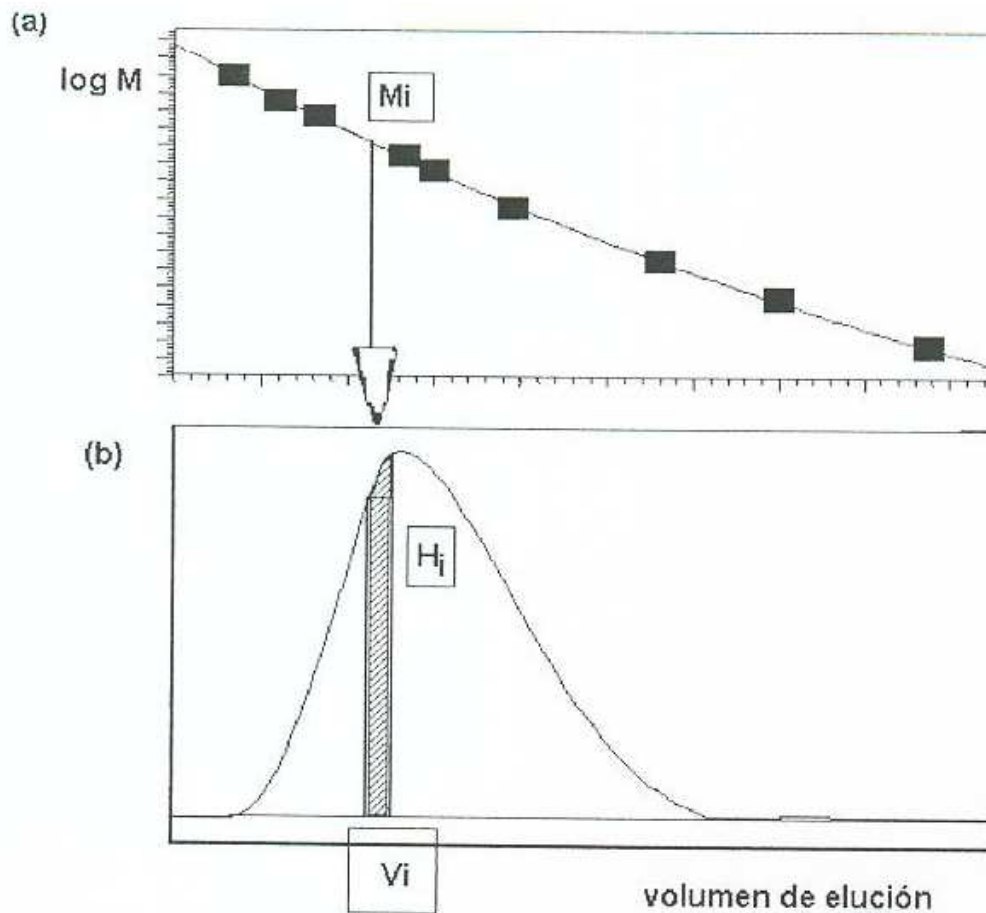




**Figura 11.** Cromatograma de GPC característico obtenido con detector de índice de refracción.

Dependiendo del detector utilizado en esta técnica, los métodos para determinar el peso molecular pueden ser relativos o absolutos.

Uno de los métodos relativos más utilizados para obtener el peso molecular por SEC es el proceso de calibración <sup>(26)</sup> que involucra la preparación de una curva de calibración relacionando el logaritmo de peso molecular versus el volumen de elución obtenido de fracciones de estándares de polímero de peso molecular conocido; como se muestra en la gráfica (a) de la figura 12. Los estándares frecuentemente utilizados son de poliestireno.

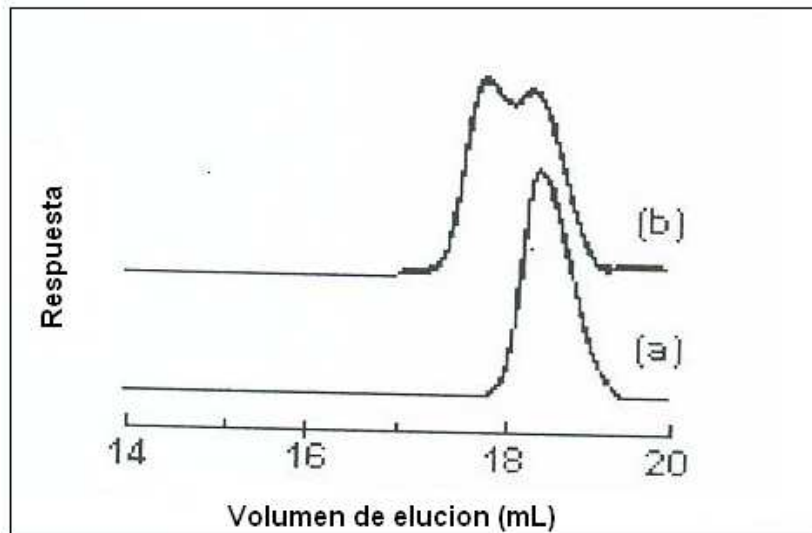


**Figura 12.** (a) curva de calibración. (b) cromatograma de un polímero.

Los pasos a seguir a partir del cromatograma de la muestra y la curva de calibración para obtener el peso molecular son:

- La señal es cortada en rebanadas
- Cada rebanada es caracterizada por
  - Volumen de elución  $v_i$
  - Área ó altura  $H_i = N_i M_i$
- Con la curva de calibración, el  $v_i$  determina  $M_i$
- Como  $M_i$  y  $H_i$  son conocidos,  $N_i$  se puede calcular, entonces  $M_n$  y  $M_w$  son calculados.

Una de las aplicaciones importantes de esta técnica es el de caracterizar los productos resultantes de una reacción de acoplamiento de las cadenas vivas en la polimerización aniónica. H. Latrou (27) y colaboradores utilizaron esta técnica para caracterizar los productos obtenidos en sus reacciones de acoplamiento como se muestra en la figura 13.



**Figura 13.** (a) Cromatograma de GPC de una cadena de poliestireno (PS)  
(b) Cromatograma de GPC de poliestireno acoplado  $(PS)_2SiCl_2$

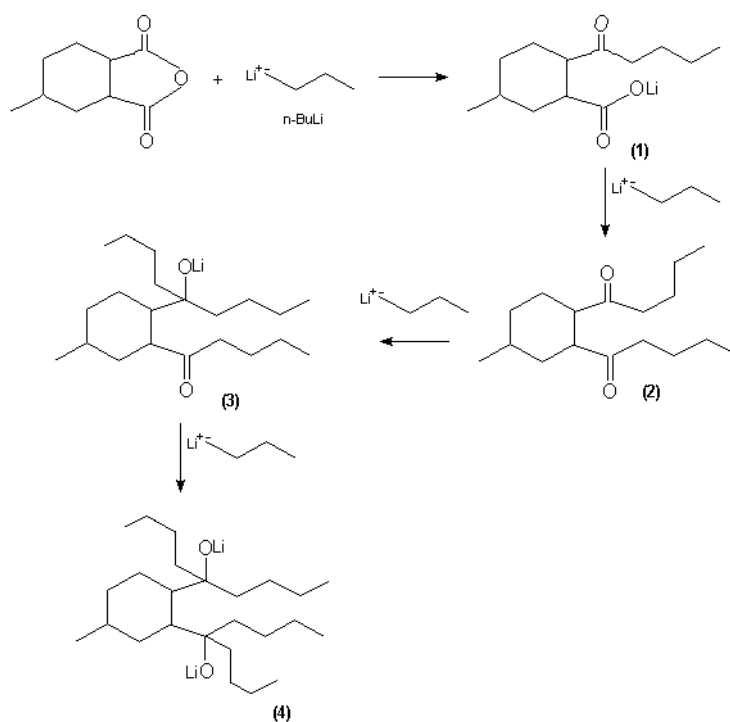
El cromatograma (a) muestra la distribución de pesos moleculares de una muestra de poliestireno; al hacerlo reaccionar con el agente acoplante se obtiene el cromatograma (b), que exhibe pesos moleculares altos pertenecientes al polímero acoplado, así como, cadenas lineales que no se acoplaron.

## 5. Planteamiento del desarrollo experimental.

A manera de introducción, primero se describen las reacciones globales que se pueden presentar en cada uno de los sistemas investigados, de acuerdo con la literatura; después se describen los experimentos por realizar, tanto para las reacciones de funcionalización como para las de acoplamiento.

### 5.1. Reacciones de Funcionalización.

Se utilizó el anhídrido hexahidro-4-metilftálico, este puede reaccionar con cuatro moléculas de *n*-BuLi (nucleófilo) rindiendo cuatro productos posibles como se muestra en la figura 14.



**Figura 14.** Reacciones del anhídrido HHMF con *n*-BuLi.

Dependiendo de las condiciones de reacción se favorece alguno de los cuatro productos.

### 5.1.1. Reacciones HHMF.

Con el propósito de encontrar las mejores condiciones de reacción, se plantearon inicialmente cinco condiciones de reacción diferentes. Las etapas de las reacciones fueron:

- 1) En un matraz provisto de agitación y atmósfera inerte ( N<sub>2</sub> ) se adicionó ciclohexano y un indicador. El matraz se colocó en un baño de agua a 60°C.
- 2) Se tituló la humedad del ciclohexano con *n*-BuLi.
- 3) Se agregó la solución de TMEDA al matraz.
- 4) Nuevamente se tituló la solución.
- 5) Se añadió el anhídrido dejando acondicionar unos minutos.
- 6) Se agregó lentamente el *n*-BuLi y se dejó reaccionar 15 minutos.
- 7) Para desactivar se adicionó agua destilada.

Las cantidades de los reactivos utilizados se muestran en la siguiente tabla:

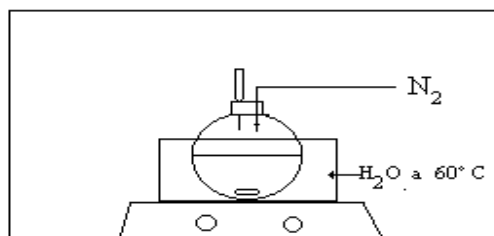
**TABLA 2.** *Condiciones de reacción.*

	<i>n</i> -BuLi ( mmol )	*AHHMF ( mmol )	TMEDA (mmol)	Observaciones
<b>Reacción 1</b>	3.568	3.454	3.362	La etapa 6 se efectuó antes de la 5.
<b>Reacción 2</b>	3.568	3.454	-----	-----
<b>Reacción 3</b>	3.568	3.454	3.362	-----
<b>Reacción 4</b>	3.568	6.908	3.362	Relación <i>n</i> -BuLi a AHHMF 1: 2
<b>Reacción 5</b>	4.069	15.9177	3.362	Relación <i>n</i> -BuLi a AHHMF 1:4

\*AHHMF : Anhídrido hexahidro-4-metilftálico

TMEDA : N,N,N,N -Tetrametilendiamina

*n*-BuLi: Butil-litio



El sistema de reacción se esquematiza a continuación:

**Figura 15.** Sistema de reacción.

Los productos de cada reacción fueron analizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas bajo las siguientes condiciones:

**TABLA 3.** Condiciones de análisis de los productos de funcionalización.

cromatógrafo de gases	espectrómetro de masas
Columna: 5% Fenil-metilsilicona Temperatura del inyector: 300°C Rampa de temperatura: 10.0° C/min Temperatura inicial del Horno: 150.0 ° C Temperatura final del horno: 300° C. Volumen de inyección: 10 µL.	Ionización: Impacto electrónico

### **5.1.2.-Reacción AHHF.**

Con el fin de favorecer la reacción de funcionalización se dosificó la adición del *n*-BuLi al reactor, previamente cargado con la cantidad total de anhídrido hexahidro-4-metilftálico.

El experimento se desarrolló de la forma siguiente:

- 1) En un matraz provisto de agitación y atmósfera inerte ( N<sub>2</sub> ) se agregaron 20 ml de ciclohexano y un indicador. El matraz se colocó en un baño de agua a 60°C.
- 2) La humedad del ciclohexano se tituló con *n*-BuLi.
- 3) Se adicionaron 0.5 mL de TMEDA.
- 4) Se agregó el anhídrido hexahidro-4-metilftálico.
- 5) Se dosificó una cantidad de *n*-BuLi (tabla 4), dejándose reaccionar 10 minutos cada vez que se hizo una nueva adición de *n*-BuLi.
- 6) Para analizar la reacción, 1 mL de alicuota de la solución de reacción se desactivó con agua destilada.
- 7) Se repitieron los pasos 4 y 5 hasta completar seis adiciones de *n*-BuLi, de esta manera siempre se mantuvo un exceso de AHHMF con respecto al *n*-BuLi.

***TABLA 4.- Condiciones de reacción.***

	<b><i>n</i>-BuLi (mmol)</b>	<b>*AHHMF (mmol)</b>	<b>Relación molar AHHMF/ <i>n</i>-BuLi</b>
<b>AHHF 1</b>	0.929	13.817	14.87
<b>AHHF 2</b>	0.929	12.244	13.18

<b>AHHF 3</b>	0.929	11.741	12.64
<b>AHHF 4</b>	0.929	10.321	11.11
<b>AHHF 5</b>	0.929	8.955	9.64
<b>AHHF 6</b>	1.858	6.761	7.28
<b>Mmol totales</b>	6.503		

Los productos de cada etapa fueron analizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 4.2.

### **5.1.3.-Reacción TAHHF.**

Como se mencionó previamente, la polaridad del medio es una de las variables que determinan la reactividad/selectividad del sitio activo; por lo tanto, con el propósito de investigar el efecto que se tiene sobre la selectividad del sistema un incremento en la polaridad del disolvente se propuso el siguiente experimento.

Se utilizó una mezcla de ciclohexano/THF con una relación 2/1. La cantidad de n-buLi y AHHMF se muestra en la tabla 4.3.1., las condiciones de reacción y de análisis de los productos fueron las indicadas en el experimento anterior.

***TABLA 5. Cantidad de reactivos.***

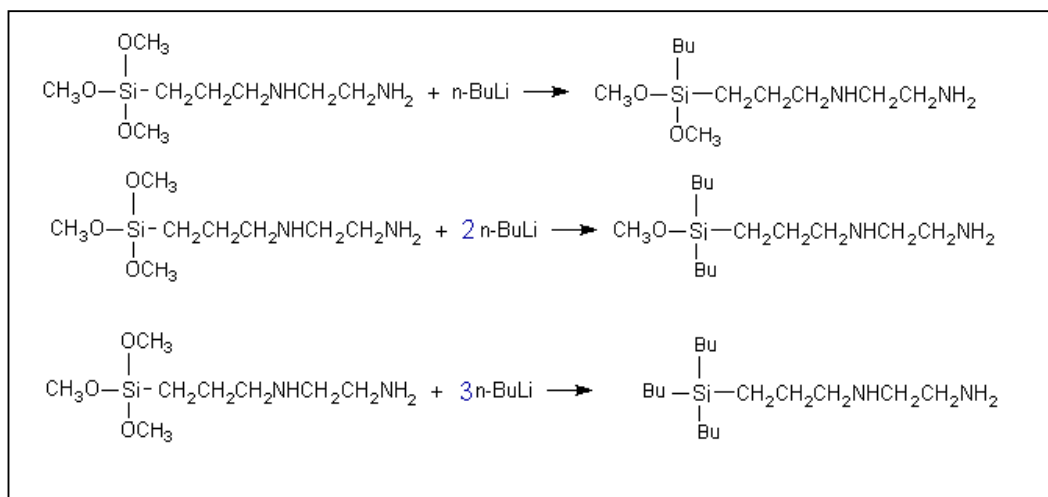
<b>Experimento</b>	<b><i>n</i>-BuLi ( mmol )</b>	<b>*AHHMF ( mmol )</b>
<b>TAHHF 1</b>	0.929	13.8177
<b>TAHHF 2</b>	0.929	12.244



<b>TAHHF 3</b>	0.929	11.741
<b>TAHHF 4</b>	0.929	10.301
<b>TAHHF 5</b>	1.858	-----
<b>Mmol totales</b>	5.574	

## 5.2.- Reacciones de acoplamiento.

Se investigó la factibilidad de utilizar el (3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  como agente acoplante. Las reacciones posibles de este reactivo frente al n-buLi, se muestran en la figura 16.



**Figura 16.** Reacciones del n-buLi con  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Las condiciones de reacción de los experimentos realizados con este agente acoplante se muestran a continuación

### 5.2.1.- Reacción con *n*-butil-litio.

Debido a la reactividad del agente acoplante  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  la reacción se realizó a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , los pasos de la reacción fueron:

- En un matraz provisto de agitación y atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) se adicionó 20 mL de ciclohexano y un indicador.
- La humedad del ciclohexano se tituló con *n*-buLi.
- Se añadió el *n*-buLi (1.8125 mmol).
- Se agregó lentamente el acoplante (1.22 mmol) y se dejó reaccionar 5 minutos.
- Se adicionó agua destilada para desactivar.

Los productos de cada reacción se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas, las condiciones se muestran en la tabla 6.

**TABLA 6.** Condiciones de análisis por CG-EM.

Cromatógrafo de gases	Espectrómetro de masas
Columna: 5% Fenil-metilsilicona Temperatura del inyector: $300^\circ\text{C}$ Rampa de temperatura: $5.0^\circ\text{C}/\text{min}$ Temperatura inicial del Horno: $150.0^\circ\text{C}$ Temperatura final del horno: $300^\circ\text{C}$ . Volumen de inyección: $10\ \mu\text{L}$ .	Ionización: Impacto electrónico

Una vez terminada esta reacción, se planteó un segundo experimento en el cual se sustituye el *n*-BuLi por un oligómero de butadieno con el fin de investigar el efecto que tiene el tamaño de la especie activa sobre la reactividad del sistema.

### **5.2.2. Reacción con polibutadienil-litio.**

Las reacción de polimerización se llevó acabo en un reactor de polimerización aniónica al igual que la reacción con el agente acoplante. A continuación se describe el procedimiento.

Reactivos y equipo:

- ❖ 100 ml 1,3 Butadieno.
- ❖
- ❖ 10 ml de *n*-BuLi 1.6 M
- ❖ 1 ml  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- ❖ Ciclohexano
- ❖ Reactor de polimerización aniónica.
- ❖ Temperatura de reacción 70° C.

En el reactor se midieron 500 ml de ciclohexano, se dejó acondicionar a la temperatura de trabajo, se tituló la humedad del sistema con *n*-BuLi ; se adicionó el 1,3-butadieno dejándose acondicionar a la temperatura de trabajo por espacio de 5 minutos, posteriormente se inyectaron los 10 ml de *n*-BuLi y se dejó reaccionar hasta que la presión del sistema se estabilizó así como la temperatura, se tomó muestra de este polibutadieno y al contenido restante del reactor se le agregó el  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  y se dejó reaccionar por espacio de 10 minutos. Se tomo muestra de este polibutadieno.

Ambas muestras de polibutadieno se metieron a la estufa de vacío a una temperatura de 50°C; una vez evaporado el disolvente fueron analizadas por Cromatografía de permeación en gel con las siguientes condiciones:

Temperatura del Horno: 40° C.

Columnas: Shodex KF 804, KF 802, KF 801 y KF801.

Detector: Índice de refracción

Disolvente: Tetrahidrofurano

Flujo: 1.0 mL/ min

Estándares: Poliestireno

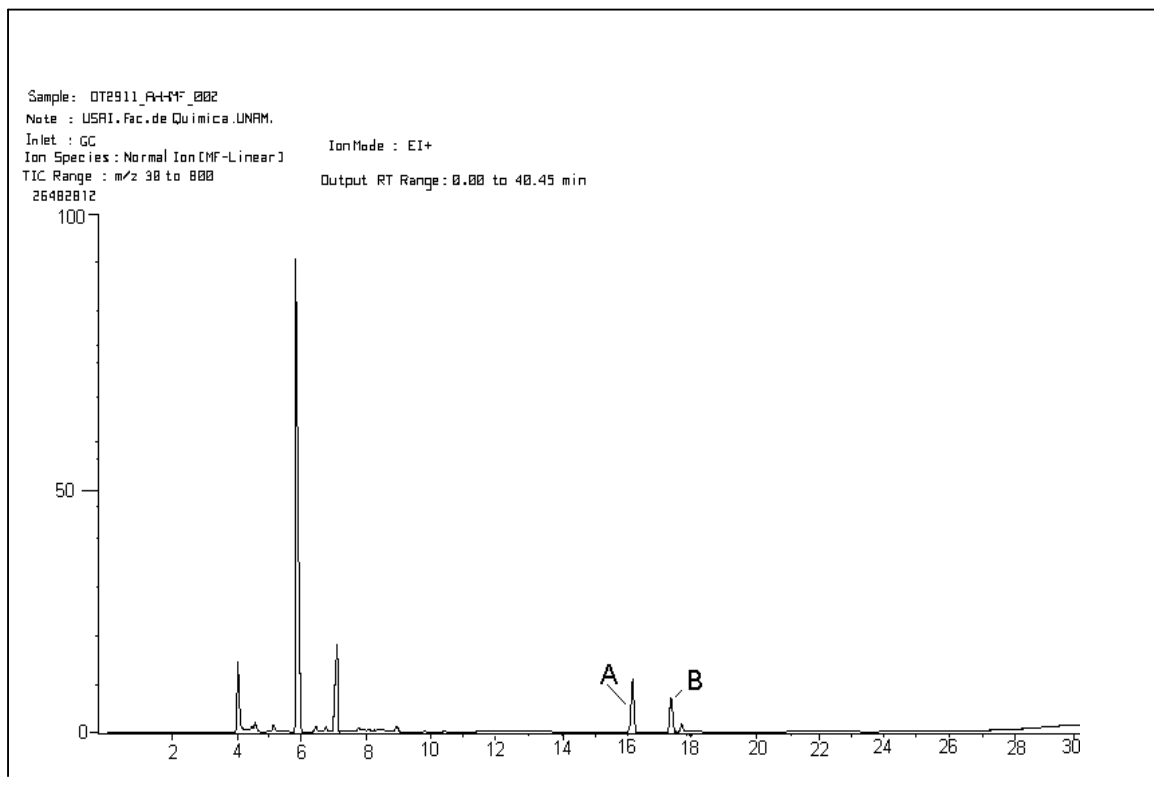
Una vez concluida esta parte, pasaremos a los resultados de todas las reacciones.

## 6. Resultados experimentales.

### 6.1. Reacciones de funcionalización.

#### 6.1.1. Pureza del anhídrido hexahidro-4-metilftálico.

En el cromatograma de la figura 17, resultado de la inyección del anhídrido hexahidro-4-metilftálico, se observa un pico (“A”) en un tiempo de retención de 16.17 minutos correspondiente al anhídrido AHHMF, y un segundo producto (“B”) en un tiempo de retención de 17.21 minutos que pertenece al anhídrido hexahidro-ftálico.



*Figura 17. Cromatograma de la materia prima (AHHMF).*

En base a los resultados de esta inyección, se presentan en las siguientes secciones los resultados de la reacción de esta especie con el *n*-buLi.

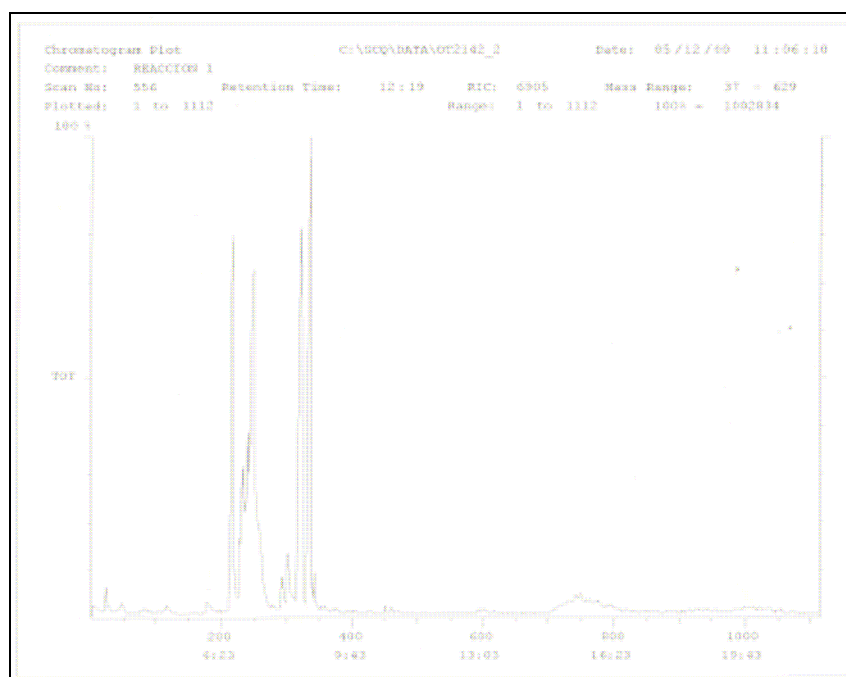
### 6.1.2. Reacciones del anhídrido AHHF.

Como se menciona anteriormente esta primera serie de 5 reacciones contempla la manipulación de distintas variables, a continuación se exponen los resultados que se obtuvieron.

#### Reacción 1.

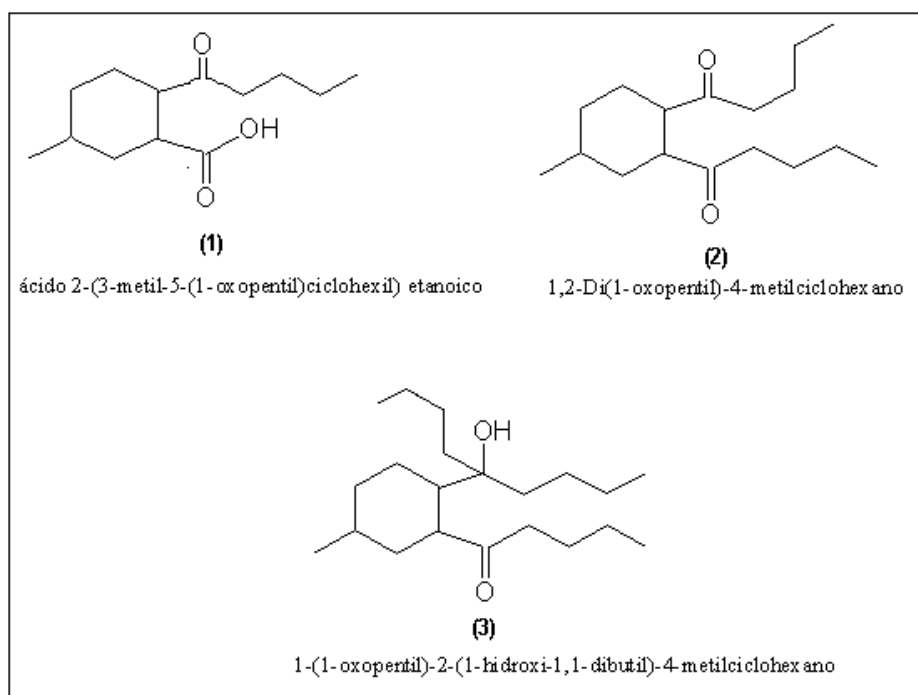
Los productos de la reacción que se proponen se hicieron en base a los espectros de masas de los picos y a los mecanismos de fragmentación presentados en el apéndice 2.

En la figura 19 se presenta el cromatograma que se obtuvo de esta reacción.



*Figura 18. Cromatograma de la reacción 1.*

Los números (1), (2) y (3) en el cromatograma anterior indican los productos identificados que se muestran en la siguiente figura:

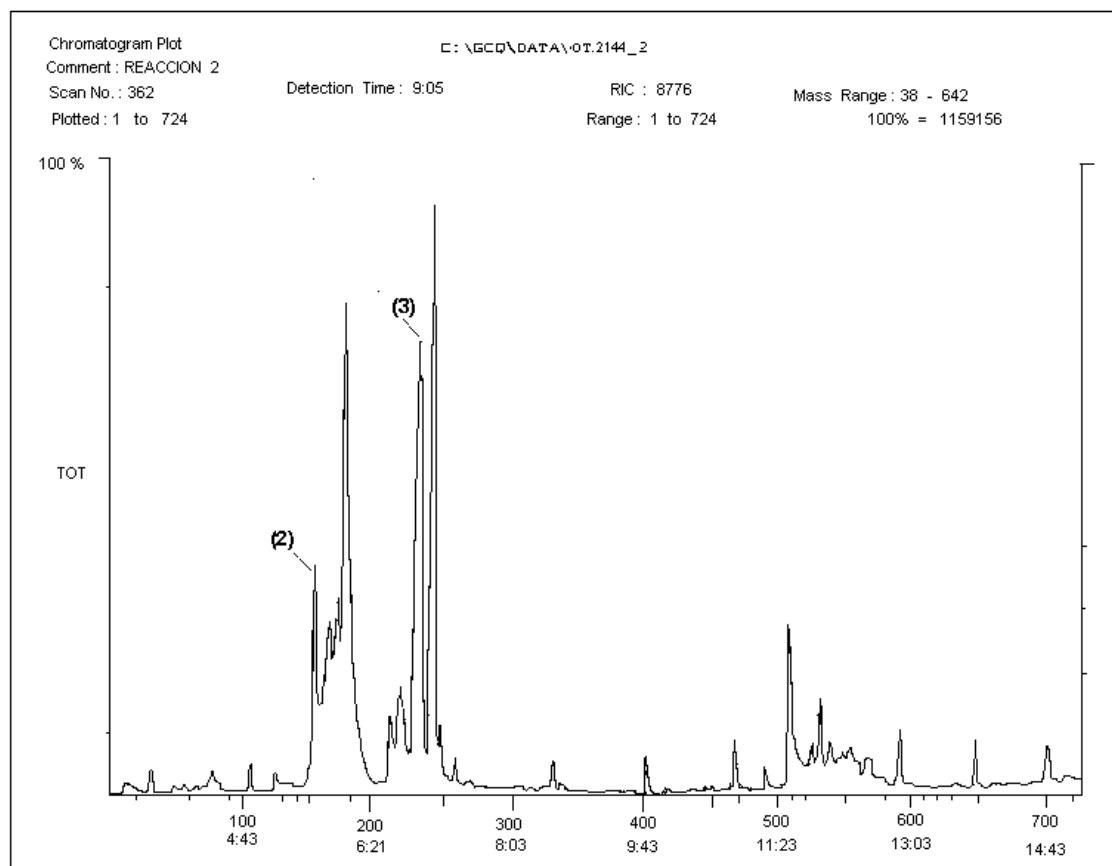


**Figura 19.** Estructuras químicas de los productos de reacción

La formación de los productos propuestos pueden explicarse si se considera que las moléculas de *n*-butil-litio en ciclohexano se encuentran como agregados que se separan, en parte, al adicionar TMEDA; las moléculas “libres” de *n*-buLi reaccionan con una molécula del anhídrido y generan el producto marcado como (1). Las moléculas de *n*-buLi que permanecen como agregados, por estar más juntas espacialmente reaccionan de una manera sucesiva frente a una molécula del anhídrido produciendo los compuestos (2) y (3). Así, en esta reacción el producto funcionalizado (1), esta en una proporción muy pequeña comparado con los productos (2) y (3). El porcentaje de *n*-buLi “libre” ha debido ser pequeña.

### Reacción 2.

La variante de esta reacción fue el no haber adicionado TMEDA. Los resultados se muestran en el siguiente cromatograma:



**Figura 20.** Cromatograma de la reacción 2.

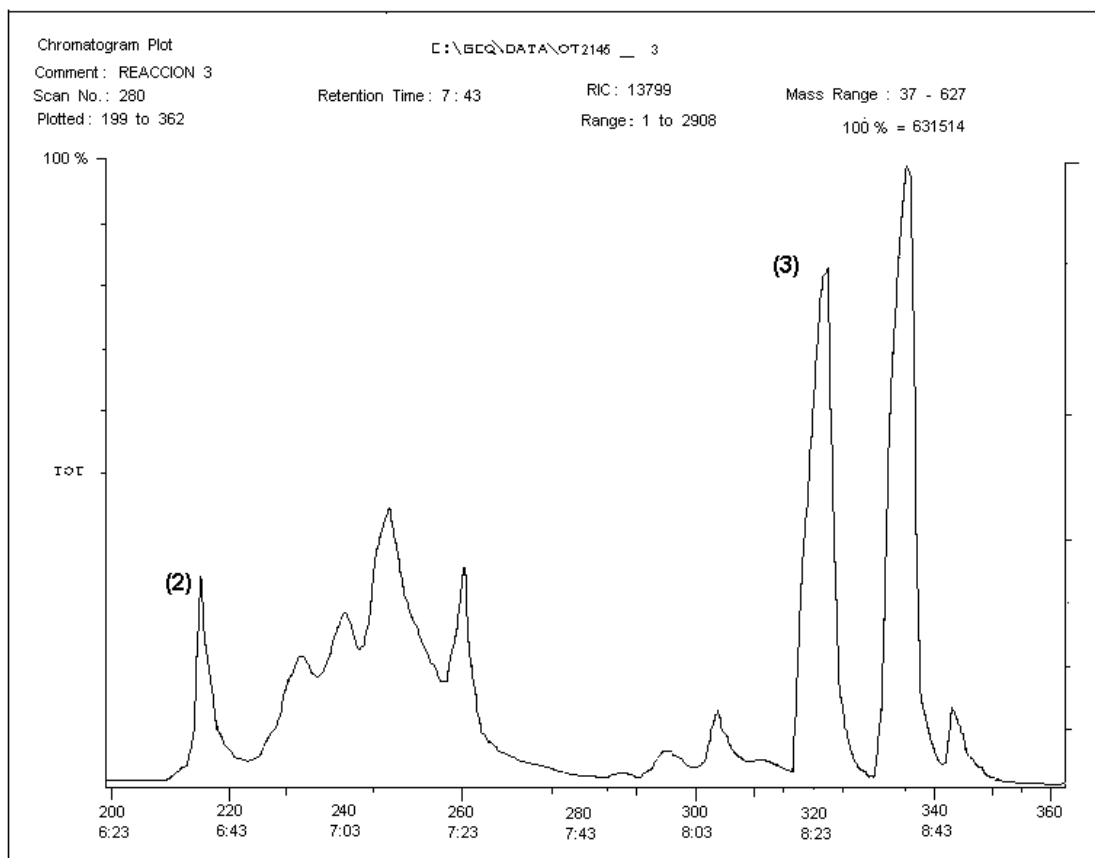
Ante la ausencia de TMEDA, las moléculas de *n*-BuLi se encuentran como agregados, por lo que al reaccionar frente a una molécula de anhídrido, no puede producirse la adición de una sola molécula de *n*-BuLi libre ; lo que genera los compuestos con adiciones sucesivas.

En el cromatograma 20, se nota la ausencia del producto (1) y una mayor proporción del producto con tres moléculas de *n*-BuLi en comparación al de la adición de dos moléculas, identificados como (2) y (3) en la figura 20.



### Reacción 3.

El cromatograma de la figura 21, muestra los productos que se obtuvieron para esta reacción en la que se varió el orden de adición de *n*-BuLi con respecto a la reacción 1.



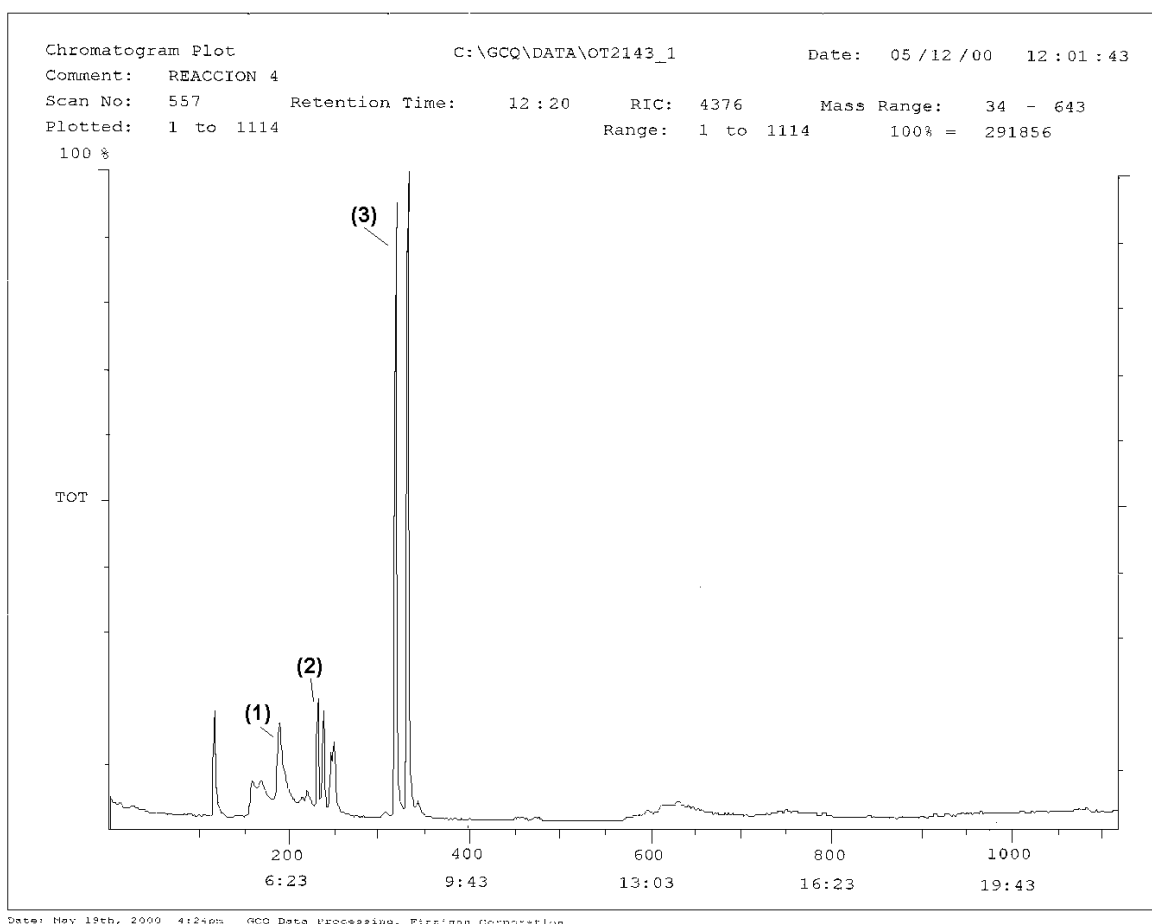
**Figura 21.** Cromatograma de la reacción 3.

Los productos que se identificaron para esta reacción fueron nuevamente el producto (2) y el (3), con la adición de dos y tres moléculas de *n*-BuLi al anhídrido respectivamente; no se detectó la presencia del producto funcionalizado.

La presencia de TMEDA debería haber permitido observar una mayor cantidad de producto funcionalizado, pero no es así debido a que la reacción se hizo agregando el *n*-BuLi al matraz, por lo que el TMEDA no actuó sobre los agregados del compuesto organolitado.

#### Reacción 4.

En esta reacción se modificó la relación estequiométrica de los reactivos, aumentando la cantidad de anhídrido en una relación 1:2. El cromatograma para la reacción 4 se presenta en la figura 22.



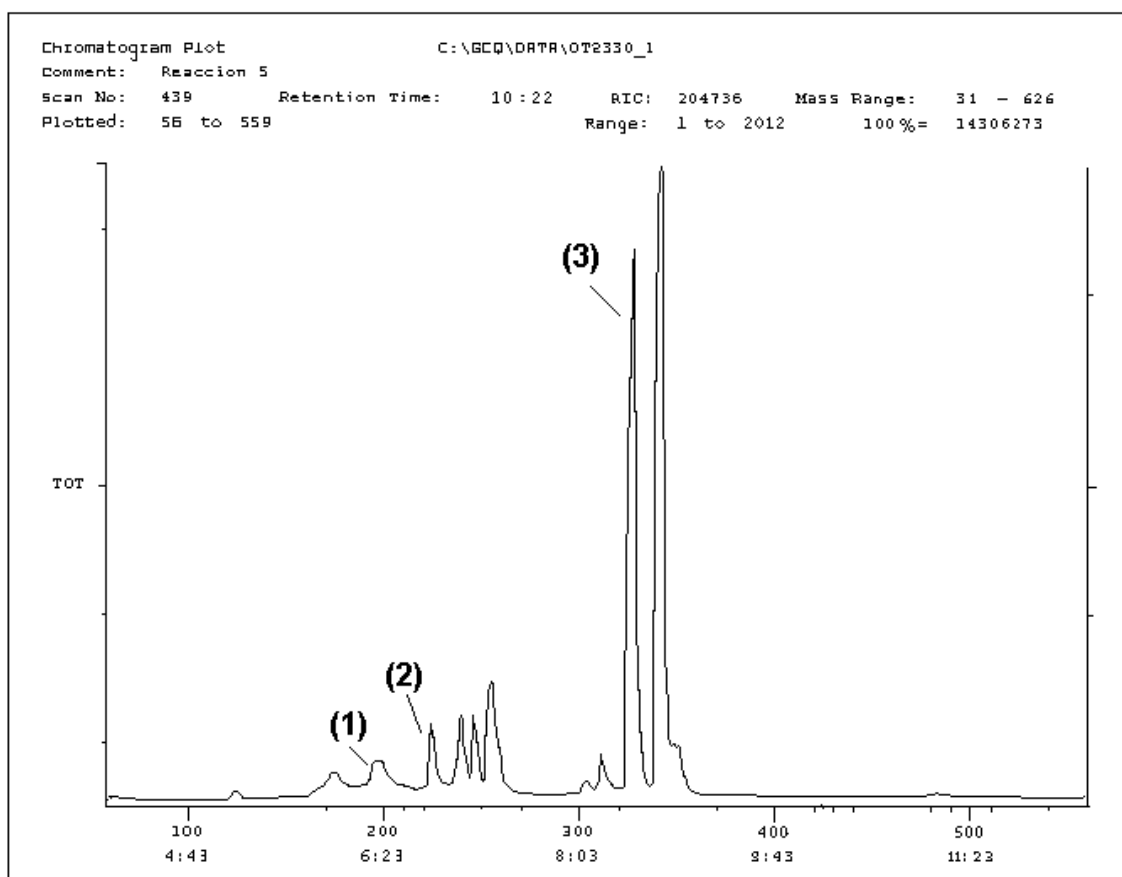
**Figura 22.** Cromatograma para la reacción 4.

El producto principal de esta reacción es el que tiene tres moléculas de *n*-BuLi en la molécula de anhídrido (3); el producto funcionalizado (1) esta presente en una relación casi igual al producto con dos moléculas de *n*-BuLi (2). La presencia del producto funcionalizado en esta reacción se favoreció debido a que una molécula de *n*-BuLi

encontró en su medio más moléculas de anhídrido y así se favoreció la adición de una sola molécula al anhídrido.

### Reacción 5.

En este experimento se modificó nuevamente la relación estequiométrica de los reactivos, se aumentó la cantidad de anhídrido en una relación 1:4 con respecto a las mmol del *n*-BuLi. Los resultados para la reacción 5, se presentan en el cromatograma de la figura 23.



*Figura 23. Cromatograma para la reacción 5.*

El producto predominante en esta reacción es la adición de tres moléculas de *n*-BuLi a la molécula de anhídrido. El producto funcionalizado (1) está en una pequeña proporción al igual que el producto (2). En esta reacción al estar en una mayor relación molar el

anhídrido en comparación a la reacción 4, se esperaría que la cantidad de producto funcionalizado hubiera aumentado; pero no fue así, debido a que, aún con un ambiente rico en anhídrido, a los agregados de *n*-BuLi, les es más sencillo reaccionar con una sola molécula de anhídrido por su cercanía espacial.

En resumen, los efectos observados en estas cinco reacciones fueron:

Por los resultados de la reacción 2 y 3, la presencia de TMEDA cambia poco la distribución de los productos, por que esta base de Lewis no actuó sobre el *n*-BuLi.

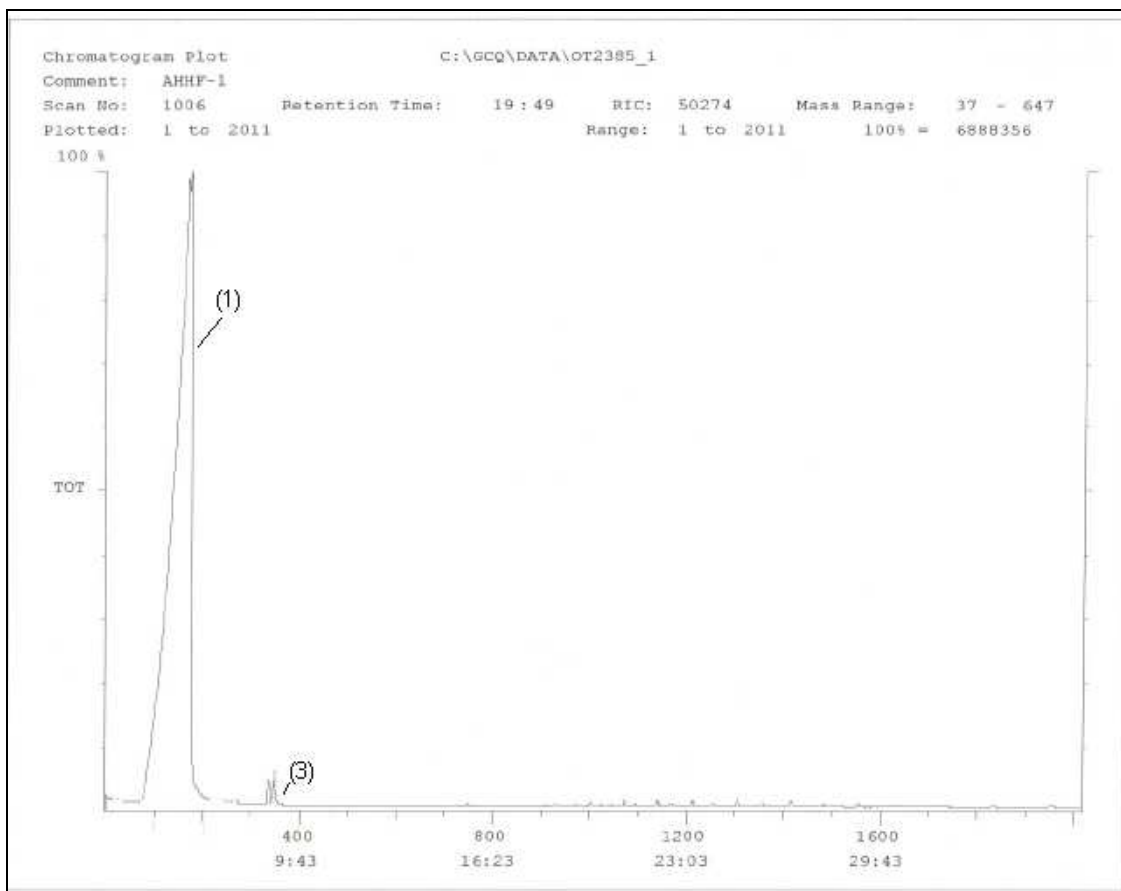
En las reacciones 1 y 3 se manipuló la forma de adicionar los reactivos; en la reacción 1 se tiene una pequeña cantidad del producto funcionalizado debido a que había menos agregados de *n*-BuLi.

Los resultados de la reacciones 4 y 5, están vinculados a la relación estequiométrica de *n*-BuLi/AHHM. Al aumentar la relación estequiométrica por arriba de dos, no se favorece la reacción de funcionalización; la molécula de *n*-BuLi prefiere reaccionar con una sola molécula de anhídrido por su cercanía espacial.

### **6.1.3. Reacciones AHHF.**

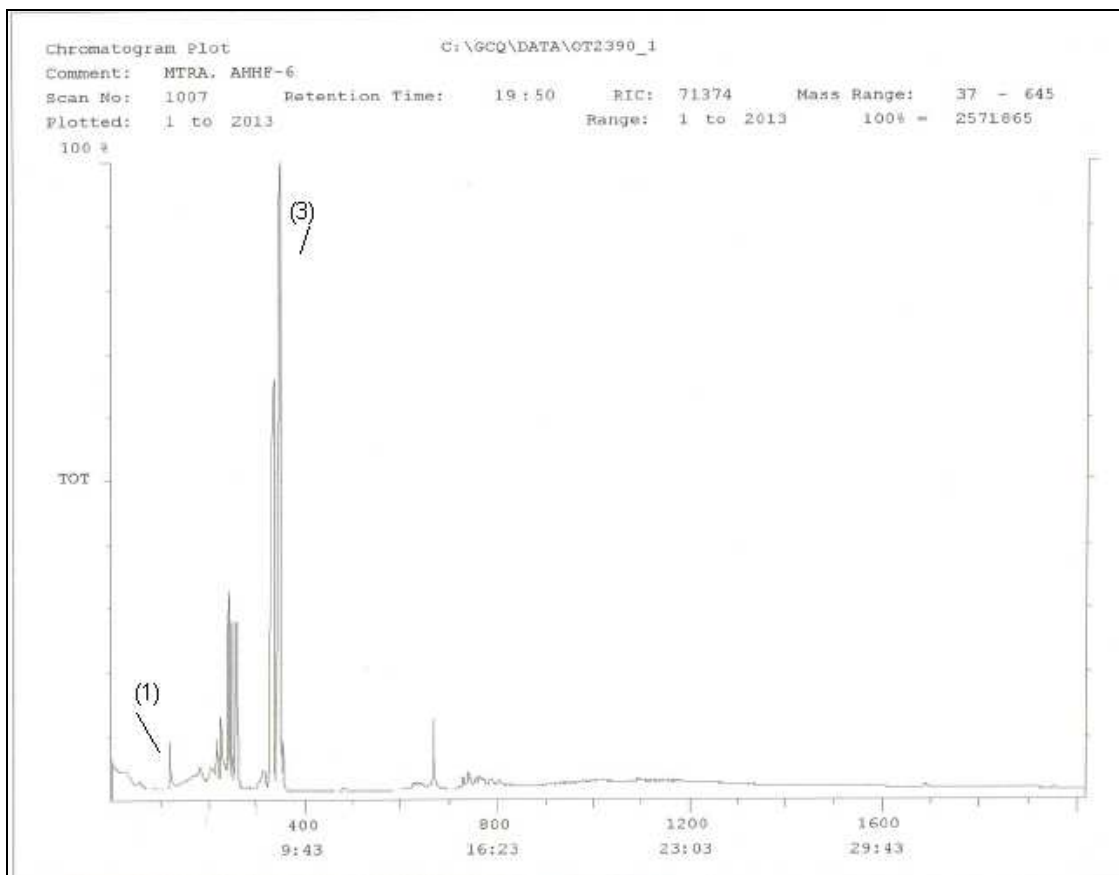
Los resultados para esta serie muestran el efecto de la dosificación del *n*-BuLi. Se mostraran los cromatograma obtenidos para cada reacción. La identificación de los productos se basó en base a los mecanismos de fragmentación del apéndice 2.

El primer cromatograma que se presenta en esta sección es para la reacción AHHF-1.



**Figura 24.** Cromatograma para la reacción AHHF-1.

Los resultados para la reacción AHHF-1 muestran una cantidad muy grande del producto funcionalizado (1) y una cantidad pequeña del producto con tres moléculas del n-buLi(3). Al aumentar la cantidad de n-buLi como se observa en la figura siguiente desaparece el producto funcionalizado y aumenta la cantidad del producto con tres moléculas de n-buLi, esta relación de productos permanece constante hasta el final de la reacción.



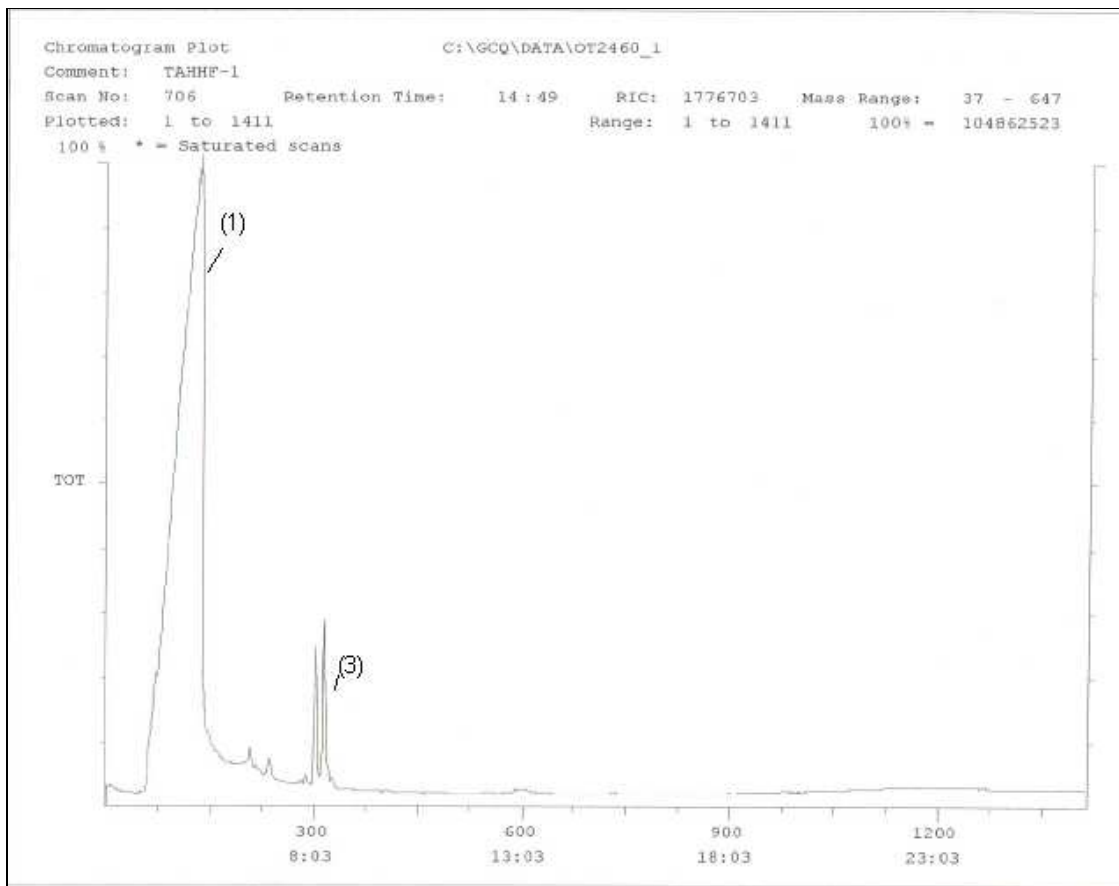
*Figura 25. Cromatograma para la reacción AHHF-6.*

Los resultados de este experimento confirman los resultados de la reacción 5, el exceso de anhídrido no favorece la formación del producto funcionalizado, los agregados de  $n\text{-BuLi}$  por su distribución espacial reaccionan preferentemente con una sola molécula de anhídrido.

#### **6.1.4. Reacciones TAHHF.**

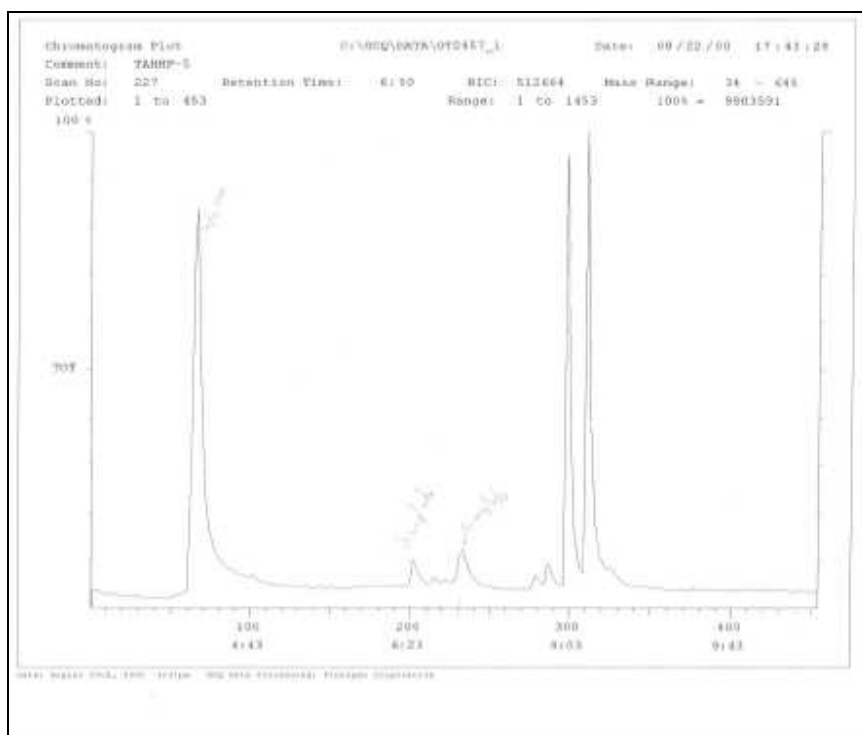
A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron con las mismas condiciones de trabajo del experimento anterior, sólo se varió la polaridad del disolvente. La identificación de los productos se fundamentó en los mecanismos de fragmentación del apéndice 2.

Los primeros resultados para esta serie de cinco muestras, se presenta en la figura 26.



**Figura 26.** Cromatograma para la reacción TAHHF-1.

En este cromatograma inicial, se observa que el producto funcionalizado (1) está en mayor proporción que el producto identificado como (3). Al ir aumentando la concentración de *n-buLi* el producto funcionalizado disminuye, y aumenta la concentración del producto 3, como se puede observar en la figura 27, el cual es el último cromatograma de la serie.



**Figura 27.** Cromatograma para la reacción TAHHF-5.

Cabe señalar que el efecto del aumento de polaridad del disolvente permite un control del producto funcionalizado producto con tres moléculas de *n-buLi*. Debido a la agregación menor del *n-buLi* por la presencia del THF, estas moléculas al estar más libres reaccionan con el anhídrido en forma más selectiva.

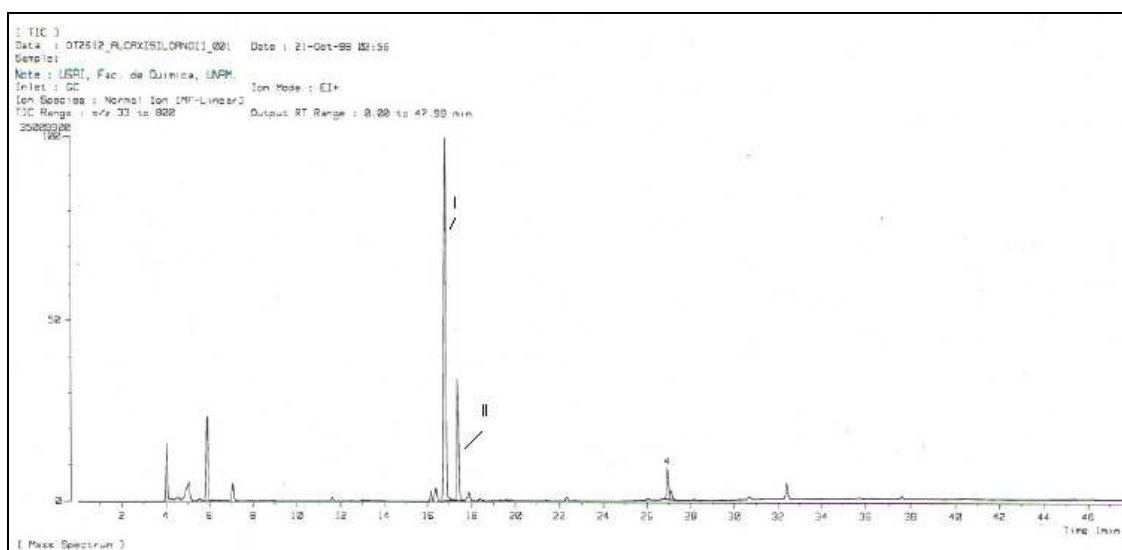
Con lo anterior se concluyen los resultados de las reacciones de funcionalización, a continuación se exponen los resultados de las reacciones de acoplamiento.



## 6.2. Reacciones de acoplamiento

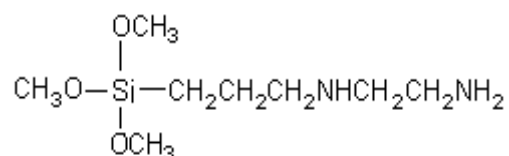
### 6.2.1. Pureza del N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano.

Al agente de acoplamiento que se utilizó en esta serie de reacciones fue el N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano. La identificación de los productos se hizo con base a los mecanismos de fragmentación del apéndice 3.

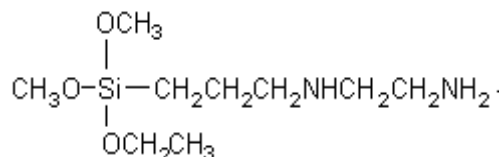


*Figura 28. Cromatograma de gases del agente de terminación.*

El pico (I) en un tiempo de retención de 16.80 minutos fue asignado al N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano.



Se observa en el cromatograma un segundo pico (II) de apreciable tamaño en un tiempo de retención de 17.38 minutos, la especie asignada fue N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)dimetoxi-etoxisilano.

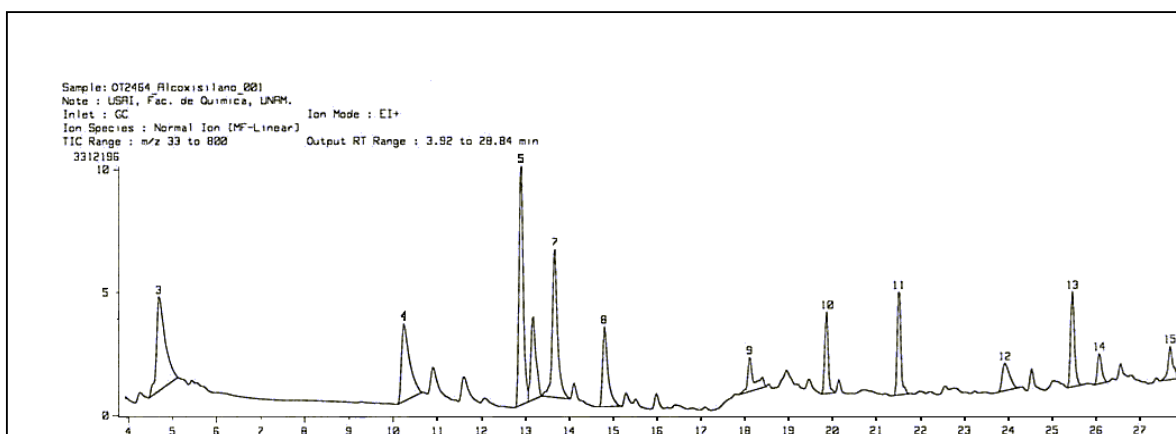


Los resultados anteriores indican que el agente de terminación no es 100% puro, existe una segunda molécula que puede proporcionar sus propios productos de reacción.

Una vez identificadas las dos especies presentes en el agente de terminación, se exponen a continuación los resultados de la reacción con *n*-butil-litio.

### 6.2.2. Reacción con *n*-buLi.

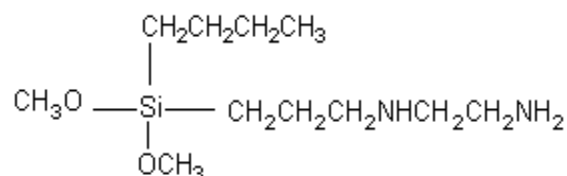
El cromatograma resultado de la reacción del *n*-butil-litio con el agente de terminación, se presenta en la figura 29.



**Figura 29.** Cromatograma de productos de reacción.

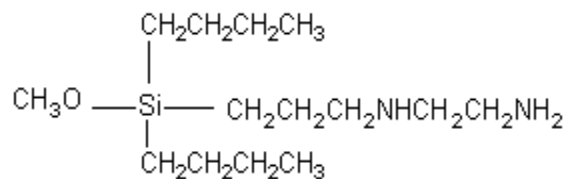
Los espectros de masas de los productos del cromatograma de la figura 29, así como los mecanismos de fragmentación que permitieron establecer la identidad de los mismos se presentan en el apéndice 4.

De la serie de picos se identificaron cuatro productos de la reacción; el primero el N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)butil-dimetoxisilano en un tiempo de retención de 10.24 minutos.



La molécula de silicio reacciona con el *n*-BuLi por medio de una reacción de sustitución.

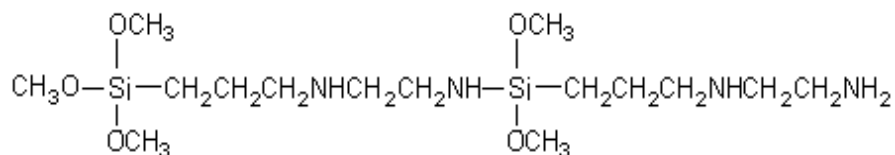
El segundo compuesto que se identificó en un tiempo de retención de 12.91 minutos fue N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)dibutil-metoxisilano.



Este producto surge de la sustitución de dos grupos metoxi por dos mol de *n*-BuLi.

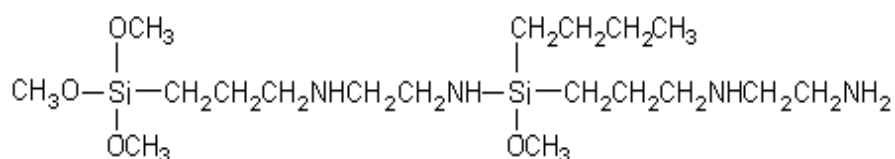
Debido a la estructura semejante de ambos compuestos, el factor de respuesta del detector puede considerarse igual para ambos picos, por lo cual se pueden comparar las áreas de estos productos, siendo mayor para el producto disustituido.

El tercer producto identificado del cromatograma de la figura 29, es el pico en un tiempo de retención de 26.06 minutos, siendo la molécula mostrada a continuación:



Esta molécula es resultado de la reacción de dos moléculas de N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano.

El cuarto producto se formó entre la reacción de una molécula de N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano y una molécula del producto monosustituido:



Correspondiendo en el cromatograma de la figura 29 al pico en un tiempo de retención de 27.69 minutos.

Al observar la intensidad de los picos identificados en el cromatograma, el producto disustituido es de mayor proporción con respecto al monosustituido. Esto debido a que el TMEDA rompe algunos de los agregados de *n*-BuLi, pero los que permanecen como hexámeros, reaccionan en un solo paso con una molécula del agente acoplante.

Bajo estas condiciones el producto trisustituido no se identificó; debido al impedimento estérico que presenta la molécula disustituida.

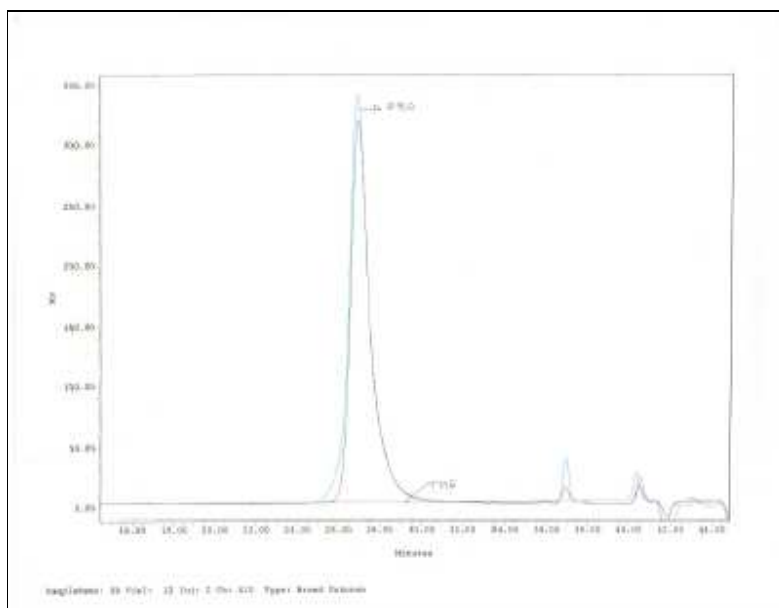
Así mismo se identificaron dos moléculas de un mayor tamaño, provenientes en una primera etapa de una reacción ácido-base entre N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano y el *n*-butil-litio.

Este mismo agente de terminación se hizo reaccionar con una molécula de mayor tamaño como el polibutadieno de cierto peso molecular, los resultados de esta reacción se presentan a continuación

.

### 6.2.3. Reacción con polibutadienil-litio

El cromatograma de permeación de gel de la figura 30 representa los resultados del polibutadieno sin agente acoplante y de la reacción del agente acoplante N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano con el polibutadieno.



*Figura 30. Cromatograma de permeación de gel.*

Los datos de peso molecular obtenidos de estos picos se resumen en la tabla que se muestra a continuación

*TABLA 7. Resultados de peso molecular.*

Muestra	MW (daltons)	Polidispersidad
Polibutadieno	8256	1.24
Polibutadieno acoplado (PBA)	8591	1.29

Al analizar los resultados de GPC el producto polibutadieno acoplado tiene un peso molecular casi igual al polibutadieno sin acoplar; debido a la similitud del peso molecular de ambos polímeros, podemos decir que no hubo reacción de disustitución, en la cual dos cadenas de polibutadieno se enlazan a una molécula del agente acoplante, probablemente sólo se haya dado una reacción de sustitución en una relación de 1:1. Así mismo, el pico del polibutadieno acoplado indica pesos moleculares mayores.

Con los resultados se concluye que el agente acoplante con la sustitución de un grupo metoxi por una molécula de polibutadienil-litio, presenta un mayor impedimento estérico para que pueda reaccionar una segunda molécula con este agente acoplante monosustituido.

## 7. Conclusiones y recomendaciones.

Con base en los resultados de la reacción de funcionalización del *n*-BuLi con el anhídrido hexahidro-4-metilftálico se concluye que:

La presencia de TMEDA cambia poco la distribución de los productos, una mayor concentración de esta especie podría favorecer el producto funcionalizado.

En la relación *n*-BuLi:AHHMF (1:2) hay una mayor formación del producto funcionalizado, comparado con los resultados de la relación (1:4).

La presencia de THF aumenta en una cantidad apreciable el producto funcionalizado, debido a su mayor efectividad como base de Lewis sobre el *n*-butil-litio; por lo que se deben extrapolar estas condiciones de trabajo a un experimento, con la variante de sustituir la molécula de *n*-butil-litio por una cadena de polibutadienil-litio.

La reactividad de *n*-butil-litio frente al AHHMF presenta un problema de selectividad, en la cuál esta determinada mas fuertemente por la polaridad del medio (THF) que por la relación AHHMF/ *n*-BuLi.

De la reacción del *n*-BuLi con el N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano la conclusión es que se obtienen los productos mono y di sustituidos, siendo este último el que esta en mayor proporción.

En cambio la reacción del polibutadienil-litio con el silano resulta una monosustitución, existe un impedimento estérico para formar el producto disustituido.

Este material no puede utilizarse como agente de acoplamiento en comparación al SnCl<sub>4</sub>. En cambio si puede utilizarse como agente funcionalizante, la caracterización de este producto se debe hacer por otra técnica alternativa como es Resonancia Magnética Nuclear.

## 8. Bibliografía.

1. Quirk, R.P., Yin J., Guo S.H. Hu X.W., *Rubber Chem. Tech.*, **648**, (1995).
2. Parham, *J.Org.Chem.*, **41**, 1268(1976).
3. Charlier, P.; Jerome, R.; Teysie, P. *Macromolecules*, **19**, 1831(1986).
4. Quirk, R.P. y Lynch, T. *Macromolecules*, **26**, 1206 (1993).
5. Ueda, K., Hirao, y Nakahama, S. *Macromolecules*, **23**, 939 (1990).
6. M. Morton. **Anionic polymerization: Principles and practice**. Academic Press, Nueva York, 1983, 244p.
7. M. P., Stevens. **Polymer Chemistry an introduction**. ed. Oxford University Press, Nueva York, 1999, 551 p.
8. Campbell, I.M. **Introduction to Synthetic polymers**. "a. Oxford University Press, Nueva York, 2000, 221p.
9. Quirk, R.P. y Yin, J. *J.Polym Sci., Parte A: Poly. Chem.*, **30**, 2349 (1992).
10. R.P. Quirk y Y. Lee. *Macromol.Symp.* **157**, 161 (2000).



11. Hirai, A., *et al. Makromol. Chem., Rapid Commun.* **3**, 941(1982).
12. Morton, M., Helminiak, T.E., Gadkary, S.D. y Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **57**, 471 (1962).
13. Solomons, G. y Fryhle, C. **Organic Chemistry**. 7<sup>a</sup>. Ed. John Wiley & Sons. Nueva York, 2000, 1255p.
14. Schaefgen, J. y Flory P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2709(1948).
15. Roovers, J.E. y Bywater, S. *Macromolecules*, **7**, 747(1971).
16. Lambert, O. , Reutenauer, G.H. y Dumas P. *Macromol.Symp.* **134**, 97 (2000).
17. B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Romiger. *Angew. Chem*,**112**,4299(200).
18. Hunt, B.J. y Janes, M.I. **Polymer Characterization**. Blackie Academic & Professional, Gran Bretaña, 1993.
19. Lattiner, R.P. y Harris, R.E. *Rubber Chem. Tech.* **58**, 577 (1985).
20. Lattiner, R.P. y Harris, R.E. *Rubber Chem. Tech.* **62**, 548 (1989).
21. Mann, C.K., Vickers, J. y Gulick, M. **Instrumental Analysis**. Harper & Row Publishers, Nueva York, 1974, 766 p.

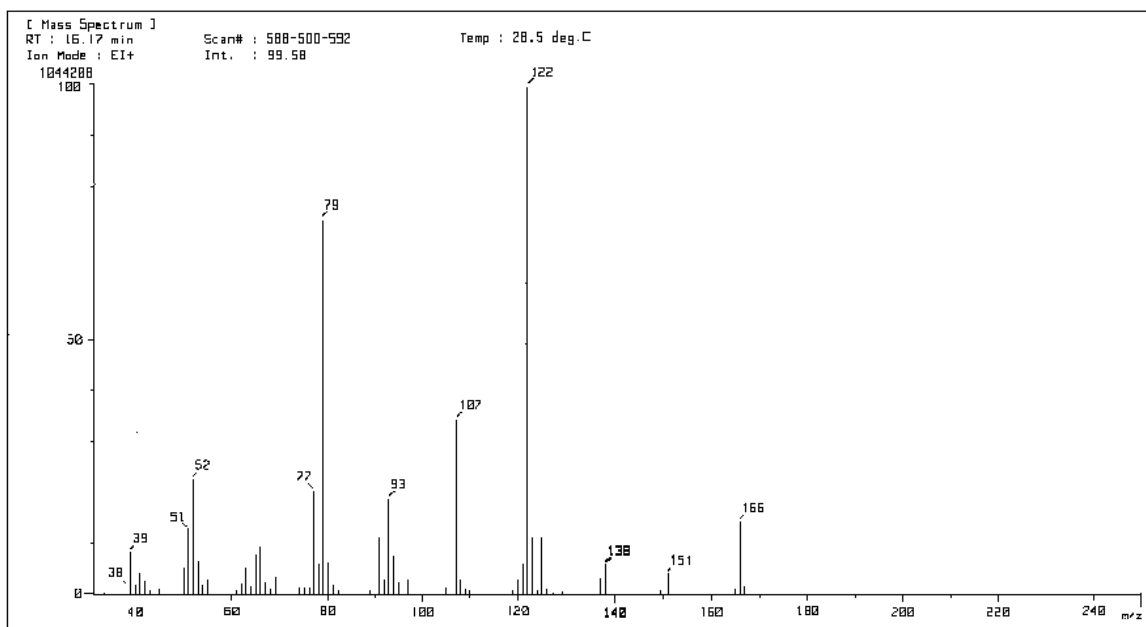
23. L.m. Pratt, A.W. Streitweiser, *J.Org. Chem.*, **68**, 2830-2838(2003).
24. Glockner, G. **Polymer Characterization by liquid Chromatography**. **Journal of chromatography library**, volumen 34, El sevier, Nueva York, 1987.
25. Kroschwitz, J. Polymers: **Polymer Characterization and analysis**. Enciclopedia reprint series. Wley-Interscience, NY, 1990, 957 p.
22. Stevens, M. **Polymer chemistry an introduction**. 2<sup>a</sup>. Edición, Oxford university Press. Nueva York, 1990.
23. Crompton, T.P. **Practical polymer analysis**. Plenum Press. Nueva York, 1993, 822p.
24. Iatrou, H., Mays, J. y Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **31**, 6697(1998).
26. C.M.P. Kronenburg, E at al. *Chem.Eur. J.*,**11**,253-261(2005).



## Apéndice 1.

En este apartado se presentan los mecanismos de fragmentación para el anhídrido hexahidro-4-metilftálico.

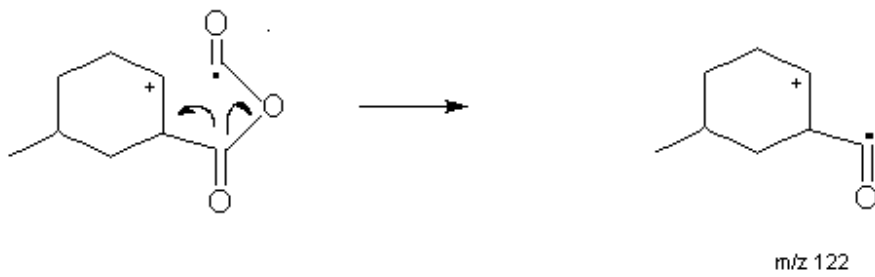
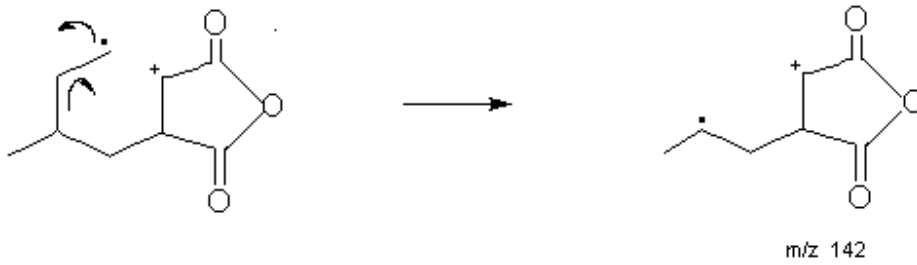
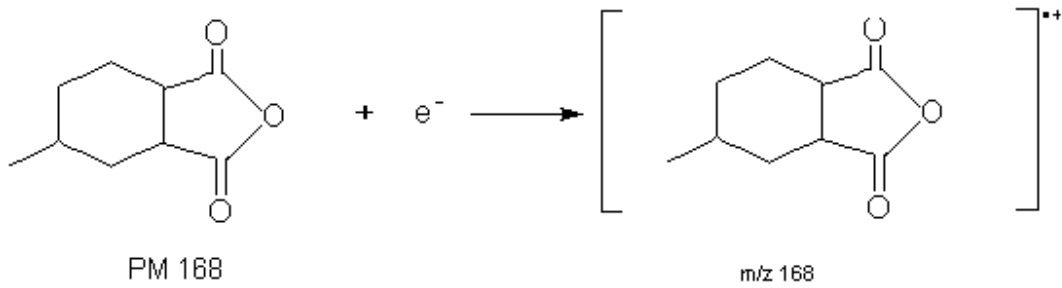
En el cromatograma de la figura 17 se identificaron dos productos; el primero que se encuentra en un tiempo de retención de 16.17 minutos correspondientes al espectro de masas que se muestra a continuación:



*Figura 31. Espectro de masa del anhídrido hexahidro-4-metilftálico.*

A continuación se propone el mecanismo de fragmentación del anhídrido hexahidro-4-metilftálico.

El ion molecular corresponde a un m/z 168..



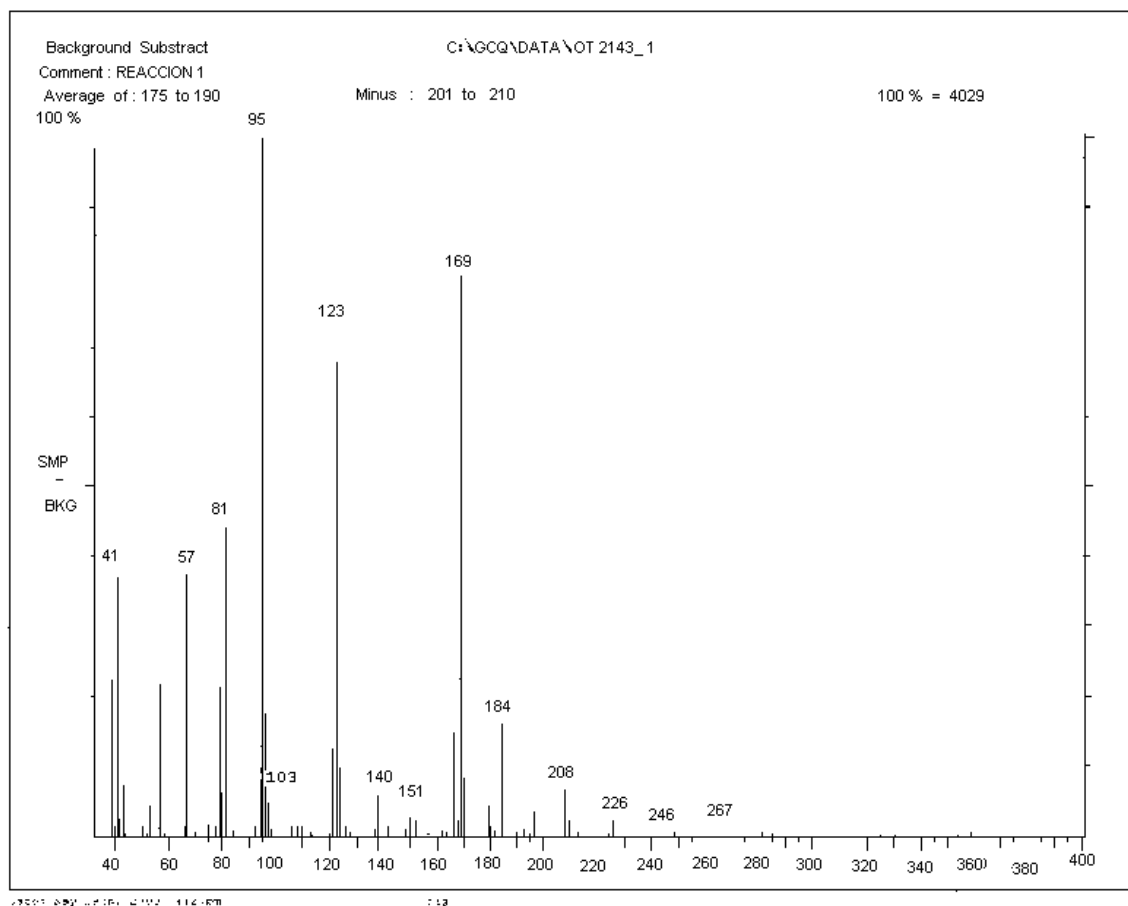
El ion molecular corresponde a un m/z 168 que no se observa en el espectro de masas. El pico base en 122 m/z.

## Apéndice 2.

En esta sección se proponen los mecanismos de fragmentación de las moléculas identificadas para las series de reacciones HHMF.

### Reacción 1.

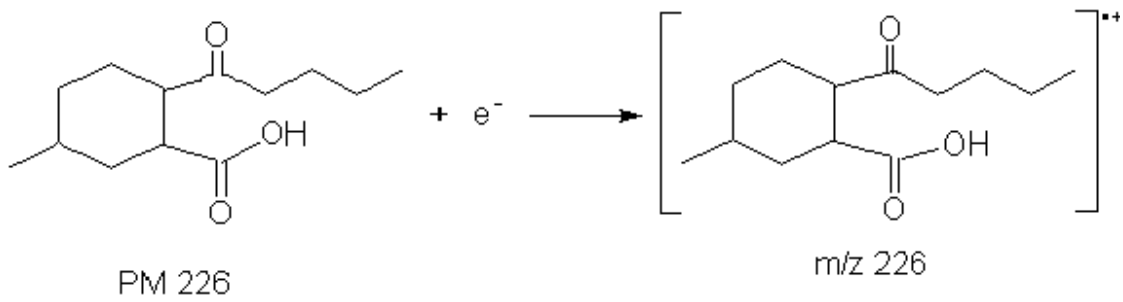
El espectro de masas presentado en la figura 32 corresponde al producto en un tiempo de retención de 5.84 minutos, en el cromatograma de la figura 18.



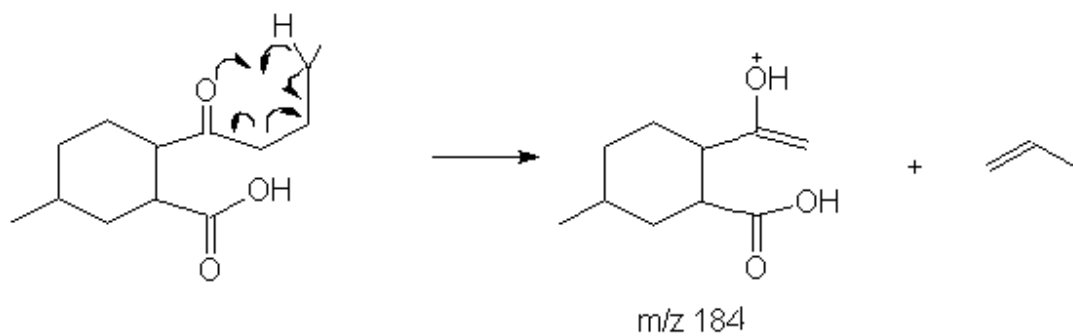
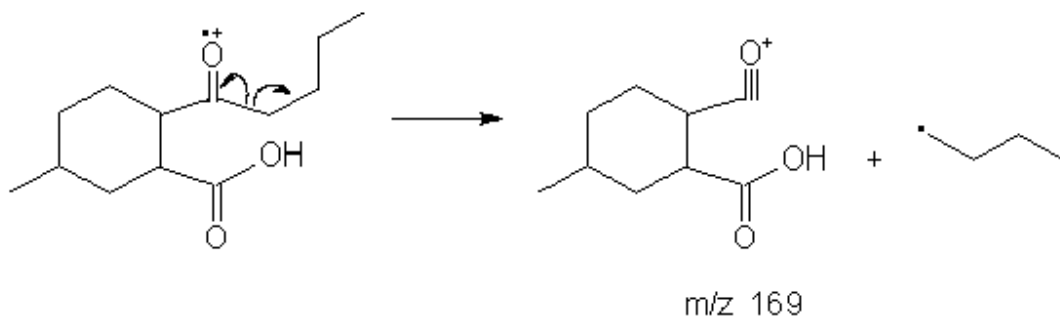
*Figura 32. Espectro de masas del producto funcionalizado.*

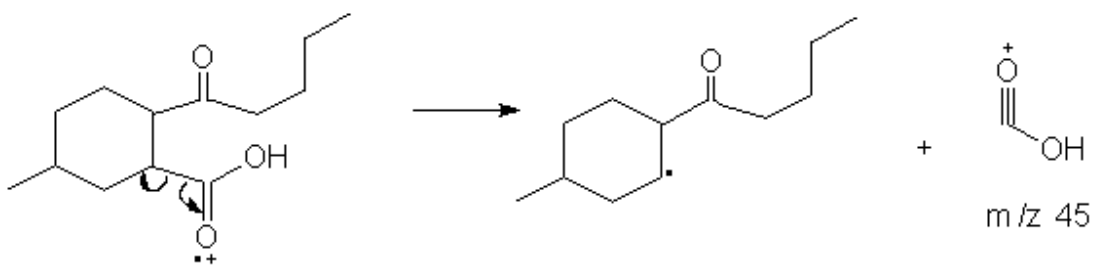
Este se identificó de acuerdo a los fragmentos de espectrometría de masas como el producto de la adición de una molécula de *n*-BuLi.

El ion molecular corresponde a un *m/z* 226, que se observa en el espectro de masas.



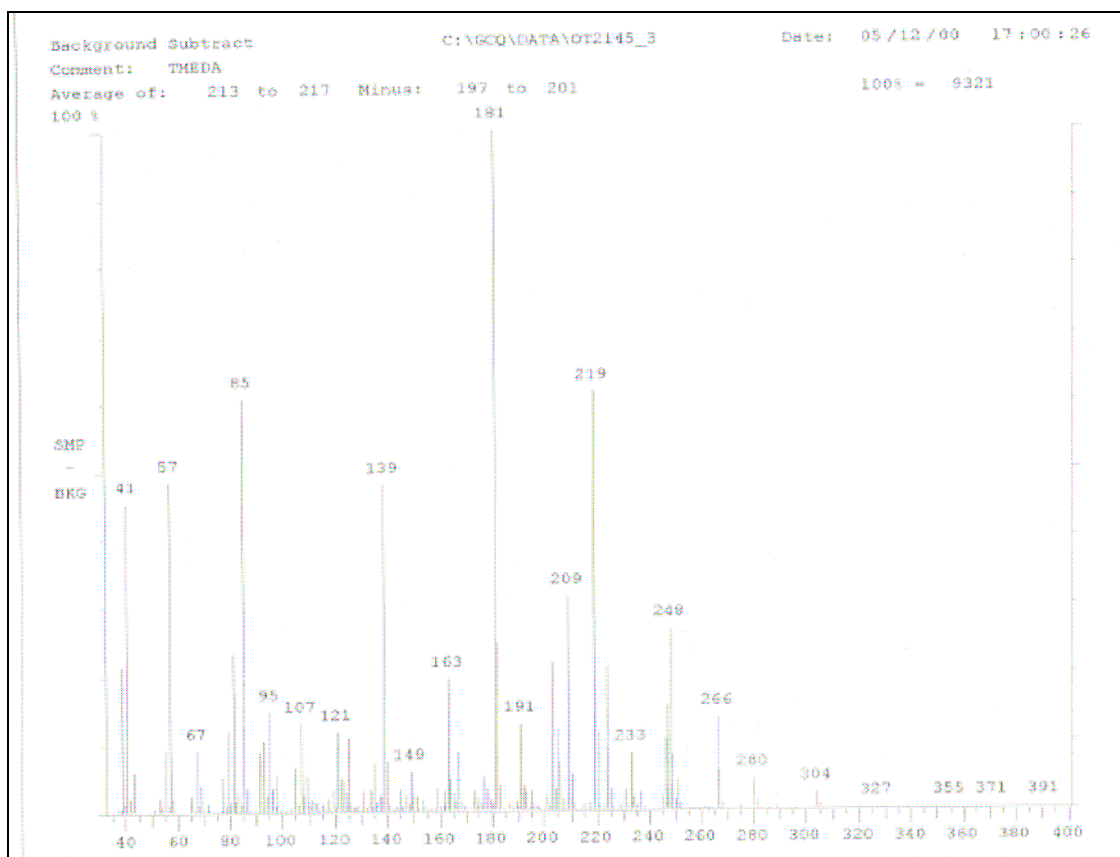
Los fragmentos identificados se muestran a continuación:





Por los fragmentos antes propuestos que se identificaron en el espectro de masas de la figura 32, concluimos que pertenecen al ácido 2-(3-metil-5-(1-oxopentil)ciclohexil)etanoico.

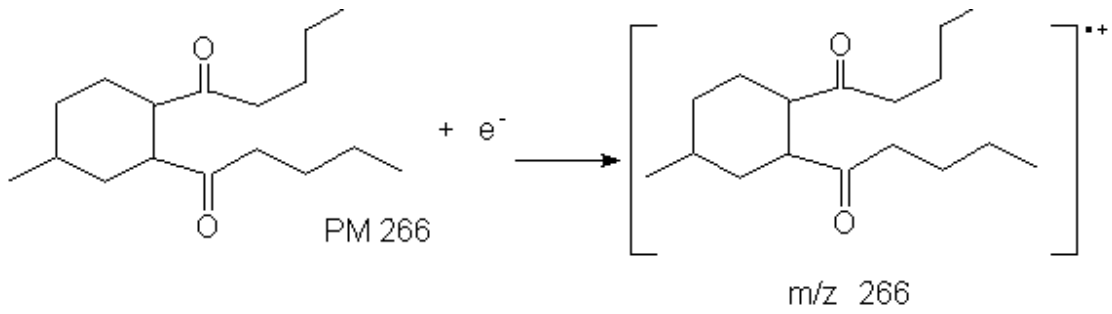
El producto etiquetado como 2 en la figura 18, en un tiempo de retención de 6.54 minutos presenta el espectro de masas de la figura 33,



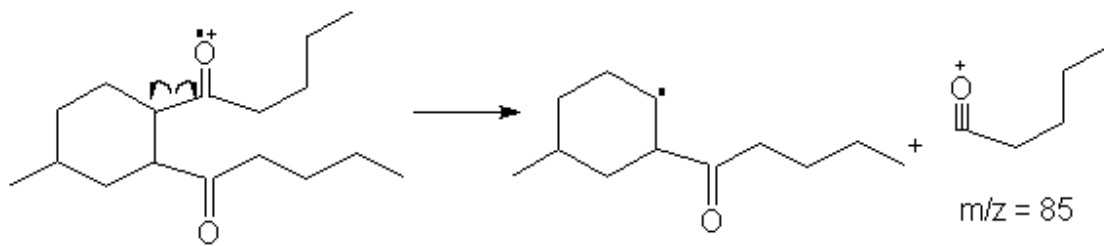
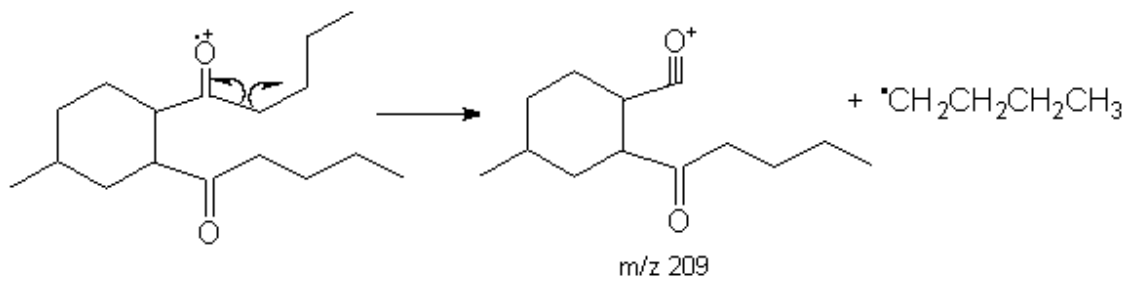
**Figura 33.** Espectro de masas del producto disustituido.

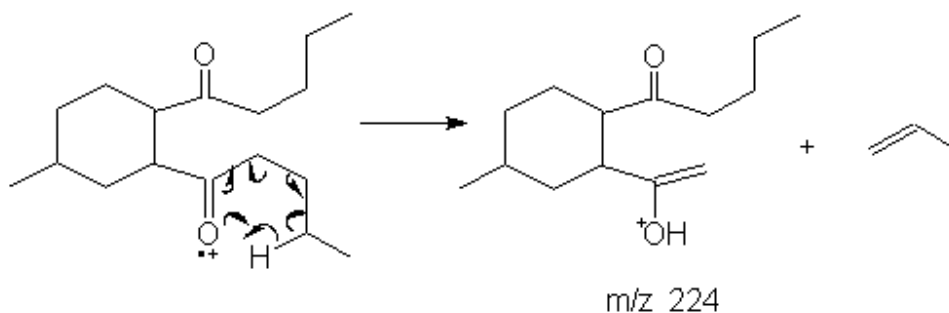


Los fragmentos del producto de la adición de dos moléculas de *n*-BuLi al anhídrido éste nos indica el producto disustituido. El ion molecular está en 266 m/z.



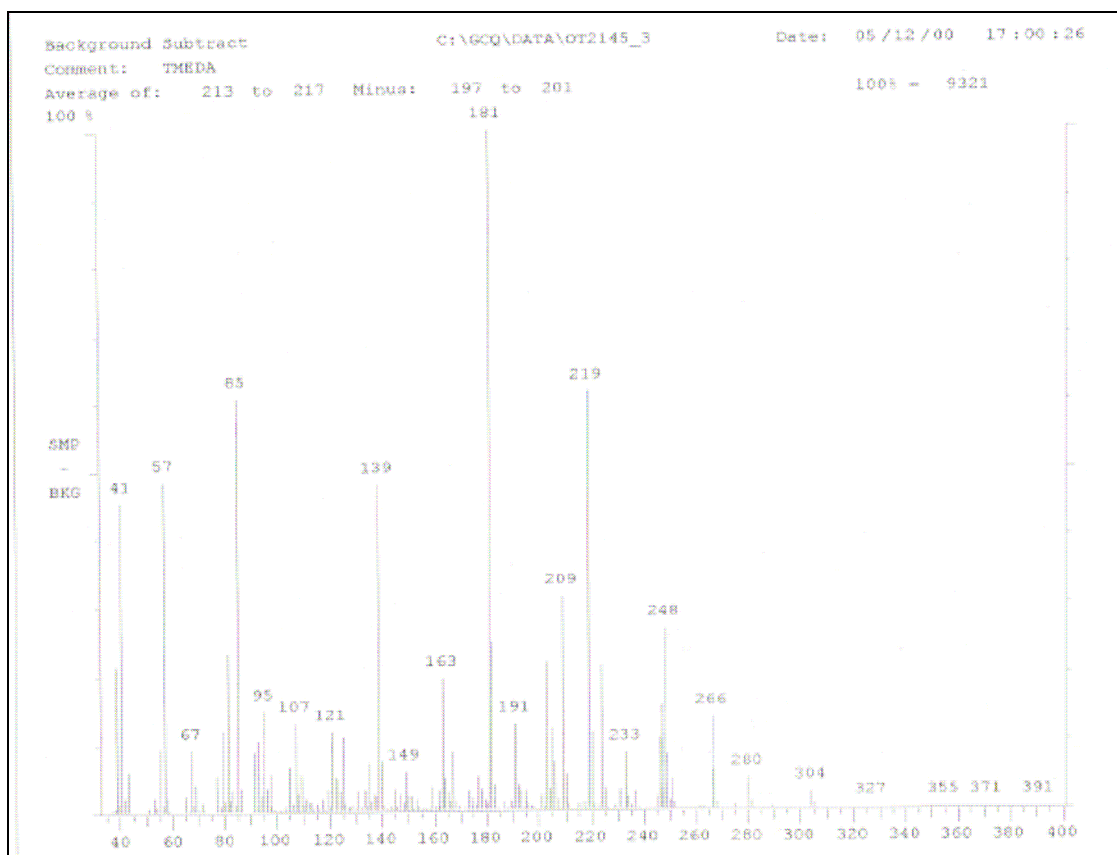
Otros fragmentos que se observan son:





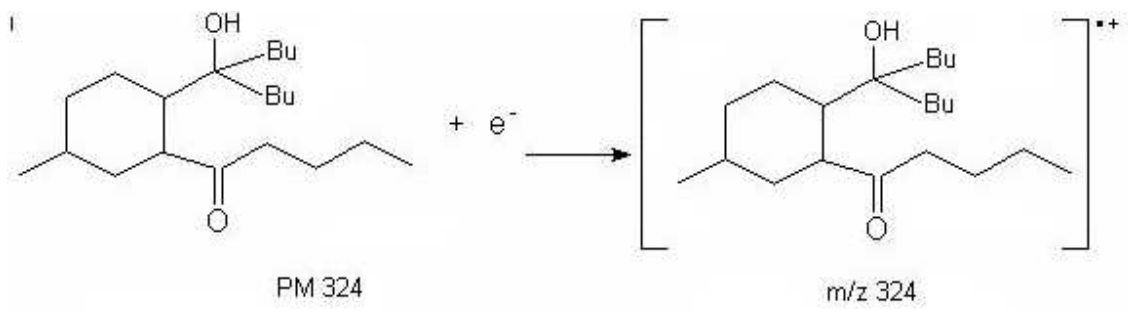
Los fragmentos coinciden con los picos del espectro de masas de la figura 18, por lo tanto este espectro de masas es el del 1,2-di(1-oxopentil)-4-metilciclohexano.

El espectro de masas que se muestra a continuación, corresponde al pico con un tiempo de retención de 8.33 minutos de la figura 18.

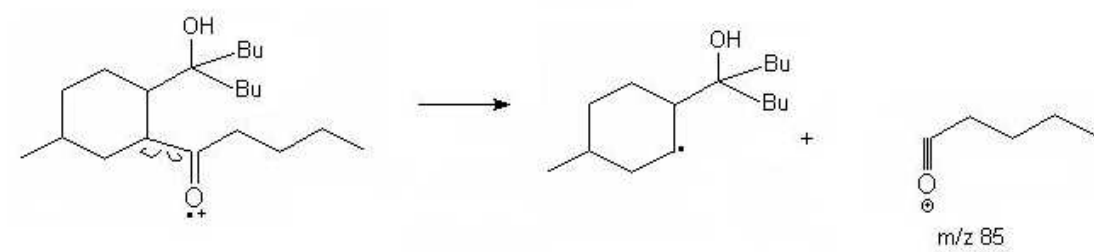
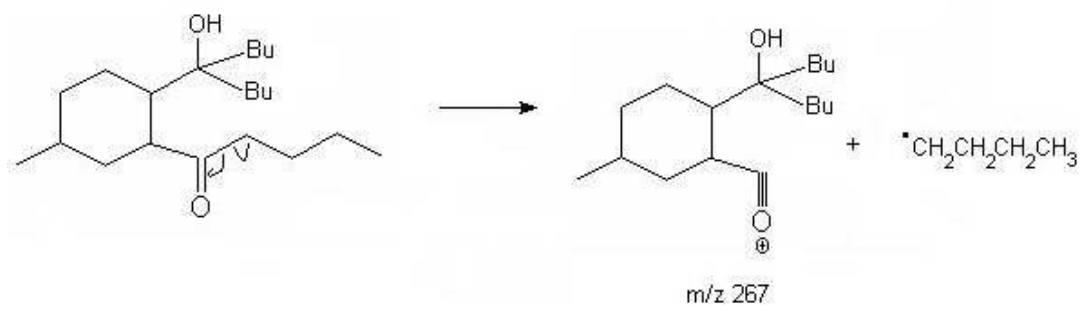


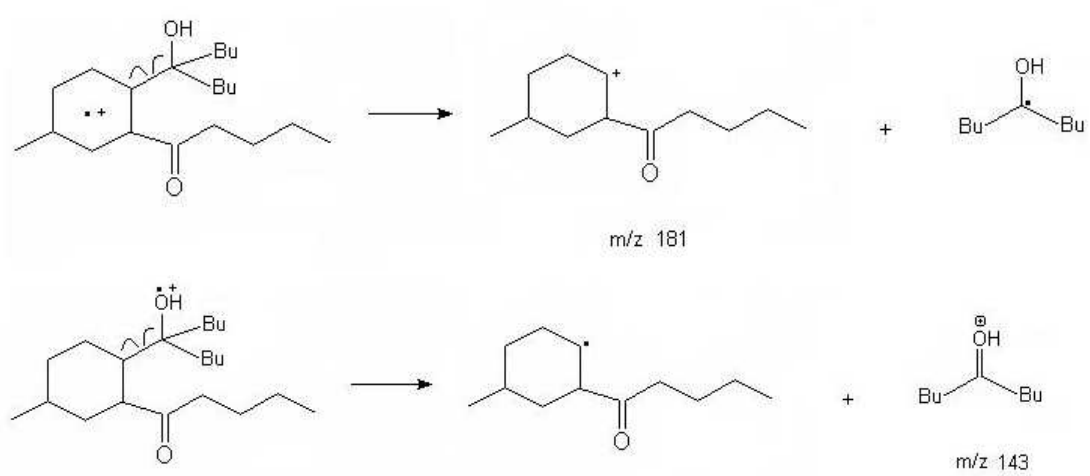
**Figura 34.** Espectro de masas del producto trisustituido de la reacción 1.

Los picos de este espectro concuerdan con el mecanismo de fragmentación de la especie que se muestra a continuación, el ion molecular no está presente en el espectro.



Las fragmentaciones posteriores de esta especie son:

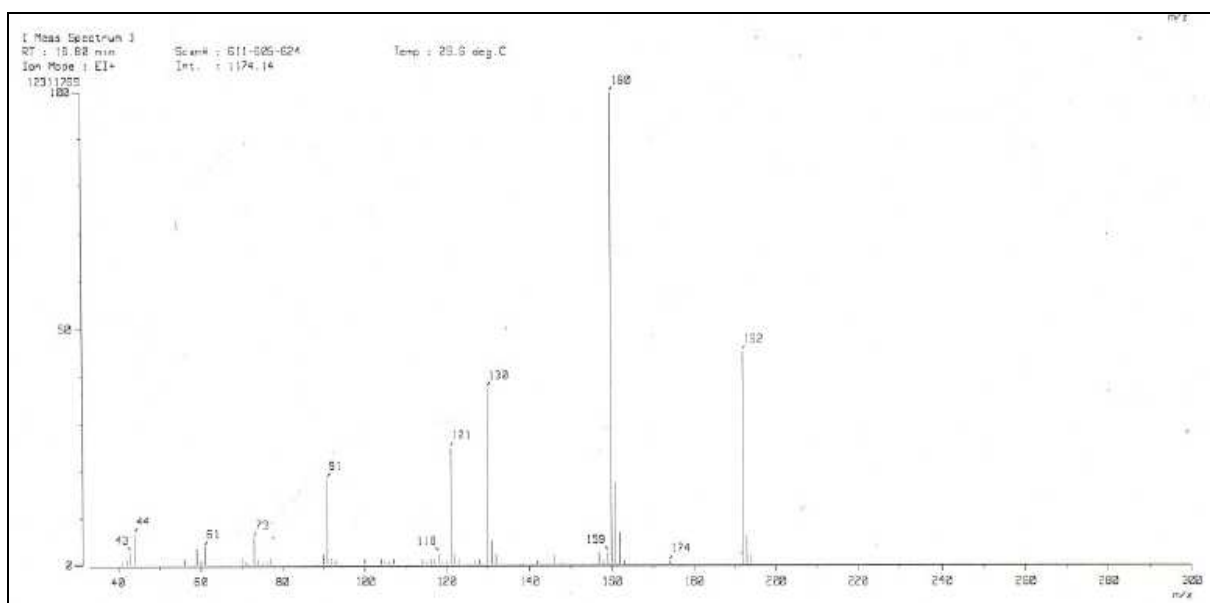




Por lo tanto este tercer espectro de masas pertenece al producto de la dicción de tres moléculas de  $n$ -BuLi al anhídrido, el 1-(1-oxopentil)-2-(hidroxi-1,1-dibutil)-4-metilciclohexano.

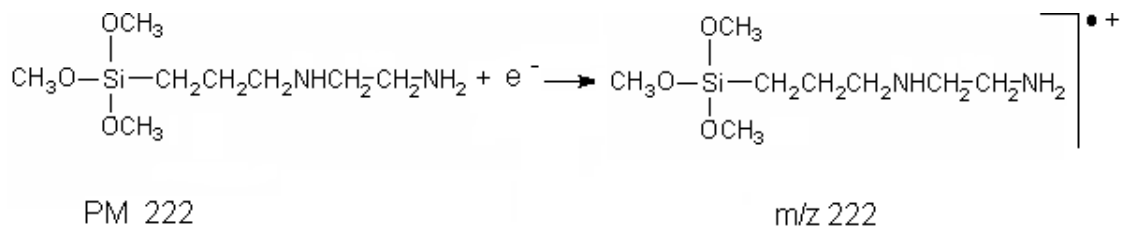
### Apéndice 3

En este apartado se proponen los mecanismos de fragmentación que sirvieron en la identificación del N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano. Al pico en un tiempo de retención de 16.8 minutos del cromatograma de la figura 28 le corresponde el espectro de masas presentado en la figura 35.

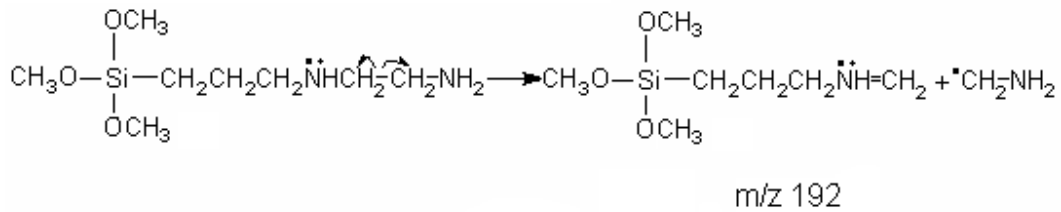


*Figura 35. Espectro de masas del N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano.*

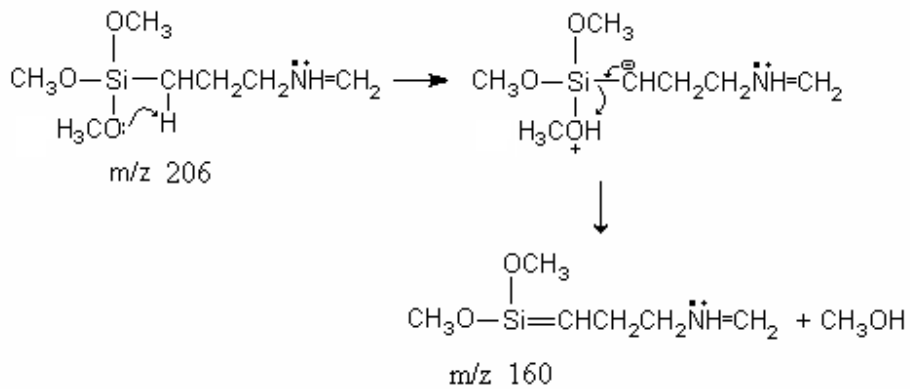
Por los fragmentos presentes en este tipo de espectro de masas fue asignado al N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)trimetoxisilano. El ion molecular en m/z 222, no se detecto debido a la inestabilidad del mismo.



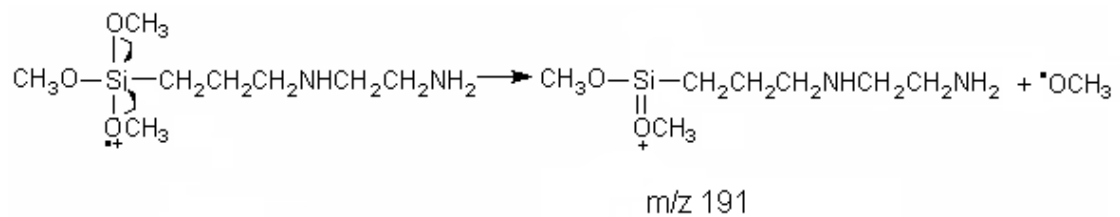
El pico en 192m/z concuerda con uno de los fragmentos de la molécula, como se muestra a continuación

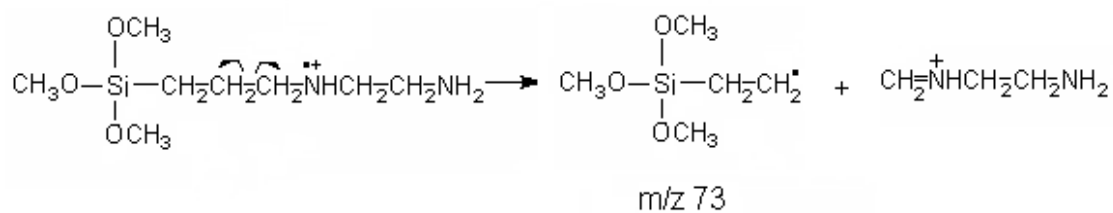
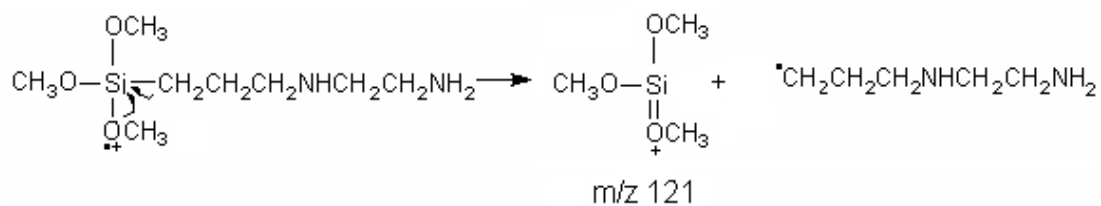


El pico base es el 160m/z que corresponde a la fragmentación:



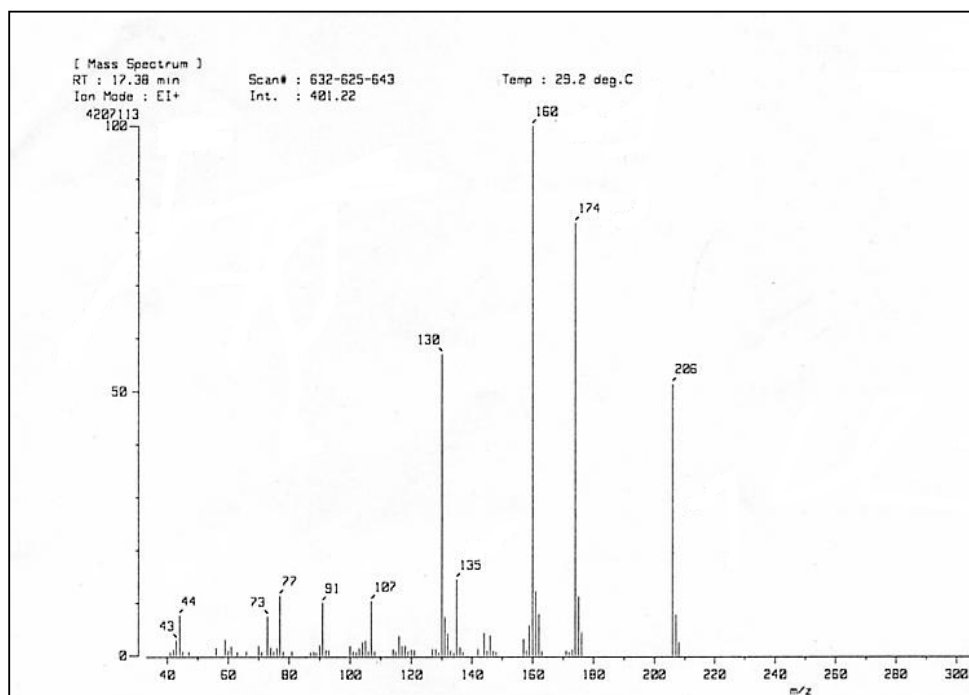
Otras fragmentaciones observadas de esta molécula se muestran a continuación





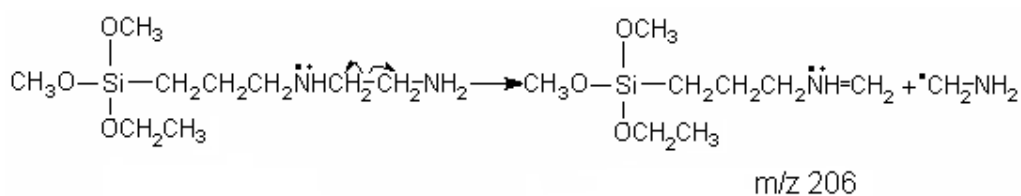
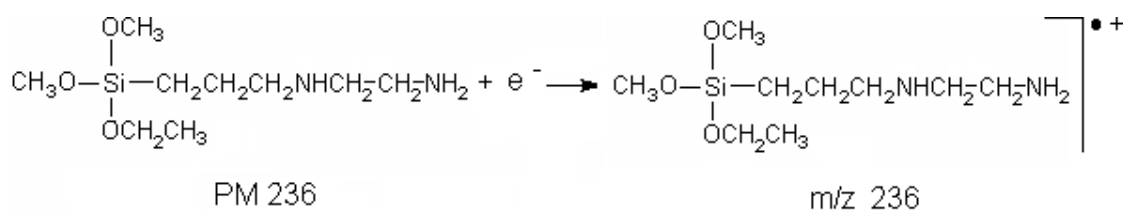
De acuerdo al mecanismo de fragmentación de la molécula de interés, la mayor parte de los fragmentos están presentes en el espectro de masas de la figura 35.

Regresando al cromatograma de la figura 28, se observa en un tiempo de retención de 17.38 minutos, el espectro de masas de esta especie se presenta en la figura 36.

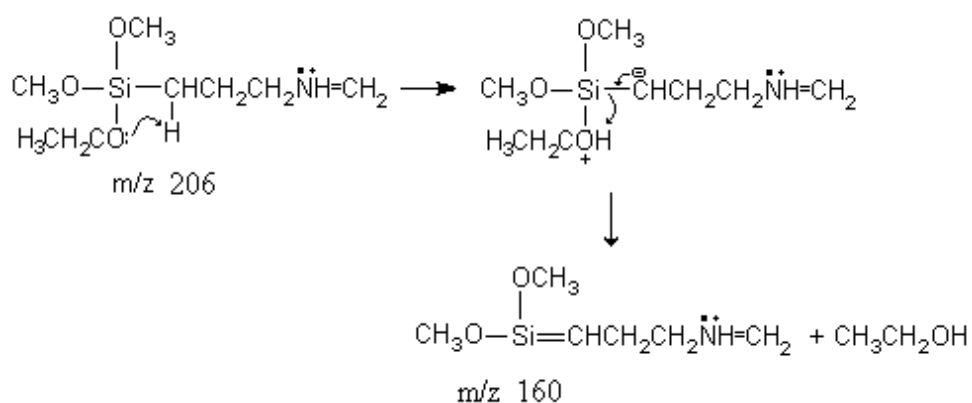


**Figura 36.** Espectro de masas de *N*-(3-(2-aminoetil)aminopropil)dimetoxi-etoxisilano.

El mecanismo de fragmentación propuesto para esta molécula fue

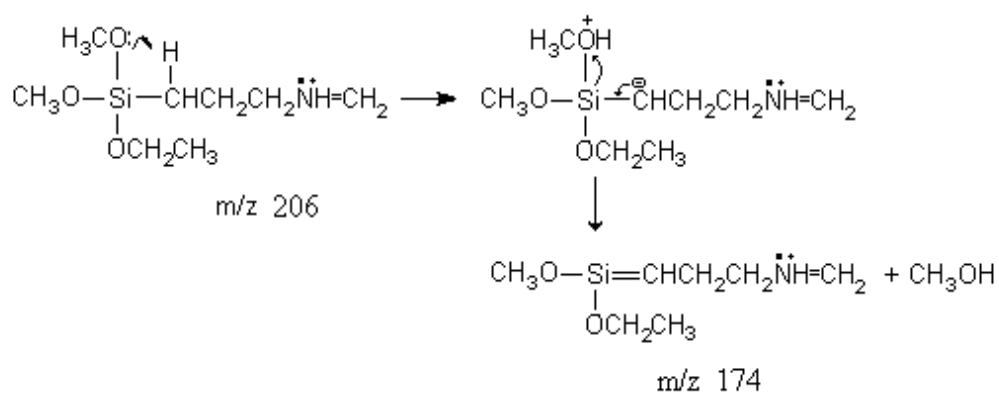
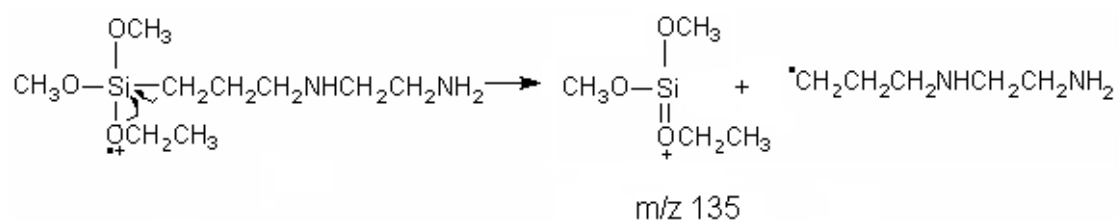


El pico base del espectro se debe a la fragmentación:





Otros fragmentos observados en el espectro son:



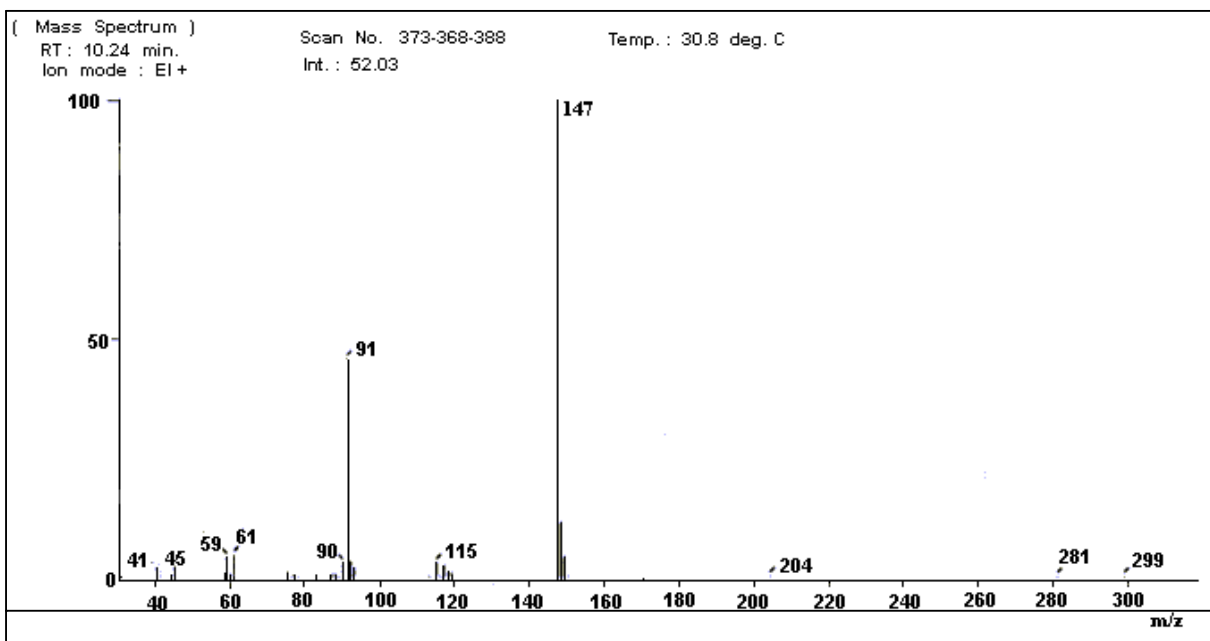
Los mecanismos de fragmentación permitieron identificar a los productos principales de la materia prima utilizada en las reacciones de terminación.

#### Apéndice 4.

En este apartado se presentan los mecanismos de fragmentación para los productos de la reacción de *n*-BuLi con N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)butil-dimetoxisilano.

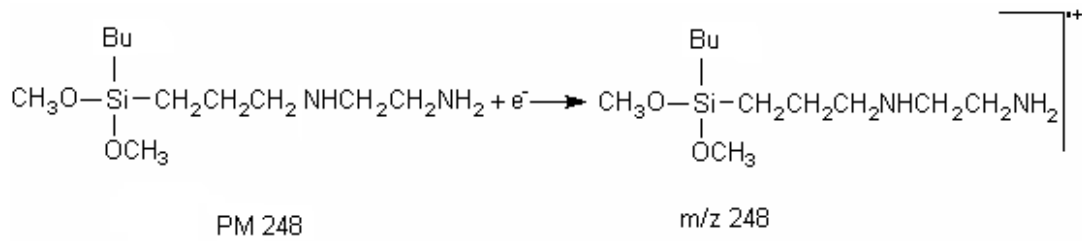
Los mecanismos propuestos en esta sección pertenecen a los productos del cromatograma de la figura 29.

El primer producto identificado es el que se encuentra en un tiempo de retención de 10.24 minutos, cuyo espectro de masas se presenta en la figura 37.



*Figura 37. Espectro de masas de la especie monosustituida.*

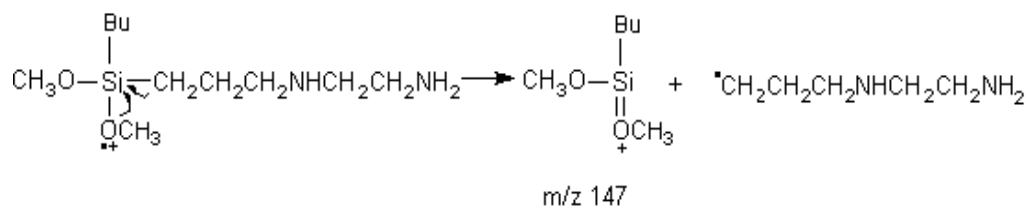
Al relacionar los fragmentos de la molécula N-(3-(2-aminoetil)aminopropil)butil-dimetoxisilano con los picos del espectro anterior, se concluyo que si corresponde a la especie monosustituida. Al buscar el ion molecular a un m/z 248 no lo presenta.



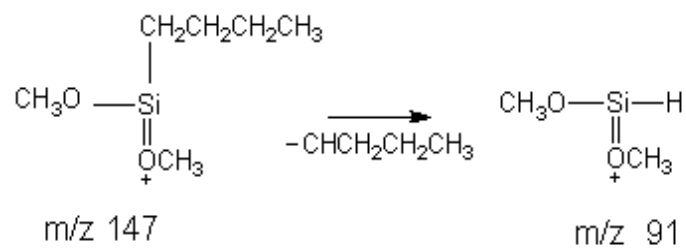
Donde

Bu : CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

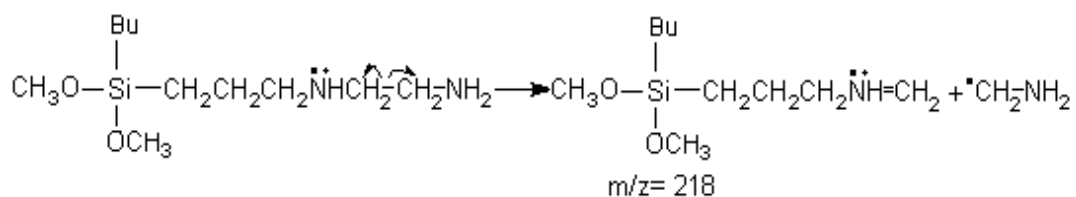
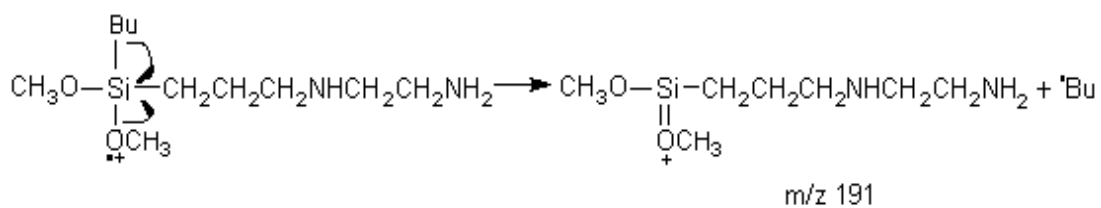
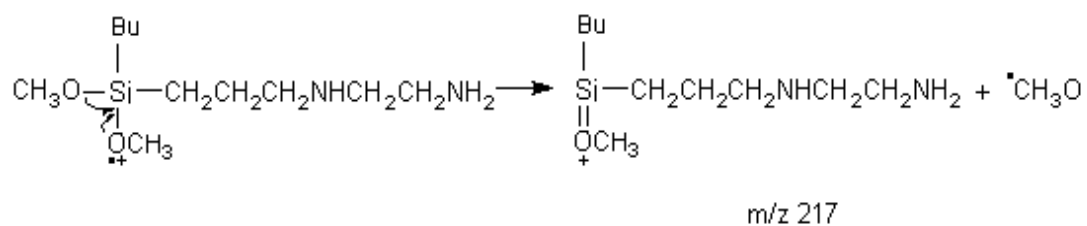
El pico base lo presenta en m/z 147



El pico en m/z 91 corresponde al fragmento:

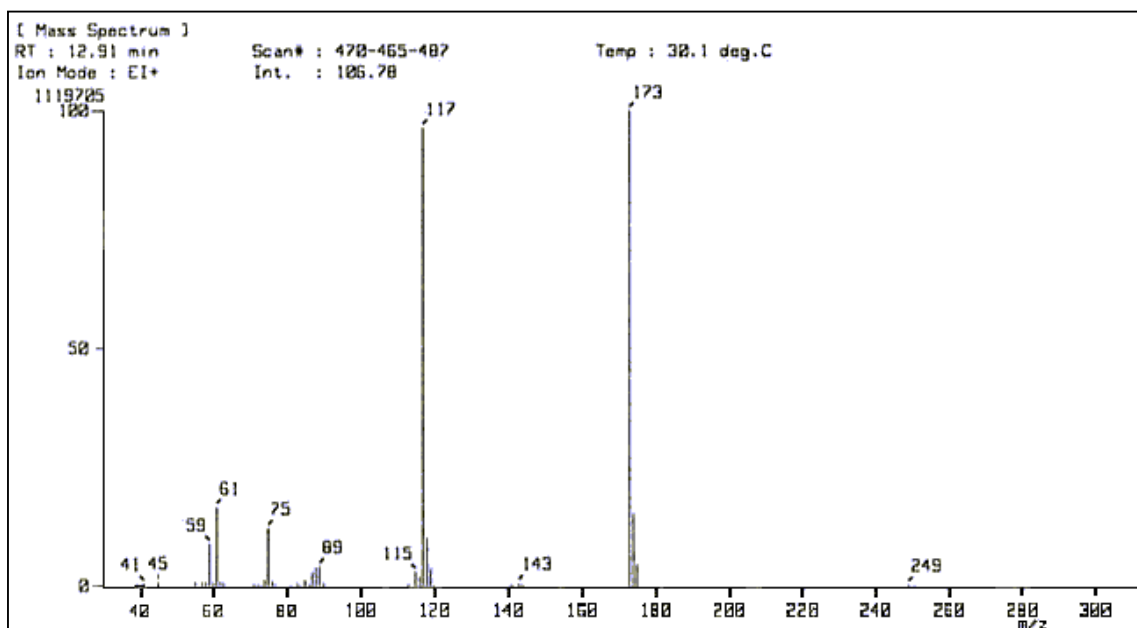


Otras posibles fragmentaciones de la molécula se presentan a continuación:



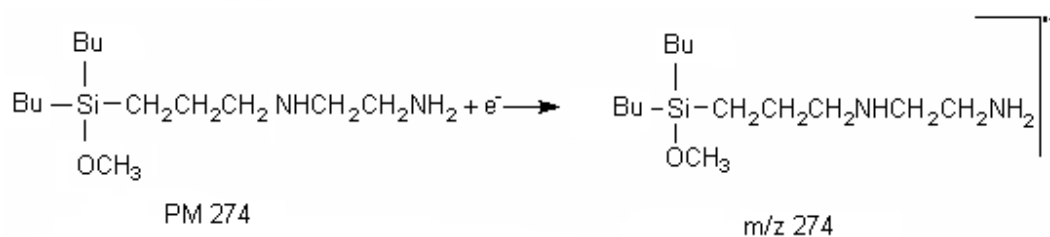
Estos últimos fragmentos no aparecen en el espectro de masas, debido a la inestabilidad de los mismos.

El segundo compuesto que se identificó por su espectro de masas fue el N-(3-(2aminoetil)aminopropil)dibutil-metoxisilano en un tiempo de retención de 12.91 minutos.

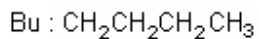


*Figura 38. Espectro de masa del producto disustituido.*

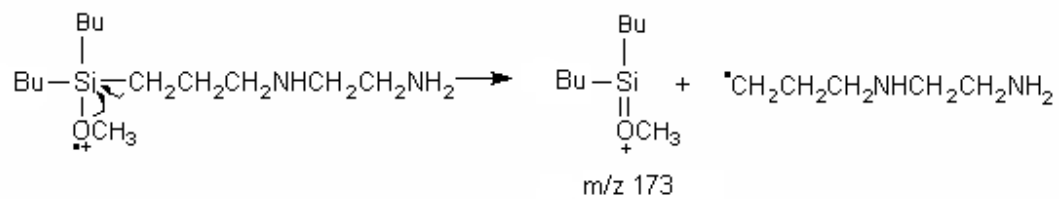
Al igual que el primer producto, no presenta el ion molecular en 274 m/z



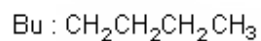
Donde



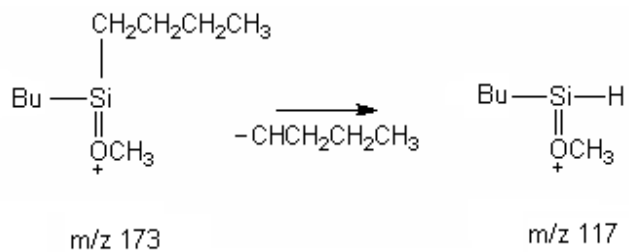
El pico base es el fragmento 173 m/z, el mecanismo de fragmentación se presenta a continuación:



Donde



El pico en 117 m/z corresponde al fragmento:



Con este último ion molecular se da por concluida la parte de fragmentación electrónica de los productos analizados de las reacciones propuestas.