

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**SINTESIS DE DOS NUEVOS MONOMEROS DERIVADOS
DEL TIOEPOXIDO Y SU POLIMERIZACION**

TESIS DOCTORAL

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE :
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
PRESENTA EL QUIMICO
JOSE JUAN MORALES ROMAN

Departamento de Fisicoquímica

MEXICO, 1971

MORALES_ROMAN_JOSE_JUAN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

Este trabajo se realizó en el

INSTITUTO DE POLIMEROS DE LA

UNIVERSIDAD DE AKRON

bajo la dirección de

DR. H. JAMES HARWOOD a quien agradezco sus consejos
y dirección brindados tan desinteresadamente.

El desarrollo de está tesis fué
posible a una beca concedida por
el Banco de México

Agradezco al

Dr. José F. Herrán

Su amistad y estímulo

A Graciela

Con cariño a mis hijos

Ivonne

José Juan

Verónica

A la memoria de mi Madre

A mi Padre

A mis hermanos

A mis maestros y amigos

Agradezco al Dr. Javier Padilla Olivares
el apoyo y amistad que me ha brindado --
y el haber leído el manuscrito de este -
trabajo.

I N T R O D U C C I O N

De unos diez años a la fecha, es notable la importancia que se ha dado al estudio de polímeros -- conteniendo azufre. Esto es debido a la gran varie--. dad de posibilidades que presenta el azufre, para for-- mar uniones con otros elementos, los polímeros que -- lo contienen dentro de su estructura, presentan propie-- dades químicas y físicas que los hacen ser de gran in-- terés, tanto desde el punto de vista académico como in-- dustrial. Actualmente se pueden encontrar varias revi-- siones excelentes sobre este campo⁽¹⁻⁴⁾

Los polímeros lineales con azufres bivalentes aislados en la cadena polimérica, son de especial inte-- rés, pues se ha observado que éstos presentan una nota-- ble resistencia, tanto a la oxidación como a las radia-- ciones de alta energía, además de su característica re-- sistencia al ataque químico y degradación térmica. Es-- tas propiedades son superiores a las de los polímeros polisulfurados, debido a la ausencia de ligaduras azu-- fre azufre. Estos polímeros por lo general se presen-- tan como elastómeros o plásticos y algunas ocasiones -- como materiales cristalinos rígidos.

Los politioéteres, han sido preparados tanto por procesos de condensación como por polimerización -

catiónica, sin embargo, estos métodos no permiten un control adecuado de los parámetros de polimerización. Teniendo en cuenta el gran número de factores que determinan las propiedades físicas de un polímero, se hace evidente que el precisar la composición química no es suficiente, por lo que es importante el poder --predeterminar con cierta certeza, características tales como: su peso molecular, la distribución del mismo y su por ciento de conversión de monómero a polímero.

En el caso de la polimerización de monómeros vinílicos y dienos conjugados y más recientemente en --tioéteres,⁽⁵⁾ se ha encontrado que, ésta, cuando se --realiza por un mecanismo aniónico en condiciones experimentales muy controladas, es una arma muy eficiente en la preparación de polímeros sintéticos del tipo llamado "viviente" (living). A principios de la década --pasada Sigwalt demostró, que el tiaciclopropano puede ser polimerizado aniónicamente, obteniendo rendimientos cuantitativos de polímero lineal, el cual contiene en su cadena, uniones carbono azufre, además el peso --molecular de este polímero es predecible, si se conocen las cantidades relativas de iniciador y monómero. Por lo anterior parece ser de valor práctico el estudio de la polimerización de nuevos tipos de monómeros de esta clase.

P A R T E T E O R I C A

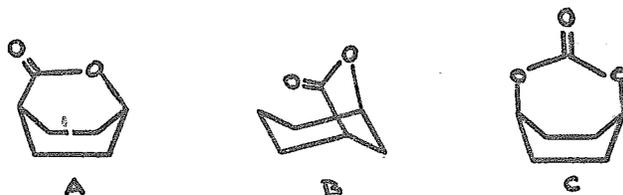
POLIMERIZACION POR APERTURA DE ANILLO.

La conversión de un monómero cíclico a polímero, puede ser en muchos casos, efectuada por una --- reacción de apertura de anillo. En todas estas reacciones el monómero cíclico, contiene por lo menos un heteroátomo y la apertura es generalmente lograda por el empleo de un catalizador, ya sea del tipo aniónico o catiónico. En algunos casos este es el único camino para producir polímeros de alto peso molecular, con una determinada unidad estructural.

Este tipo de reacciones pueden ser clasificadas como reacciones de condensación, ya que el polímero formado tiene las características estructurales de un polímero de condensación y puede ser preparado, al menos en teoría, por una reacción típica de condensación en la cual se elimina una molécula pequeña. Por otra parte, el polímero tiene en la mayoría de los casos la misma composición del monómero y la reacción se efectúa por un mecanismo en cadena⁽¹⁶⁾

ESTERES CICLICOS. Hall y Schneider⁽⁷⁾ han observado que en general, aquellos ésteres cíclicos con anillos de 4, 7 y 8 miembros, tienden a formar polímeros.

Por otra parte se ha visto que las lactonas alifáticas de 5 miembros (B) no se polimerizan, mientras que las de 6 miembros (A), a excepción de las sustituidas con un grupo n. propilo o dos grupos metilo, se polimerizan rápidamente. Cuando se aumenta la tensión en el anillo por la formación de ésteres internos (A), se observa la formación tanto de monómeros como de polímeros, bajo las condiciones de polimerización⁽⁸⁾.

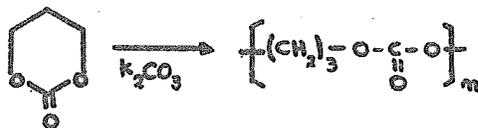


Comparando el carbonato cíclico (C) de estructura [3,2,2] con su homólogo (D) [3,3,1], se observa, que el segundo se polimeriza más lentamente o simplemente no reacciona.

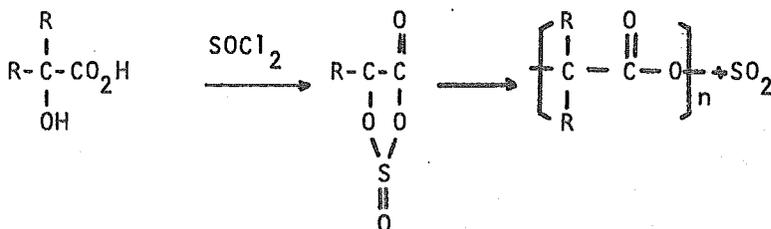


En adición a los carbonatos (C y D), también se han investigado otros carbonatos así como oxalatos y glicólidos como un ejemplo puede mencionarse al carbonato de trimetileno, el cual es polimerizado por bases a

una temperatura de 130°C, para dar un polímero con un peso molecular de aproximadamente 4000⁽⁹⁾.



Bawn y Ledwith⁽¹⁰⁾, desarrollaron una nueva síntesis de poliésteres, usando sulfitos de hidroxiacidos anhidros, los cuales pueden ser polimerizados térmicamente, perdiendo dióxido de azufre. Este proceso no se efectúa en los mismos derivados de los aminoácidos, siendo esto bastante raro, pues se ha observado por otra parte que los carbonatos de aminoácidos anhidros, se polimerizan fácilmente perdiendo dióxido de carbono.

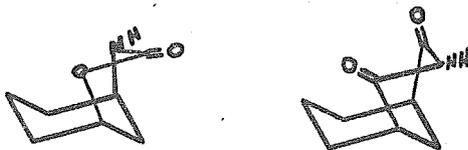


AMIDAS CICLICAS. Este grupo de compuestos presentan características muy semejantes a las vistas en el grupo de los ésteres cíclicos; por lo que es de suponerse que también aquellas que se encuentren en forma de bo

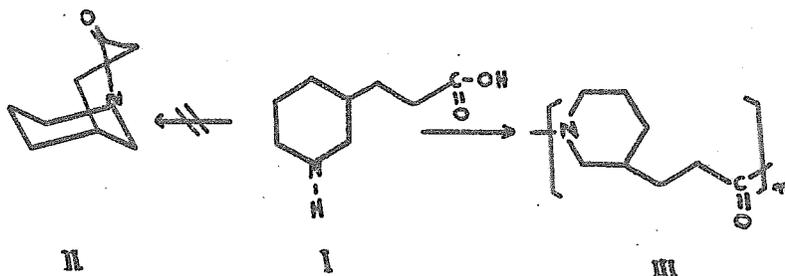
te, sean más fáciles de polimerizar⁽¹¹⁾. Adelante se dan unos ejemplos de las series del [2,2,2] y del [3,2,2] bicíclo, dichos compuestos se ha visto que presentan tendencia a la polimerización⁽¹¹⁾.



Por otra parte los bicíclo [3,3,1] que pueden adoptar dos posibles conformaciones de silla, son mucho más estables, por lo tanto no se polimerizan en la mayoría de los casos.



Existe por lo menos un representante de este grupo que ha dado lugar a un polímero. Al intentar la síntesis del biciclo [3,3,1] 1-Aza Nonan-2-ona a partir del ácido 3 piperidin 3' propiónico, en las condiciones reacción, el único compuesto aislado es el polímero III sin que fuera posible encontrar el biciclo [3,3,1] (II), que se esperaba tuviera al átomo de nitrógeno en la cabeza de puente.



ETERES CICLICOS. Los éteres cíclicos pueden ser abiertos empleando, tanto el mecanismo aniónico - como el catiónico y los polímeros a que dan origen -- pueden variar desde aceites de bajo peso molecular, - hasta sólidos de un peso molecular elevado dependiendo básicamente del catalizador empleado.

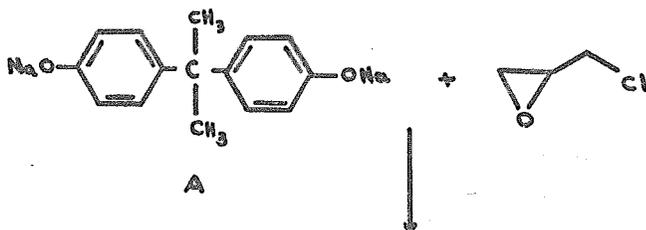
Veamos brevemente dos clases generales de éteres cíclicos: los oxiranos o epóxidos, que son los más pequeños de la familia de los éteres cíclicos y los oxetanos, anillos de cuatro miembros.

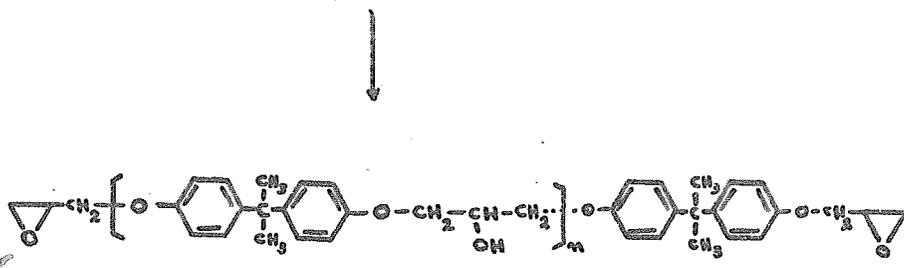
OXIRANOS. Para polimerizar un epóxido se pueden utilizar diferentes métodos, que dependiendo del catalizador empleado, producen con pesos moleculares elevados o bajos. Poliepóxidos de bajo peso molecular pueden ser obtenidos usando como catalizador fluoruro de --

boro o cloruro estánico, con los mismos resultados puede utilizarse hidróxido de potasio ya sea en medio acuoso o bien en polvo disperso en un disolvente orgánico^(12,13,14).

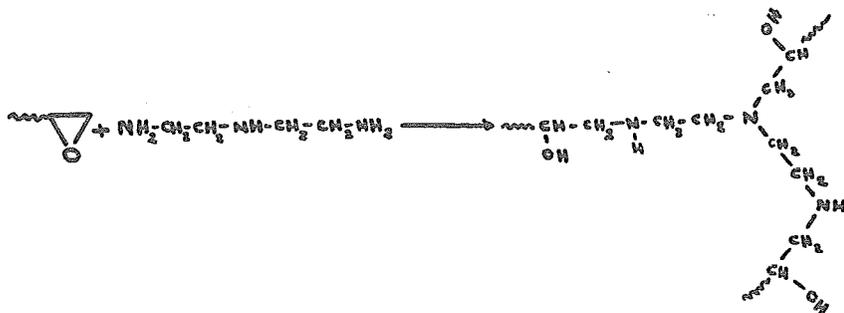
Los polióxidos de etileno han sido obtenidos en pesos moleculares muy variados, sin embargo el catalizador que hasta la fecha a dado lugar a los pesos moleculares más altos a sido el carbonato de estroncio - activado⁽¹⁵⁾.

RESINAS EPOXI^(16,17): Una de las aplicaciones más amplias de los epóxidos es la obtención de resinas epóxi, que no son otra cosa que polímeros lineales de bajo peso molecular, que han sido entrecruzadas (cross linked) por lo menos con una molécula difuncional, que contiene hidrógenos activos capaces de reaccionar con los grupos epóxido del polímero de bajo peso molecular. Por ejemplo, la más común de las resinas epóxi, se prepara a partir del bisfenol (A) con epiclorhidrina, obteniéndose un polímero de bajo peso molecular, con grupos epoxido terminales⁽¹⁸⁾.



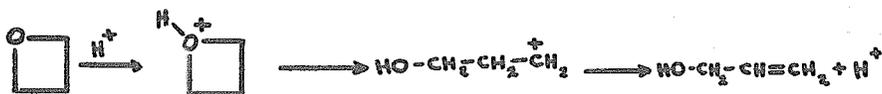


El control de grupos epoxido terminales se efectúa fácilmente, controlando el exceso de epichlorhidrina, los pesos moleculares puede variar, obteniéndose desde líquidos viscosos hasta sólidos de alto peso molecular, dependiendo de la aplicación que se les quiera dar; los pesos moleculares para polímeros líquidos, que serán empleados como adhesivos, contienen aproximadamente de 6 a 10 unidades monómeras. La reacción de entrecruzamiento (cross linking) o de curado, se lleva a cabo con aminas o alcoholes polifuncionales, que reaccionen con los grupos epoxido terminales, o bien usando ácidos polifuncionales o anhídridos de ácido que actúan sobre los grupos hidroxilo en la cadena polimérica, formando ésteres: por ejemplo, la dietilén triamina, reacciona con los grupos epoxido terminales, obteniéndose un producto final duro e infusible.



Esta reacción se efectúa en más o menos dos horas, a temperatura ambiente y se usa entre un 6-14% de la amina.

OXETANOS. No son fáciles de polimerizar por la tendencia que tienen a sufrir transposiciones internas.



Sin embargo, se pueden obtener polímeros si se emplea como catalizador pentafluoruro de fósforo^(19,20). Los siguientes éteres bicíclicos de 4 y 5 miembros, (A),

(B) y (C), pueden ser polimerizados usando pentafluoruro de fósforo como catalizador, o bien los siguientes pares de catalizadores: cloruro férrico-cloruro de tionilo, tricloruro de antimonio-epiclorhidrina o pentacloruro de tionilo, tricloruro de antimonio-epiclorhidrina o pentacloruro de antimonio-óxido de propileno. Los monómeros (B) y (C), siempre dan lugar a polímeros de bajo peso molecular.



A



B



C

Se ha observado que los siguientes éteres bicíclicos no se polimerizan:

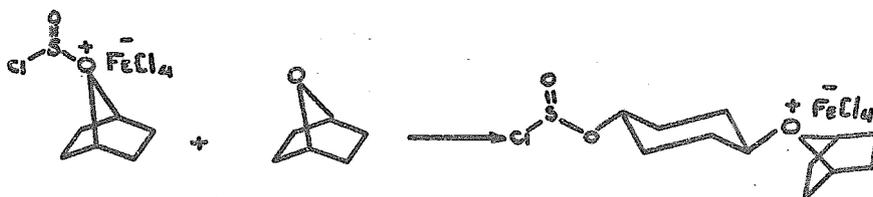


El mecanismo de polimerización es el siguiente:

a) Iniciación:



b) Propagación:



c) Terminación:

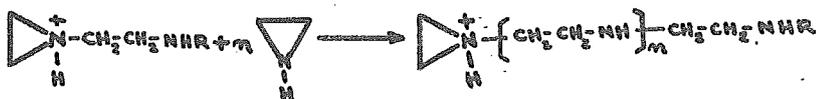


IMINAS. La etilenimina puede polimerizarse con catalizadores ácidos, obteniéndose polímeros solubles en ácidos. No obstante los pesos moleculares no son mayores de 100 unidades, la polimerización se efectúa muy rápidamente a temperatura ambiente. El mecanismo para esta polimerización se ha comprobado, por la presencia de grupos imino y grupos amino primarios en los extremos de la cadena⁽²¹⁾.

Iniciación: ($R^+ = H^+$)



Propagación:



Terminación:



De este grupo también se ha estudiado la poli-
merización de la propilimina, obteniéndose polímeros con
bajo peso molecular⁽²²⁾.

POLIMERIZACION DE SULFUROS CICLICOS POR APERTU-
RA DE ANILLO.

Los polímeros de sulfuros cíclicos, se conocen
desde que se intentaron las primeras síntesis de sus mo-
nómeros. Actualmente se dispone de abundante literatura,
básicamente de investigaciones llevadas a cabo en labora-
torios de tipo industrial⁽²³⁾.

Es interesante, que a pesar del gran número de métodos de polimerización empleados y de las aplicaciones técnicas de los polímeros resultantes, realmente -- son muy pocos los resultados publicados respecto a los mecanismos de polimerización, vía catiónica o aniónica.

MECANISMO CATIONICO. Este mecanismo ha sido estudiado para sulfuros cíclicos, en anillos de tres, - cuatro y cinco miembros⁽²⁴⁾. Los autores proponen lo siguiente:

Iniciación:

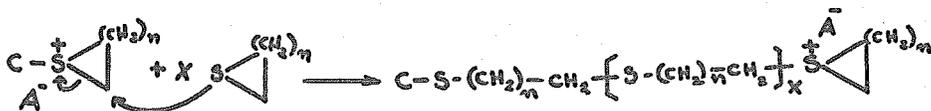


n = 1, 2 y 3

c = catión

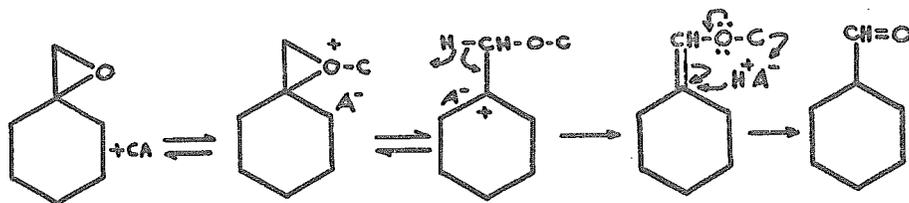
A = anión

Propagación:



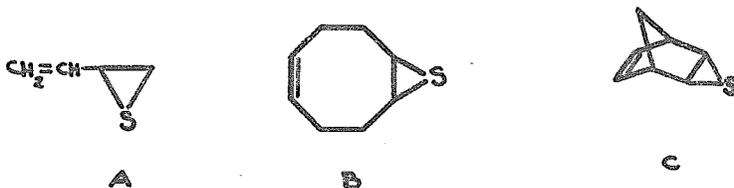
En el paso de iniciación de la reacción, se forma el ión sulfonio terciario, a expensas del ataque del ácido conjugado sobre el átomo de azufre bivalente, posteriormente este ión sulfonio es atacado por otra molécula de sulfuro cíclico, mediante uno de los pares de electrones libres del azufre, el ataque se efectúa sobre el átomo de carbón alfa al azufre, rompiéndose de esta manera la ligadura carbono azufre, recuperando el azufre su par de electrones y formándose un nuevo ión sulfonio terciario, que origina la propagación de la cadena. La formación del ión sulfonio terciario, procede a través de una reacción de desplazamiento nucleofílico de segundo orden.

Como puede observarse, este mecanismo es muy similar al propuesto para los compuestos análogos a los sulfuros cíclicos con oxígeno, como lo son los oxiranos y los oxetanos, en los cuales el agente propagante es el ión oxonio terciario, que presenta mayor estabilidad que el posible ión carbonio. No obstante en este punto es de hacerse notar, que cuando se intenta polimerizar el epóxido del metilenciclohexano, se obtiene únicamente el aldehído correspondiente⁽²⁵⁾, lo cual probablemente se deba, a la formación de un ión carbonio terciario más estable que el correspondiente ión oxonio; un posible mecanismo sería el siguiente:

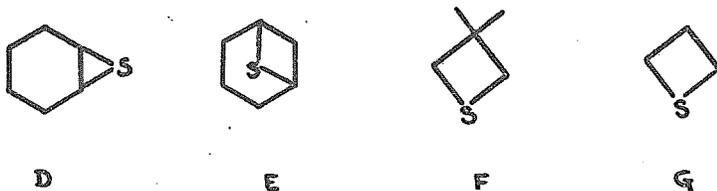


Hasta la fecha no existen resultados experimentales, que permitan obtener una conclusión definitiva -- del proceso de terminación de este mecanismo catiónico, sin embargo Stille y Empen⁽²²⁾, proponen que este sistema no es de terminación libre ya que, se pueden producir reacciones de transferencia de cadena. Se ha visto que tanto el grado de conversión como el peso molecular de un polímero varía grandemente, dependiendo del catalizador que se haya empleado.

Se han polimerizado sulfuros ciclicos usando sistemas de catalizadores como: dietilo de zinc-agua o dietil éter de trifluoruro de boro-agua, Lautenschlager y Scherocho⁽²⁴⁾, polimerizaron el episulfuro de butadieno (A), monoepisulfuro de 1,5 ciclooctadieno (B) y el endo-2,3-tioepoxi-norborn-5-eno (C).



Por su parte Stille y Empen⁽²²⁾ polimerizaron los siguientes monómeros: sulfuro de ciclohexeno (D), 6 tiabicyclo [3,1,1] heptano (E), 3,3-dimetil tietano (F) y el tietano (G), usando como catalizadores tetrafluoroborato de trimetil oxonio, pentafluoruro de fósforo o trietil aluminio con agua.



Los intentos que se han realizado para polimerizar sulfuros cíclicos, hasta el momento han sido infructuosos.

MECANISMO ANIONICO. Las primeras polimerizaciones del sulfuro de etileno, fueron llevadas a cabo por Delépine⁽²⁵⁾ quien observó que éste se autopolimeri-

zaba formándose una masa blanca dejándolo estar a temperatura ambiente. Más tarde observó que esta polimerización podía ser acelerada por la adición de ácidos minerales como: ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido sulfúrico por soluciones alcohólicas de amoníaco, - así como por soluciones acuosas concentradas de sosa cáustica, los polímeros obtenidos por él, fueron todos de muy bajo peso molecular, después de este trabajo el polisulfuro de etileno fué olvidado por casi 30 años.

Ohta, Kondo y Ohi⁽²⁷⁾ estudiaron la polimerización del sulfuro de etileno, vía aniónica, usando -- varias aminas como iniciadores, los polímeros que obtuvieron fueron de pesos moleculares bajos. La velocidad de polimerización fué mayor en aquellos sistemas -- catalizados por bases, que en aquellos catalizados por ácidos. Marvel y Weit⁽²⁸⁾ llegaron a las mismas conclusiones, empleando alcoholato de sodio en etanol a - 70°C.

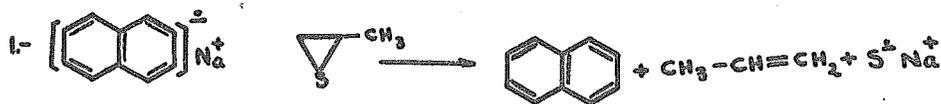
Boileau y Sigwalt⁽²⁹⁾ en 1961 presentan un estudio mucho más detallado, en el cual por vía catiónica y aniónica polimerizan al sulfuro de propeno, obteniendo en el primer caso polímeros con pesos moleculares bajos y en el segundo pesos moleculares altos. Entre los iniciadores que usaron en sus experimentos vía aniónica,

se encuentran: sodamida, hidróxido de potasio y sodio y fueron empleados en concentraciones de hasta el 2%, las polimerizaciones se efectuaron a temperatura ambiente. En una segunda publicación, los mismos autores⁽³⁰⁾ describen esta polimerización usando como disolvente tetra hidrofurano (THF) y efectuando la reacción a -50°C , con resultados mejores a los obtenidos primeramente. Posteriormente⁽³¹⁾ estudiaron esta polimerización, llevándola a cabo en aparatos herméticamente cerrados y empleando reactivos muy puros usando como iniciador el naftalen sodio disuelto en THF, a baja temperatura. Con estas precauciones los resultados obtenidos fueron óptimos, la distribución de pesos moleculares $M_n/M_w=1$ los pesos moleculares fueron entre 10,000 a 300,000 dependiendo de la concentración de iniciador. Este sistema, el tipo clásico de "polímero viviente", no presenta la posibilidad de transferencia de cadena al monómero, con lo cual no sería posible predecir el peso molecular.

La preparación de "copolímeros en bloque" ha sido descrita por Nevin y Pearce⁽³²⁾, los cuales iniciaron la polimerización del sulfuro de propileno, con poli estiril sodio o poli metil metacrilato sodio. Sin embargo, los polímeros que obtuvieron fueron inestables a temperatura ambiente, descomponiéndose lentamente, en fragmentos de bajo peso molecular.

Price y Blair⁽³³⁾ obtuvieron polímeros cristalinos, a partir del tietano, usando como catalizadores, reactivos de Grignard, encontrándose que tanto el magnesio como el halógeno, se encontraban unidos químicamente en la cadena polimérica.

INICIACION. El mecanismo de la reacción de iniciación en la polimerización del sulfuro de propileno, ha sido investigada recientemente por Boileau y colaboradores⁽³⁴⁾, estos autores proponen el siguiente mecanismo cuando se usan naftalen sodio como iniciador y THF como disolvente.



En este caso el disulfuro de sodio ataca por un desplazamiento nucleofílico a la molécula de monómero, formando una cadena polimérica bifuncional.

Las evidencias que sugiere este mecanismo implica que el polímero resultante no debe contener ni naftaleno ni dehidronaftaleno, lo cual está de acuerdo con los datos obtenidos experimentalmente. Se prepararon soluciones de naftalen sodio libre de naftaleno y se determinaron la concentración inicial de naftalen sodio como naftaleno y naftaleno libre después de la reacción encontrándose que fueron idénticos.

Por otro lado, la formación de propeno fué detectada por cromatografía de gases, observándose que la cantidad obtenida, no está de acuerdo con la esperada por la estequiometría de la reacción. Por lo anterior se considera que además de la reacción de eliminación, se produzcan otras reacciones intermediarias en este proceso de iniciación. Estas reacciones pueden ocurrir a través de la apertura del anillo, con transferencia de un electrón y la formación de un radical anión seguido de la combinación de dos radicales.



Los pesos moleculares obtenidos fueron comparables con los calculados teóricamente, usando la fórmula:

$$M_n = \frac{W_m}{1/2N_i}$$

W_m = peso en gramos del monómero

N_i = número de moles de iniciador

Esta relación se basa fundamentalmente en que dos moléculas de iniciador, dan origen a una cadena polimérica bifuncional.

Boileau y Sigwalt⁽³⁵⁾ trataron de encontrar un iniciador monofuncional, para lo cual estudiaron la reacción del sulfuro de propileno, usando el trifenilmetil-sodio en THF, el polímero que obtuvieron fué bifuncional, Este hecho fué comprobado por diferentes medios, como son: los pesos moleculares alcanzados, los estudios en el ultravioleta, no muestran residuos de trifenil metilo en la cadena polimérica. En la reacción se pudo observar, que al efectuar la adición del monómero, el color rojo brillante típico del trifenil metil carbanión, desaparece para dar lugar a una coloración amarilla anaranjada, debida a la presencia del radical del trifenil metilo. Este radical se combina con otra molécula del mismo, para formar el hexafenil etano, compuesto que fué aislado de

la reacción e identificado.

Con esta evidencia los autores sugieren el siguiente mecanismo para la reacción.



En esta forma, queda claramente explicado porqué se obtiene una cadena polimérica bifuncional.

Recientemente Morton, Kammereçk y Fetters⁽³⁶⁾ obtuvieron cadenas monofuncionales, usando como iniciador el etantioolato de litio, obtenido al hacer reaccionar n.butil litio y etanetiol. Para comprobar que no queda n.butil litio en la reacción, se hizo una prueba de polimerización con estireno, la cual es positiva solo en caso de que se encuentre presente este iniciador

que perjudica a la reacción del sulfuro de propileno, por lo que es importante su eliminación.



Estos autores encontraron en sus experimentos una magnífica distribución de pesos moleculares ----- (Mn/Mw), que pudieron ser determinados con gran exactitud mediante el empleo de la relación: $M_n = \frac{W_m}{n_i}$, en donde el peso en gramos de monómero y n_i es el número de moles de iniciador. En la preparación de una cadena bifuncional, estos autores emplean el ditiol correspondiente, en lugar del monotiol. Este tipo de cadenas son de utilidad cuando se requiere preparar un polímero en bloque del tipo ABA, en donde B es una cadena polimérica bifuncional de un determinado peso molecular y A reaccionara en ambos extremos, hasta alcanzar un peso molecular determinado.

PROPAGACION: Las especies que dan lugar a la propagación de la cadena, son indudablemente los tioatos metálicos formados en el paso de iniciación, que --

alargan la cadena a través de ataques nucleofílicos sucesivos sobre un átomo de carbón alfa al azufre con posterior apertura del anillo.



(M = metal alcalino)

Recientemente Favier et al⁽³⁷⁾, por medio de un estudio cinético, concluye que la propagación procede básicamente a través de iones libres, más que por pares iónicos y que la velocidad de polimerización teóricamente debería ser incrementada, aumentando el poder solvante del disolvente. Cualitativamente se había observado un aumento fantástico en la velocidad de polimerización cambiando de un disolvente no polar a uno polar, -- por ejemplo de benceno a dietil éter⁽³⁸⁾.

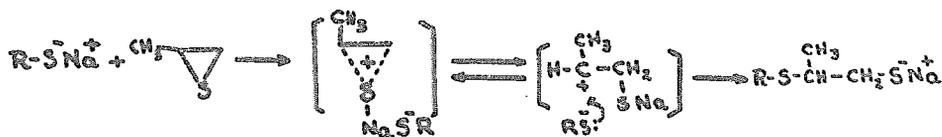
Es de hacerse notar que cuando se tiene un anillo heterocíclico de tres miembros asimétrico, existirán dos posibilidades de apertura del anillo, una cuando el ataque se efectue sobre el átomo de carbón más sustituido, dando origen a un tiolato secundario o terciario, se

gún el caso de mono o disubstitución, o bien un tiolato primario si el ataque es sobre el átomo de carbón - no sustituido.

Este problema ha sido investigado por varios autores y en particular Hansen ⁽³⁹⁾ estudió la reacción del sulfuro de propileno, usando como nucleófilo la dimetil amina, habiendo encontrado que el producto de dicha reacción, era exclusivamente el mercaptano primario.



A este tipo de apertura se le llama anormal, - por comparación con los oxiranos, ya que de estos se -- obtienen alcoholes secundarios ^(40,41,42,43). Este au-- tor propone que la ruptura del ciclo procede vía la for-- mación de un ión sulfonio cíclico, en donde el ataque - nucleofílico se realiza sobre átomo de carbón más subs-- tituido, debido a que produce un ión más estable.



Schwartz⁽⁴⁴⁾ encontró que haciendo reaccionar el sulfuro de propileno con etantolato de sodio, podía aislar un 32% del producto normal, esto es el 4-tiohexan-2-tiol, por lo que la polimerización del sulfuro de propileno, puede ir a través tanto del tiolato primario como del secundario.

Terminación.- El proceso de terminación de este tipo de polimerización puede ser producido por varios factores, entre los cuales se encuentran las substancias capaces de donar protones, que hidrolizan a los tiolatos, impidiendo el crecimiento de la cadena por formación de un grupo tiol.



La adición de pequeñas cantidades de sustancias donadoras de protones disminuirán la velocidad -- de reacción, pero debido a que puede existir un equilibrio tiol-tiolato, la polimerización de los tiiranos es menos sensible a trazas de humedad, lo cual no se presenta por ejemplo en las polimerizaciones aniónicas de hidrocarburos insaturados.

El ión tiolato reacciona con oxígeno por un mecanismo de transferencia de electrón para formar un radical tiil y un radical anión peróxido^(45,46), por lo que la presencia de oxígeno molecular afecta dramáticamente la velocidad de reacción.



El ión tiil se dimeriza terminando la cadena y dando un disulfuro, mientras tanto el radical anión reacciona con el tiolato en exceso para dar otro tiilo y el dianión del peróxido.



Luego este peróxido reacciona con el ión tiolato en medio alcalino, formando el correspondiente disulfuro y el óxido alcalino⁽⁴⁷⁾.



Por lo que una mol de O₂ puede provocar la terminación de 4 moles de cadenas poliméricas y formar ligaduras azufre-azufre altamente indeseables.

Otro factor, aunque de menor importancia es, el que los sulfuros alifáticos pueden sufrir reacciones de eliminación que proceden por la sustitución de un protón del átomo de carbón beta al azufre, formandose el correspondiente beta carbanión, el cual -- por eliminación de R-S⁻ forma la olefina correspondiente⁽⁴⁸⁾, a este proceso se le conoce como desproporciónación de la molécula.

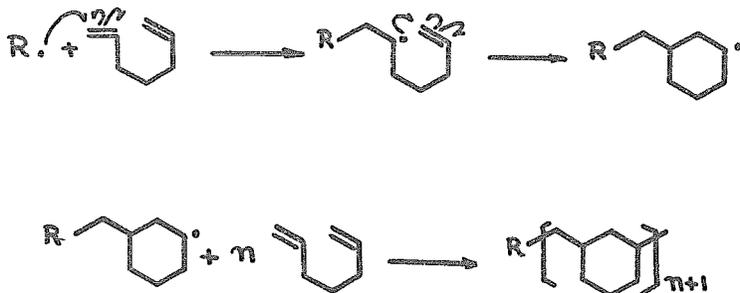


La desproporciónación, es favorecida por la -- presencia de bases y se ha observado, que la velocidad de formación de la olefina, decrece conforme el radio atómico del átomo metálico disminuye, esto es: Cs > Rb > K > Na > Li⁽⁴⁹⁾.

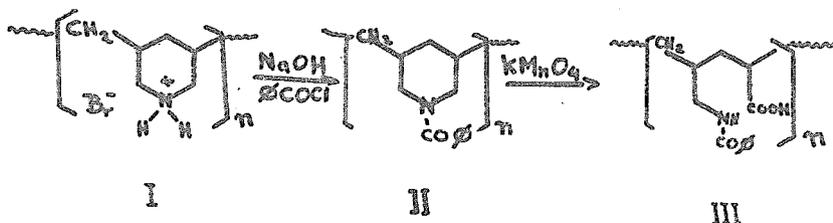
La reacción de desproporciónación antes descrita se hace importante, solamente cuando se verifica a --

temperaturas superiores a 50°C.

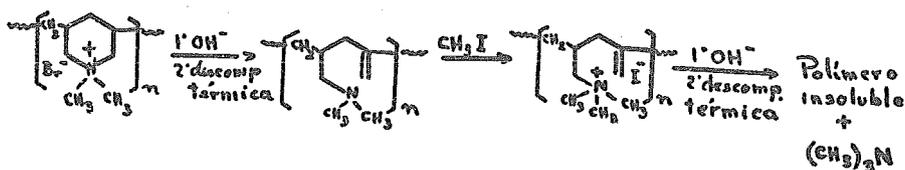
Ciclopolymerización.- G.B. Butler⁽⁵⁰⁾ fué el primero en proponer este tipo de polymerización, al -- que llamó intramolecular-intermolecular, posteriormente otros autores le dan el nombre de "ciclopolymerización" (51). La ciclopolymerización es un fenómeno de polymerización que se observa en algunos dienos 1,5 y 1,6 en los que el polímero tiene como unidades repetitivas anillos, por lo general de 6 miembros, este proceso se --- puede ilustrar en la siguiente reacción:



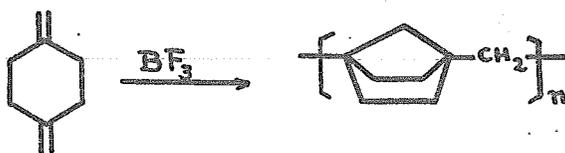
Para demostrar que realmente era posible que se efectuara este proceso de ciclopolymerización, fué necesario hacer un estudio muy riguroso de la estructura de dichos polímeros. Butler, Crawshaw y Miller⁽⁵²⁾ degradaron el polímero del bromohidrato de dietilamina como se muestra en la reacción:



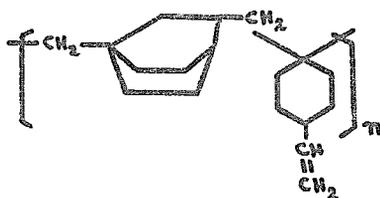
La estructura de III se demostró que era correcta, por los siguientes hechos: el análisis elemental fué el esperado para esta molécula, la curva de titulación potenciométrica obtenida en solución de dimetil formamida, es de ácido carboxílico, su espectro en el infrarrojo esta de acuerdo la estructura por calentamiento ligeramente arriba de su punto de fusión, se descompone en ácido benzóico y un polímero entrecruzado (cross linked), insoluble y que forma un gel por la acción de algunos disolventes. Se demostró que este producto proviene del rompimiento de los anillos del poli-bromuro de dietilamonio I original. El poli-bromuro de dialildimetil amonio IV, fué degradado como se indica en la siguiente reacción:



Esta degradación también dió productos que solamente pueden ser explicados si se asume una estructura como la IV. Este tipo de polimerización intramolecular-intermolecular puede ser efectuada indistintamente por mecanismo de radicales libres, catiónico o aniónico. --- Marvel y Vest⁽⁵³⁾ polimerizaron un monómero muy semejante al metil metacrilato, el α, ω dimetil epimelato, -- usando diferentes tipos de iniciadores de radicales libres. También estudiaron por mecanismo catiónico⁽⁵⁴⁾, -- la polimerización de otros monómeros de este tipo. En la literatura, se encuentran reportados varios casos de ciclopimerizaciones, pero en particular por su semejanza con el monómero que se estudia en este trabajo, se -- examinará la polimerización del 1,4-dimetilen ciclohexano⁽⁵⁵⁾. Este monómero en condiciones de reacción catiónicas catalizado por trifluoruro de boro produce un polímero, típico de una ciclopimerización; el poli-1,4-metilen biciclo [2,2,1] heptano.

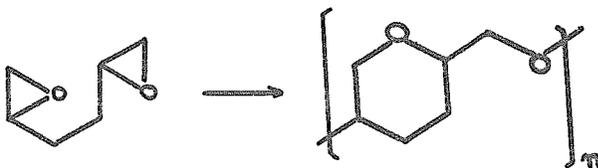


Por otra parte la polimerización del 1-vinil-4-metilen ciclohexano⁽⁵⁶⁾, empleando trifluoruro de boro gaseoso como iniciador, da un polímero que contiene unidades de 1,3-metilen biciclo 2,2,2 octano. Por rnmn se encontró que el polímero contiene dobles ligaduras en una proporción de 1:7.5 o sea, una doble ligadura por cada dos moléculas de monómero, el polímero puede ser representado por la siguiente estructura.



La ciclopimerización por vía aniónica, fué descrita por primera vez por Jones⁽⁵¹⁾ quien cuando - trataba de sintetizar diacril metano, por medio de una condensación de Claisen de la metil vinil cetona y --- acrilato de metilo, aisló como único producto el polímero correspondiente. Recientemente Otsu, Mulvaney y Marvel⁽⁵⁷⁾ demostraron que el polímero descrito por -- Jones es el copolímero del diacril metano y la etil vi- nil cetona, siendo éste un intermediario durante su -- síntesis. Bloomfield⁽⁵⁸⁾ empleó metóxido de sodio como iniciador para polimerizar el diacril metano puro.

Como un último ejemplo de ciclopolymerización, se citará el caso reportado por Stille y Culbertson⁽⁵⁹⁾ quienes polimerizaron el 1,2,5,6-diepóxi hexano, usando una gran variedad de iniciadores, obteniendo un polímero -- que contiene un anillo de tetrahidropirano en su unidad repetitiva.



T A B L A I

Datos Experimentales para la polimerización y copolimerización de tioepóxidos.

Monómero IX %	Monómero XII %	Iniciador	Moles. de Na ⁺	Rend. %	Tiempo h	Temp. °C	Mn x 10 ⁻⁴	Tm °C	Punto de descomposición °C
100	-----	n. BuSNa	5.0 x 10 ⁻⁵	100	72	25	-----	---	280 - 300
---	100	n. BuSNa	5.0 x 10 ⁻⁵	100	72	25	7.50	223	280 - 300
---	100	n. BuSNa	2.0 x 10 ⁻⁴	100	72	25	0.77	142	280 - 300
1	99	n. BuSNa	2.0 x 10 ⁻⁴	100	72	25	0.95	140	280 - 300
2	98	n. BuSNa	2.0 x 10 ⁻⁴	100	72	25	1.20	216	280 - 300
3	97	n. BuSNa	2.0 x 10 ⁻⁴	100	72	25	2.20	216	280 - 300
5	95	n. BuSNa	2.0 x 10 ⁻⁴	100	72	25	-----	---	280 - 300

DIAGRAMA I

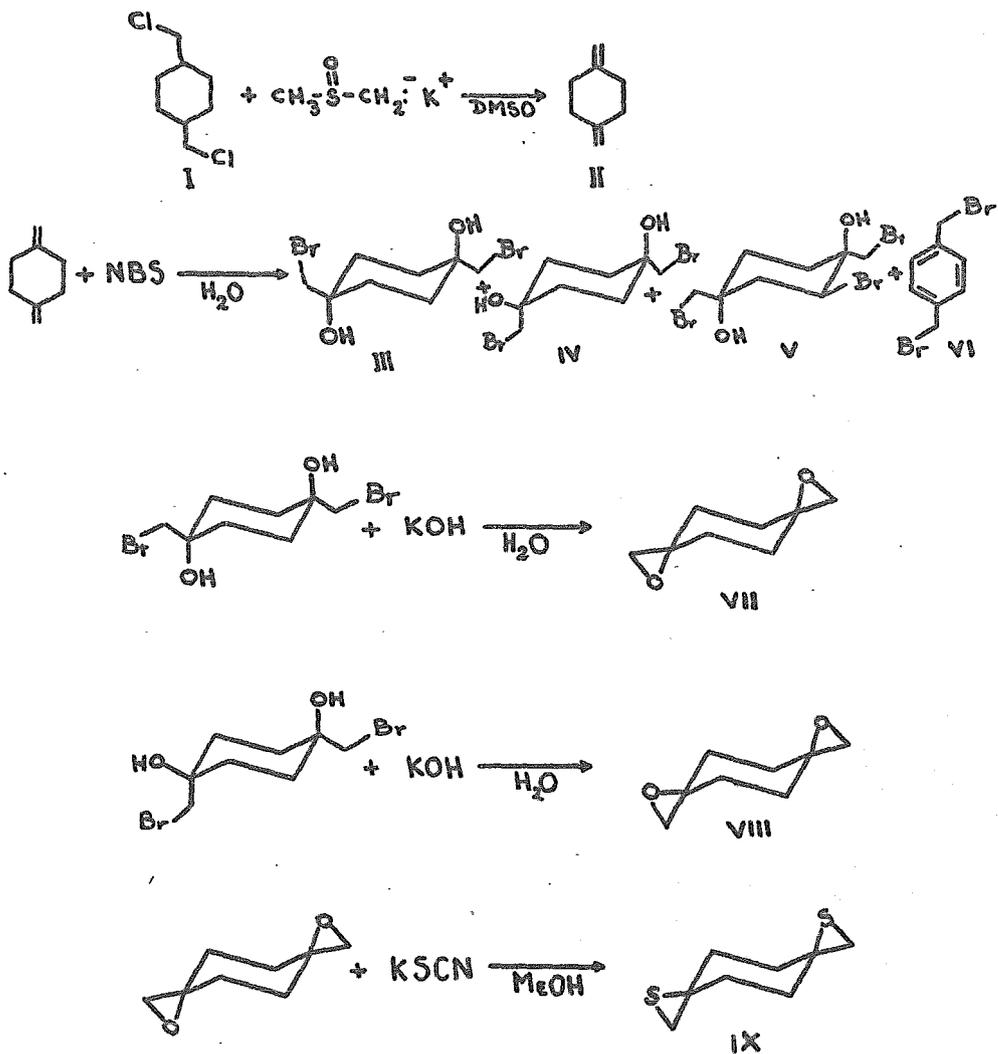
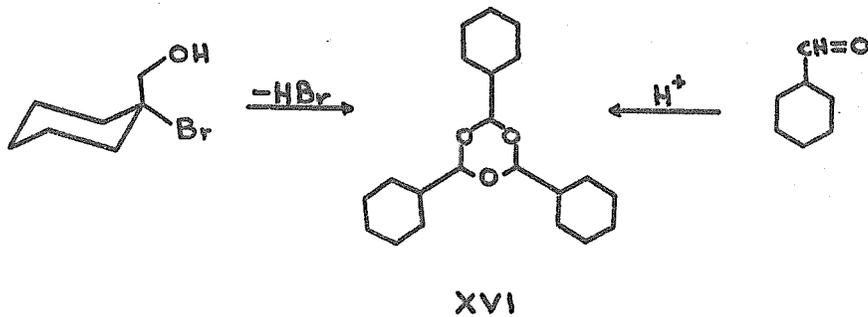
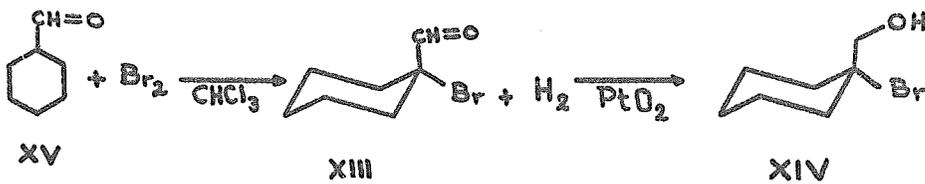
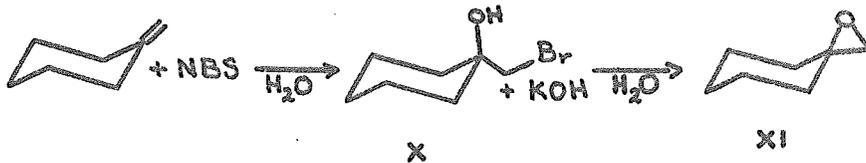


DIAGRAMA II



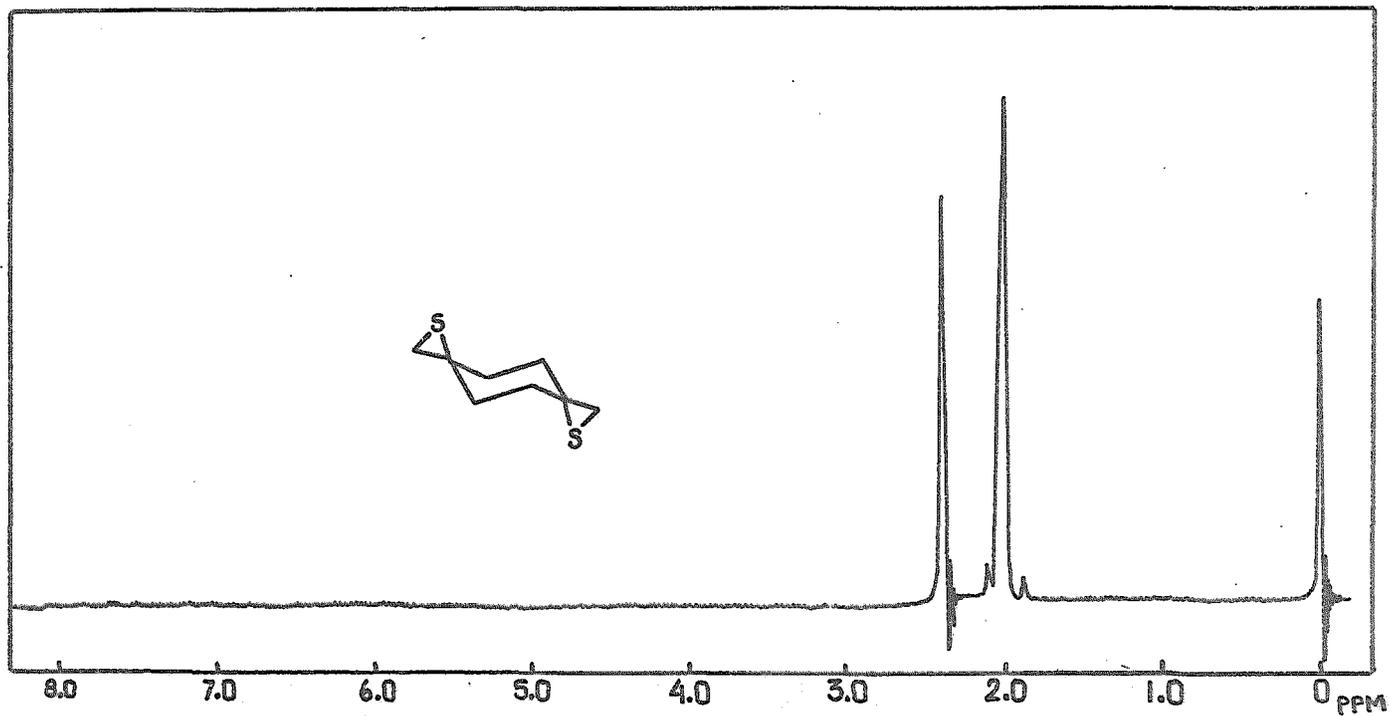


fig. VII

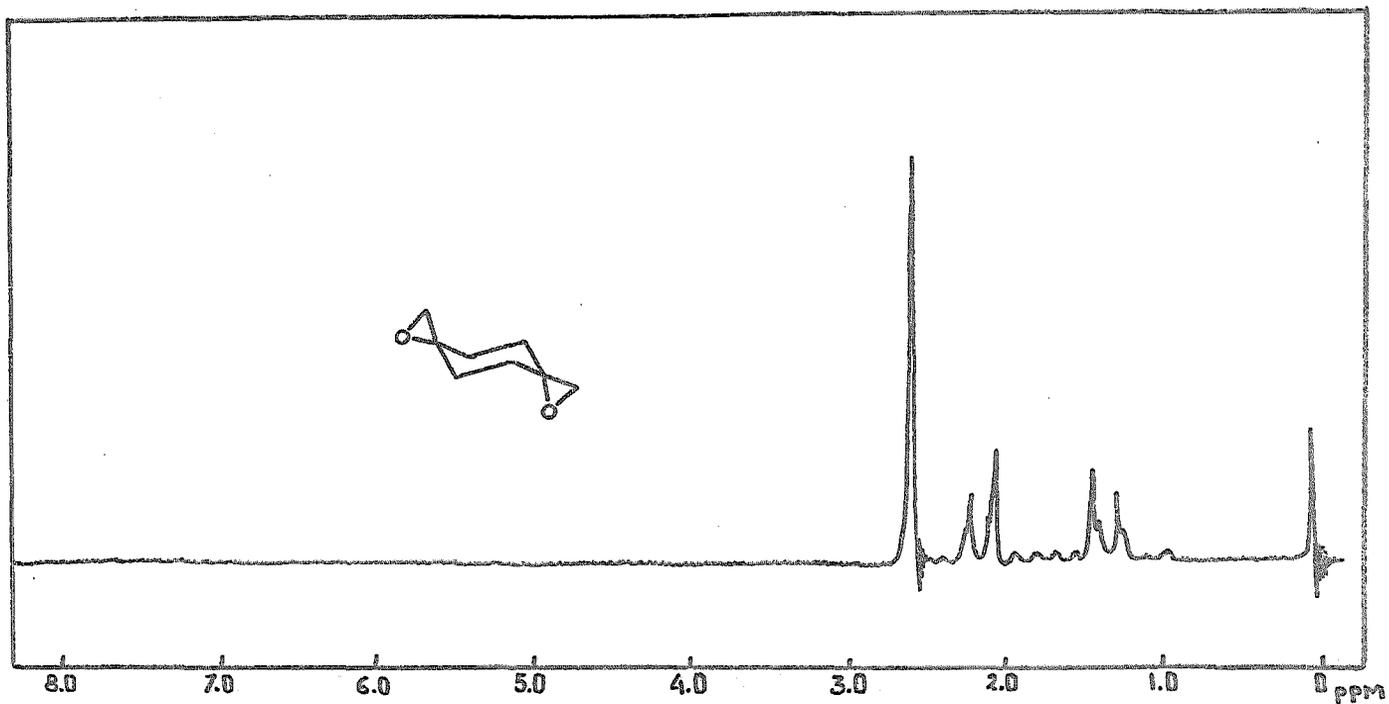


fig. vi

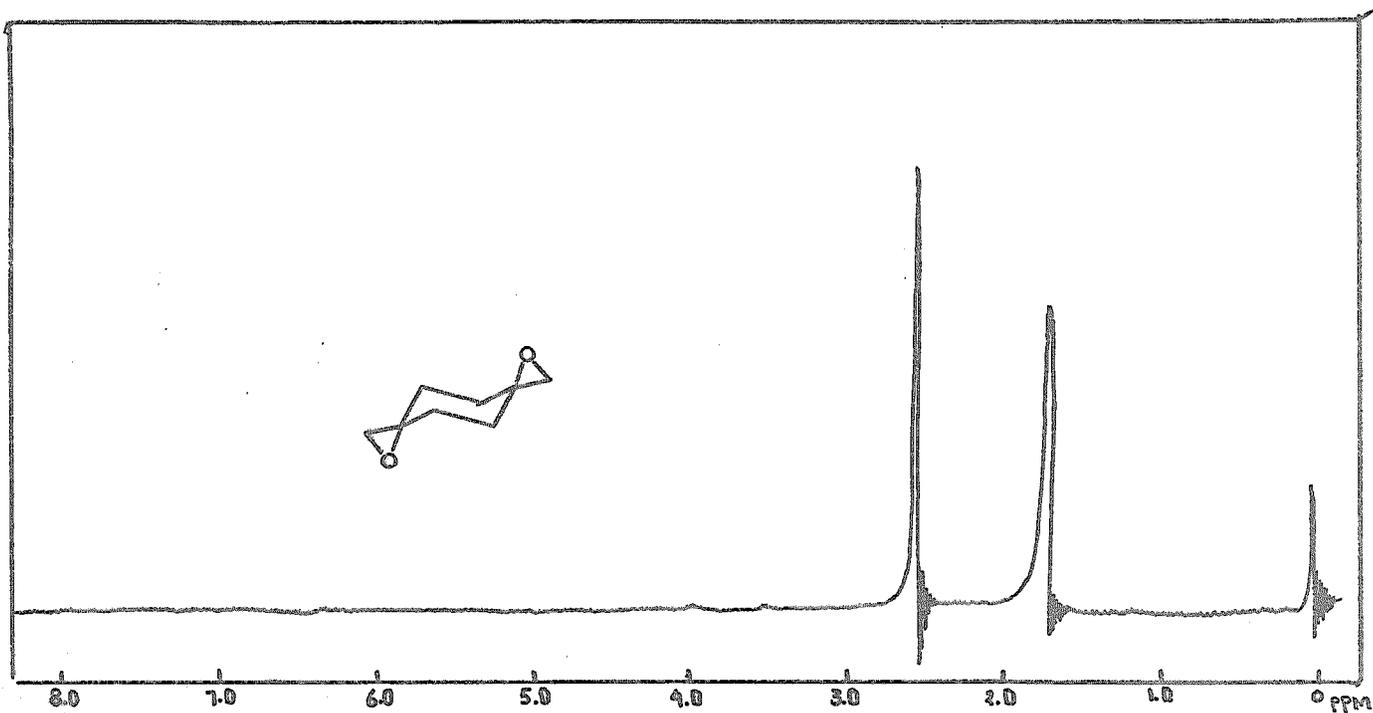


fig. V

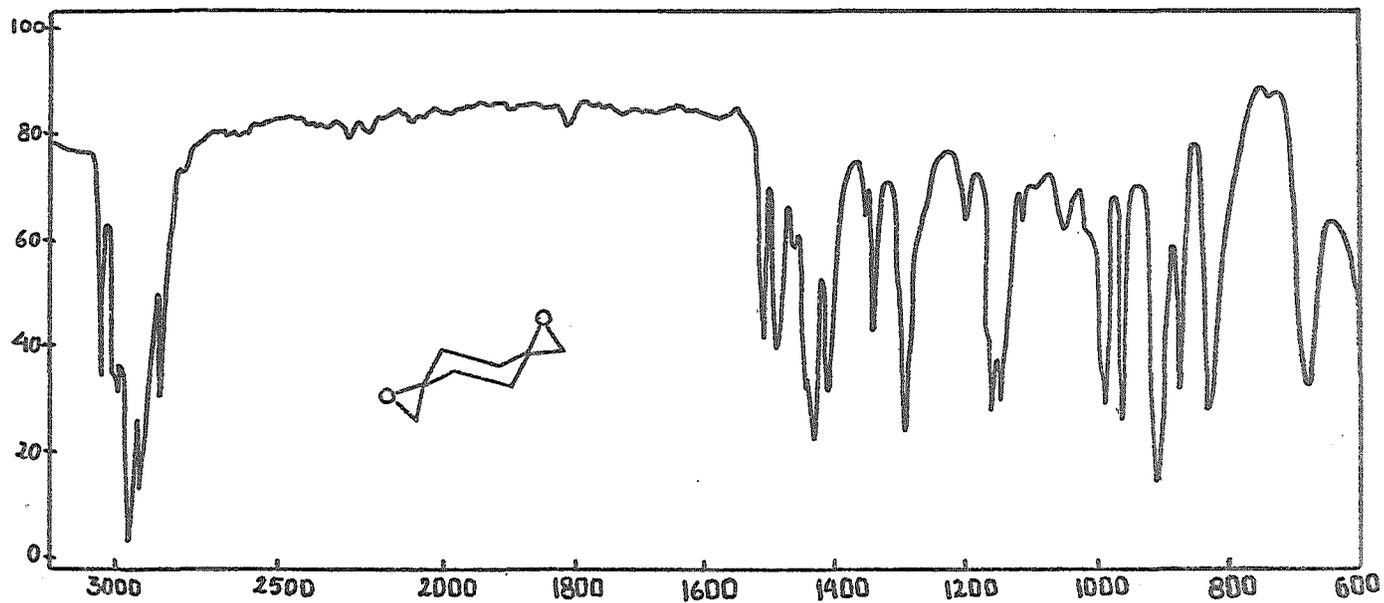


fig. IV

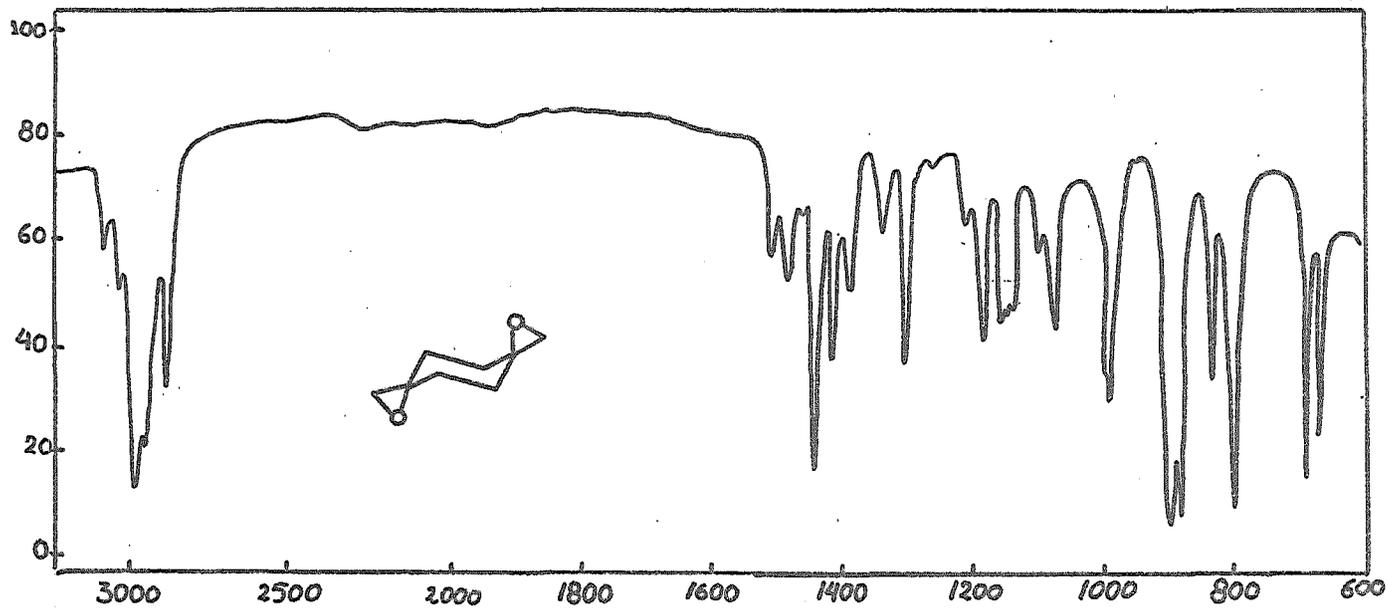


fig. III

fig. II

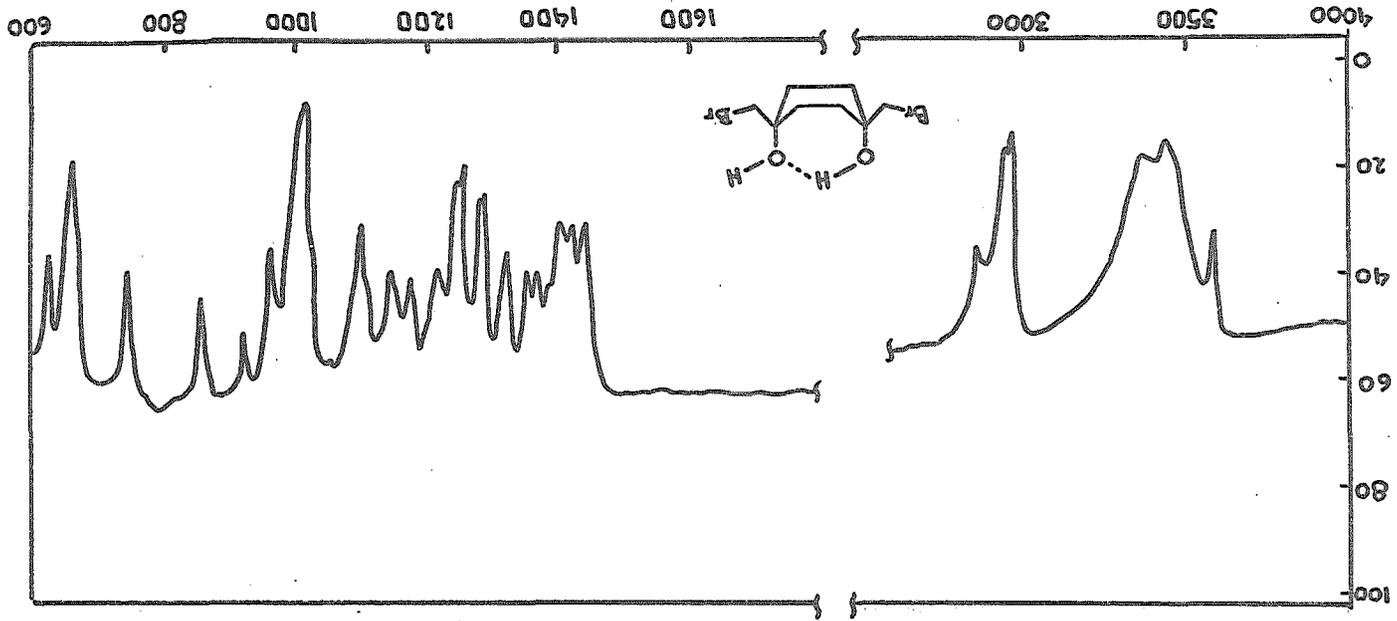
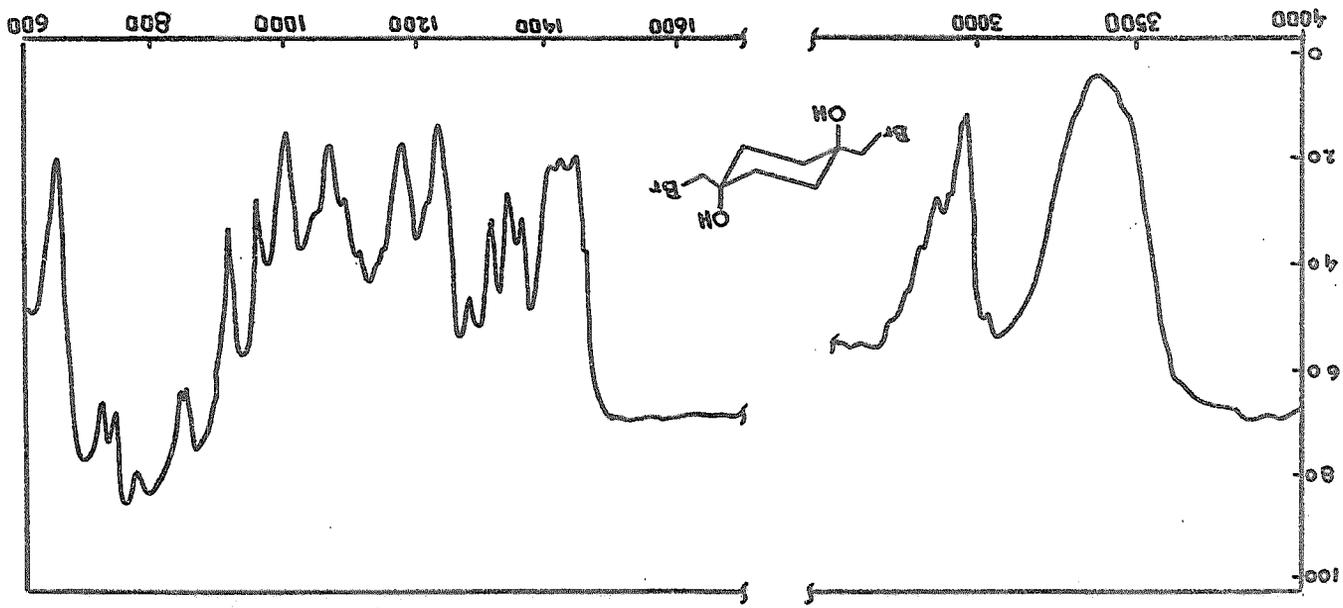


fig. 1



DISCUSION Y RESULTADOS

En este trabajo se presentan dos aspectos fundamentales, en la primera parte, la síntesis de dos nuevos monómeros, mientras que en la segunda, se estudian las polimerizaciones de cada uno de ellos para en seguida, por medio de copolimerizaciones entre ambos, establecer el posible mecanismo por el que se propaga la cadena.

La primera síntesis tiene por objeto preparar el ditioepóxido del 1,4 dimetilen ciclohexano (IX), siguiendo la secuencia indicada en el diagrama I. También se describe la síntesis del tioepóxido del metilen ciclohexano (XII), conforme los pasos indicados en el diagrama II.

Las polimerizaciones se efectuaron por mecanismo aniónico usando como iniciador el n-butiltiolato de sodio en THF y a temperatura ambiente, las copolimerizaciones se hicieron en las mismas condiciones, los resultados se sumarizan en la tabla I.

Síntesis del 1,4 Ditioepóxido del 1,4 dimetilen ciclohexano.

a).- 1,4 dimetilen ciclohexano (II).- En la literatura se encuentran descritos varios métodos, para obtener el 1,4 dimetilen ciclohexano, en esta investigación

se estudiaron en particular tres de ellos; el primero se basa fundamentalmente en una degradación de Hoffman, en este método se emplea al 1,4-bis-(aminometil)-ciclohexano⁽⁶⁰⁾ para obtener el correspondiente derivado cuaternario el cual, por un tratamiento básico genera el 1,4 dimetilen ciclohexano, con un rendimiento total de 38%. El segundo método investigado fué, la preparación del 1,4 dimesilato del 1,4-bis-metanol-ciclohexano⁽⁶¹⁾, el que por un posterior tratamiento con una base fuerte, da el 1,4-dimetilen ciclohexano, el rendimiento obtenido en esta reacción es de aproximadamente 15%. Finalmente el último método investigado, consiste de la preparación del 1,4-diyodometil-ciclohexano⁽⁶²⁾, este también sometido a un tratamiento con una base fuerte, produce el dieno, el rendimiento obtenido en esta secuencia de reacción fué de 20%.

En los casos anteriores se puede observar claramente que el fundamento de la obtención del dieno es el disponer de un buen grupo saliente, de estas tres reacciones, a primera vista se ve que en el primer caso se obtiene el mejor rendimiento, de lo que se puede pensar que el grupo amonio cuaternario sea el mejor de ellos, sin embargo existe otro factor y es la naturaleza de la base que se emplee, en estas reacciones se utilizó al ter-butóxido de potasio como base, por lo que se pensó en usar otra ba

se más fuerte y a la vez de volúmen atómico más pequeño, asumiendo que éste pudiese ser un factor determinante. En base a estas consideraciones se decidió emplear la base conjugada del dimetil sulfóxido, también conocido como metil sulfinil carbanión (MSC), se empleó como disolvente dimetil sulfóxido (DMSO) y se repitieron las reacciones 1 y 3 que son las que produjeron mejores rendimientos.

Los resultados obtenidos con esta modificación fueron interesantes, en el caso de la sal de amonio, el rendimiento no se vió afectado esto es, entre los dos pasos se obtuvo aproximadamente un 38%. Sin embargo en el caso del derivado diyodado el incremento fué notable pues se obtuvieron rendimientos del orden de 35%, lo que significa que casi se duplicó al obtenido anteriormente. En base a lo anterior y teniendo en cuenta que ahora se contaba con dos reacciones con rendimientos casi iguales y se había logrado disminuir el tiempo de reacción de 24 horas, en el caso en el que se usa ter-butóxido de potasio, a 30 min que requiere la reacción que se efectúa con el MSC. También se observó que la secuencia de dos reacciones, hace que el rendimiento total disminuya, por lo que se pensó en cambiar el grupo saliente, o sea disponer de algún sustrato que tuviese un halógeno diferente al yodo o un grupo de las características del amonio cuaternario. Se utilizó el 1,4-diclorometil-ciclohexano aún cuando se sa-

bía que, comparativamente el átomo de cloro es menos - bueno como grupo saliente, que el átomo de yodo, siendo sorprendentes los resultados obtenidos, en primer lugar, el rendimiento fué de 68% del dieno muy puro (analizado por cromatografía de gases) y además el gran ahorro de - tiempo logrado, por otra parte, es una reacción de un so lo paso, en lugar de los dos requeridos en los otros métodos.

b).- Adición de ácido hipobromoso al 1,4-dimetilen ciclohexano. Esta reacción dá en general rendimientos bajos, del orden de 30% (reportado 20%)⁽⁶²⁾, se pensó que -- esto se puede atribuir a la posibilidad de que se formen - varios compuestos de adición durante el curso de esta ---- reacción, en este caso se aislaron cuatro diferentes substancias, que fueron identificadas tanto por sus constantes espectroscópicas como por comparación con muestras auténticas en algún caso, estas substancias fueron: el 1,4-trans-dibromohidrina del metilen ciclohexano (III), obtenida en un rendimiento del 30%, sus constantes físicas son idénticas a las descritas por Schulz⁽⁶²⁾, en su espectroscopía de infrarrojo (figura 1) mostró las siguientes bandas, en 3360 cm^{-1} de OH axial, en 651 cm^{-1} banda para CH_2Br ; en - rnm presentó únicamente tres señales sencillas centradas en 4.53, 3.55 y 1.59 ppm, con areas relativas 4:2:1 respectivamente, estas señales fueron asignadas a los proto-

nes de OH, a los protones de metileno-bromo y finalmente a los protones de metilenos del anillo respectivamente. En espectroscopía de masas, son de especial interés las señales en 93, 95, 207 y 209 m/e que se asignaron para CH_2Br las dos primeras y para $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrO}_2$ las segundas. Con todas estas evidencias, se concluyó que la adición es normal, entendiéndose por normal, cuando el átomo de halógeno se adiciona sobre el átomo de carbono menos substituido. Es de hacerse notar que esta substancia, había sido descrita con la estructura correspondiente a una -- adición anormal⁽⁶²⁾.

La segunda substancia aislada no se encontró descrita en la literatura identificándosele como la cis- 1,4 dibromohidrina del 1,4-dimetilen ciclohexano. Este producto fué aislado por cristalización, de las aguas madres de la reacción de hidrobromación, presentó un punto de -- fusión de 139-141°C y representó un 5% del rendimiento -- teórico.

En espectroscopía de masas, mostró un patrón de fragmentación muy parecido al de la bromohidrina trans. En resonancia magnética nuclear, presentó únicamente dos singuletes centrados en 3.55 ppm, asignado al metileno - exocíclico y la otra señal centrada en 1.75 ppm, correspondiente a los metilenos del anillo, quedando incluida bajo esta señal, la de los OH, la integración dió 4 y 10

protones respectivamente.

En el infrarrojo (figura 11) la diferencia es notable, se obtienen bandas en 3580 cm^{-1} de OH monomérico, 3430 cm^{-1} de OH dimérico, en 3360 cm^{-1} de OH polimérico, en 1145 cm^{-1} de OH terciario, aunque hay que hacer notar que la intensidad de esta banda es bastante más baja de lo normal para este tipo de bandas, y una banda en 1010 cm^{-1} para OH axial, esta banda es descrita por Jones y Roberts⁽⁶³⁾, como típica para OH axial en estructuras esteroidales, que como es sabido son rígidas por lo que se pensó que de alguna forma, la estructura de la molécula esté anclada en alguna conformación, se cree sea la de bote, que favorece la aparición muy clara de las bandas de OH monomérico y dimérico.

Se calculó la distancia del puente de hidrógeno intramolecular, usando la diferencia en frecuencias entre estas dos bandas, el resultado experimental fué de 1.15 \AA comparado con el teórico de 1.12 \AA ^(64,65,66). Para que este puente de hidrógeno intramolecular esté presente en la molécula, es necesario que ésta tenga una conformación de bote con los OH axiales. La dehidrohalogenación de la bromohidrina IV en un medio ligeramente básico dió el correspondiente cis-diepóxido VIII que presentó un $pf = 106-108^\circ\text{C}$.⁽⁶⁷⁾ en base a su espectro de resonancia magnética nuclear, Luatenschlaeger⁽⁶⁸⁾ asignó -

la configuración cis a este diepóxido.

Otra de las sustancias aisladas de esta reacción fué el 2-bromo-1,4-dibromometil-ciclohexano V⁽⁶²⁾ que fué caracterizada, por comparación con una muestra auténtica de esta sustancia.

Finalmente se aisló el dibromuro de para-xileno VI, que fué caracterizado por sus espectros en el infrarrojo y de resonancia magnética nuclear y por comparación con una muestra auténtica. Este compuesto no había sido aislado de esta reacción anteriormente, sin embargo su presencia se atribuyó a una deshidratación de los OH terciarios en cualquiera de las dibromohidrinas, siguiendo una aromatización, o bien si se parte de el compuesto V sería una dehidrohalogenación, por lo que se cree la presencia del compuesto VI sea una buena justificación de los puntos antes tratados, apoyando una adición normal en los tres compuestos antes discutidos.

c).- Trans-1,4-diepóxido del 1,4-dimetilen ciclohexano (VII). La reacción del 1,4-dimetilen ciclohexano II, con ácido meta-cloro perbenzóico^(69,70,71), bajo diferentes condiciones experimentales, dió una mezcla de los isómeros cis y trans, pero sorprendentemente y en contra de lo esperado, el compuesto cis es el más abundante en estas mezclas⁽⁶⁷⁾. Fué necesario usar otro método para la obtención del isómero trans deseado en este trabajo. -

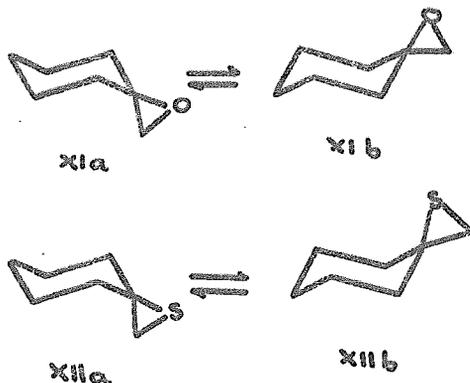
Se empleó la dehidrohalogenación de III, en condiciones básicas suaves, el rendimiento obtenido fué de 95% (reportado 45%)⁽⁶⁷⁾. El espectro de infrarrojo (figura III) de este producto presentó bandas en: 1300, 1259, 920, -- 900,845 y 805 cm^{-1} , la banda en 900 cm^{-1} puede ser empleada para cuantear mezclas de los dos isómeros⁽⁶⁷⁾. El espectro de rnm (figura V) de VII consistió de dos singuletes, uno centrado en 2.54 ppm (4 protones, CH_2 del oxirano) y el otro en 1.72 ppm (8 protones, CH_2 del anillo).

d).- Trans-1,4-ditioepóxido del 1,4-dimetilen ciclohexano (IX). La obtención de este compuesto no se encuentra descrita en la literatura, por lo que, basándose en otros ejemplos de sustitución del oxígeno de un epóxido, por azufre^(72,73,74,75,76) empleando KSCN, se realizó la reacción con resultados buenos ya que se obtuvo un rendimiento de 78% y un material polimérico de bajo peso molecular. El producto recristalizado mostró un $\text{mp} = 99^\circ\text{C}$. Su peso molecular fué determinado por espectroscopía de masas siendo $m/e = 172$, el análisis calculado para $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$ estuvo de acuerdo con lo encontrado. El espectro en el infrarrojo mostró bandas a 3060 cm^{-1} y -- 2980 cm^{-1} para el CH del tioepóxido, así como a 645 cm^{-1} y 599 cm^{-1} para C-S, además de las bandas características del ciclohexano. En rnm (figura VIII) se obtuvieron dos

singuletes centrados en 2.36 y 1.97 ppm con áreas relativas de 1:2 respectivamente. Con estas evidencias, se concluyó que el producto IX era el esperado.

Síntesis del tioepóxido del metilen ciclohexano XII.- En la literatura se encuentra descrito un método para la obtención de XII⁽⁷⁷⁾, en el no se dan datos sobre los rendimientos obtenidos, por lo que se decidió experimentar con el método usado en la obtención de IX, siendo el resultado satisfactorio al obtener un rendimiento de 73%. Aunque se observó la reacción que es mucho más lenta, no presentó complicaciones, el producto fue claramente identificado como el tioepóxido del metilen ciclohexano, por sus constantes físicas y espectroscópicas.

En el epóxido del metilen ciclohexano (XI), se ha estudiado cual de sus dos conformaciones de silla es más estable, estos estudios se llevaron a cabo por dos métodos diferentes, el cinético⁽⁷⁸⁾, y el de rnm⁽⁷⁹⁾, ambos conducen a resultados muy semejantes, obteniendo una diferencia de energía libre $-\Delta G = 0.27$ Kcal/mole favoreciendo al confórmero (XIb).



Debido a la gran semejanza entre XI y XII se estudió el equilibrio entre XIIa y XIIb, por el método de rmn. Este método usa como referencia, la señal dada por el CH₂ del oxirano, la cual cuando es estudiada a temperaturas muy bajas (-98°C) se separa en dos singuletes correspondientes a cada una de las posibles conformaciones. Midiendo el área bajo estas curvas se puede calcular $\Delta G^{(79)}$. El experimento se llevó a cabo con el compuesto XII, habiéndose observado que a -100°C no hay separación de la señal de referencia, solamente a menor temperatura, se observó este efecto, pero no fueron reproducibles los resultados debido a que se trabajó en el límite de sensibilidad del registrador de temperaturas del aparato de rmn. Se concluyó que la diferencia de energía debe ser muy pequeña, sin embargo este

dato fué de valor al estudiar el mecanismo de propaga-
ción de la polimerización de los monómeros IX y XII.

Adición de ácido hipobromoso al metilen ciclo-
hexano.- Esta reacción ha sido ampliamente estudiada --
por Traynham⁽⁸⁰⁾ quien describió esta adición como anor-
mal, sin embargo más tarde Sisti⁽⁸¹⁾ demostró por medio
de una síntesis inequívoca que las conclusiones de Trayn-
ham eran incorrectas. En el desarrollo de este trabajo
se pensó utilizar la espectroscopía de masas, para estu-
diar el patrón de fragmentación de la bromohidrina X, -
en donde se observaron algunas señales que sugieren cla-
ramente una adición normal, las señales empleadas fue--
ron básicamente: $m/e = 93$ y $m/e = 95$ que corresponden -
a los isótopos del fragmento $\text{CH}_2\text{-Br}$; la de $m/e = 99$ pa-
ra $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ y $m/e = 98$ (100%) para ciclohexanona, también
se observó la fragmentación de la molécula, iniciándose
con la pérdida del OH terciario. Se concluyó que la in-
terpretación que se dió a la espectroscopía de masas de
las dibromohidrinas III y IV sugiere una adición normal.

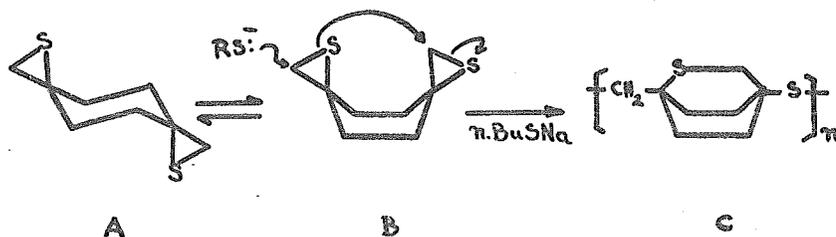
En el espectro en el infrarrojo de la bromohi-
drina X se observaron claramente bandas asignables a OH
terciario en 1140 cm^{-1} y en 950 cm^{-1} para OH axial⁽⁸²⁾.

También se encontró evidencia química de lo ex-
puesto anteriormente, al hacerse la síntesis del l-bromo
-l-metanol ciclohexano (XIV), que corresponde al compues

to descrito por Traynham, se siguió la secuencia de reacciones indicadas en el diagrama II, que parte de la bromación del ciclohexan carboxaldehido (XV) para enseguida por una reducción con H_2 usando PtO_2 como catalizador, obtener XIV, que resultó muy inestable a temperatura ambiente. Perdiendo HBr obteniéndose un producto blanco cristalino que mostró $pf = 200^\circ C$, y que fué identificado por comparación con una muestra auténtica, como el trímero del ciclohexan carboxaldehido XVI.

EXPERIMENTOS DE POLIMERIZACION.

a).- 1,4-ditioepóxido del 1,4-dimetilen ciclohexano IX.- En la reacción de IX con n-butil tiolato de sodio, se persiguieron dos metas: la primera, conducir la polimerización por un mecanismo aniónico, sin usar las condiciones de alto vacío descritas para polimerización aniónica de episulfuros⁽²⁸⁾ y la segunda, dada la estereoquímica de la molécula, obtener un polímero producto de una ciclopolymerización, como el representado por (C).



Sin embargo, los resultados obtenidos en esta reacción, fueron en todos los casos, un producto insoluble e infusible que no pudo ser estudiado. El producto anterior se encontró siempre, sin importar la concentración de iniciador, lo que se puede interpretar de dos maneras: si se efectuó la ciclopólimerización, se tendría en la unidad repetitiva, como se observó en (C) un biciclo - 2,2,2 , sumamente rígido, por lo que la cadena polimérica debería ser también muy rígida, o que durante el mecanismo de propagación de la cadena, se efectuaron reacciones de entrecruzamiento (cross linking), obteniéndose un polímero de muy alto peso molecular, estas dos posibilidades se discutirán más adelante al tratar el tema de copólimerización.

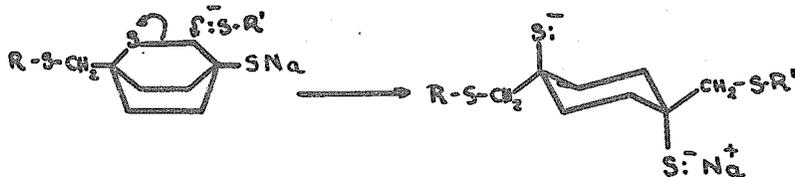
b).- Tioepóxido del metilen ciclohexano XII.- La polimerización de XII se desarrolló en condiciones idénticas a las empleadas en la polimerización de IX, obteniéndose en todos los casos un polímero lineal soluble. El peso molecular obtenido fué muy similar al calculado teóricamente. Las conversiones obtenidas en todos los casos fueron del 100%. Las propiedades físicas mostradas por estos polímeros son muy interesantes, entre ellas, dependiendo del rango de su peso molecular, el p_f es mayor -- de 200°C cuando el \bar{M}_n es 12,000 ó mayor, también es notable su resistencia al ataque químico por ácidos minerales

y orgánicos, bases y disolventes orgánicos comunes. Recientemente ha sido descrito un polímero de este tipo, con propiedades físicas semejantes, al cual ya se le han dado algunas aplicaciones prácticas en la industria⁽⁸³⁾.

EXPERIMENTOS DE COPOLIMERIZACION.

Teniendo una molécula como la de IX todo hace suponer que fácilmente se propagaría la cadena a través de un mecanismo de ciclopólimerización, no obstante como se vió anteriormente, no fué posible verificarlo debido a la insolubilidad del polímero resultante, por lo que se recurrió a un método indirecto como lo es, - la ciclopólimerización usando un polímero conocido, que en este caso es derivado del monómero XII. Este monómero fué copolimerizado con el monómero IX, variando en cada caso el porcentaje de este, desde 1% hasta 5%, los pesos moleculares obtenidos para estos copolímeros (tabla I), son una clara indicación de que se lleva a cabo una reacción de entrecruzamiento (cross linking), durante la propagación de la cadena, por lo que se descartó - la primera posibilidad discutida anteriormente. Para explicar estos resultados se pensó primeramente en la existencia de una barrera de energía que impidiera a la molécula de IX, encontrarse en la conformación de bote requerida para que se produzca la ciclopólimerización. Esta

idea se descartó ante la evidencia encontrada al estudiar el equilibrio entre XIIa y XIIb (ver pág. 53). Se pensó en otra posible explicación y es que la ciclopilimerización si se lleva a cabo, formándose el bicitocorrespondiente, y que este sea atacado por otro ión tiolato reabriéndose, para dar lugar al polímero entrecruzado.



Esta explicación esta basada en la observación de que las amidas cíclicas, de 6 miembros con conformación de bote, son susceptibles de ser polimerizadas (ver pág. 5)⁽¹¹⁾.

PARTE EXPERIMENTAL*

1,4 Dimetilen ciclohexano (II). A 0.2 moles de 1,4-diclorometil ciclohexano (I) se le agregó una solución de metil sulfinil carbanión (0.42 moles) en 260 ml de DMSO (seco), la temperatura se mantuvo con agitación mecánica entre 75 y 90°C durante 30 min. La mezcla de reacción se enfrió en baño de hielo y se le agregaron 300 ml de agua fría. La fase orgánica se decantó y se tomó en éter (20 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro se evaporó el disolvente. El dieno obtenido como residuo,

*Los Mn fueron determinados en tetraclorometano a 37°C en un osmómetro Hewlett Packard 503, en membrana de triacetato de celulosa desacetilada S&S-08. Los espectros de rnm se efectuaron en instrumentos Varian A-60 (60 mc) y Varian HA-100 (100 mc), ambos equipados para trabajar a baja temperatura. Los desplazamientos químicos son expresados en partes por millón (ppm) y en ciclos por segundo (cps), utilizando el parámetro " " delta. Los puntos de fusión de los polímeros se determinaron por análisis diferencial térmico en un aparato Perkin Elmer DSC 1B. Los otros puntos de fusión se determinaron en bloque de Kofler y no están corregidos. Los espectros de masas se determinaron en aparatos Hitachi Perkin Elmer RMU-6D y Finnigan 1015. Los espectros de absorción en el infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer modelo 521. Las cromatografías de gases se corrieron en un instrumento Perkin Elmer 881, usando una columna SE-30 y helio como gas acarreador. La temperatura en la columna se mantuvo a 115°C. Para cromatografía en columna se utilizó alúmina neutra Brockman grado 1 de 80-200 mallas. Para cromatografía en placa delgada se usó síli AR-TLC-7G. Las cromatoplaquetas se revelaron con vapores de yodo. Los microanálisis los efectuaron los laboratorios Crobaugh en Cleveland, Ohio, USA.

se destiló a presión normal entre 117 y 121°C, obteniéndose un rendimiento de 67.6% el IR mostró bandas en ---- 3.26, 3.36 (=CH₂), 3.42, 3.52 (CH₂); 5.6 (C-H); 6.05 --- (C=C); 6.95 (CH₂); 7.13 (C=CH₂); 7.6, 10.14 y 11.2 ----- (R₂C=CH₂). Su espectroscopía de rmn mostró dos singuletes, uno en 2.2 ppm (CH₂ del ciclo) y el otro a 4.65 ppm (protones del metileno exocíclico), con areas relativas - 2:1 respectivamente.

Adición de NBS sobre el 1,4 dimetilen ciclohexano. A 0.1 moles de 1,4 dimetilen ciclohexano en 170 ml - de agua, se agregaron 0.22 moles de NBS, la mezcla se agi-
tó mecánicamente durante una hora, en ausencia de luz. -
Se decantó la fase acuosa y quedó un sólido aceitoso. Es-
te sólido se suspendió en la mínima cantidad posible de -
éter y se filtró, el sólido cristalino obtenido se recrís-
talizó de una mezcla MeOH-benceno, se obtuvieron 6g de la
dibromohidrina trans del 1,4 dimetilen ciclohexano (III),
mostró un pf=162-3 el rendimiento obtenido después de ---
cristalizar los residuos que quedaron en las aguas madres
fué de 30%.

La solución etérea filtrada se concentró y se -
pasó por una columna de cromatografía empacada con alúmi-
na neutra, se eluyó primero con hexano puro y se obtuvo -
un producto cristalino con un rendimiento del 2% que mos-
tró un pf=144-145°C, y que se identificó como el dibromu-

ro de paraxileno (VI) por su espectroscopía y por comparación de una muestra auténtica. Luego se continuó la elución con benceno puro y se obtuvo un sólido cristalino blanco que mostró un $pf=110^{\circ}C$, se le asignó la estructura (V) correspondiente a la 2-bromo-1,4-dibromohidrina del 1,4-dimetilen ciclohexano descrita por Schulz⁽⁶²⁾. - Calculado para $C_8H_{13}Br_2O_2$; C = 25.16, H = 3.41, Br = 62.99, O = 8.44. Encontrado: C = 26.19, H = 3.62, Br = 60.55, O = 8.39. El rendimiento obtenido de esta substancia fué el 7%. Se continuó la cromatografía, obteniéndose aceites incristalizables que no se identificaron.

La fracción acuosa de esta reacción se dejó reposar por varios días, precipitándo un sólido blanco que se recrystalizó de una mezcla MeOH-benceno, el producto cristalino obtenido mostró un $pf = 139-141^{\circ}C$, se caracterizó por sus espectros de IR y rnm, se le asignó la estructura IV correspondiente a la cis dibromohidrina del 1,4-dimetilen ciclo hexano. Calculado para $C_8H_{14}Br_2O_2$; C = 31.78; H = 4.63; Br = 52.98; O = 10.59. Encontrado: C = 31.82; H = 4.63; Br = 53.99; O = 9.56.

Diepoxido del trans-1,4-dimetilen ciclohexano (VIII)

Se preparó una solución de KOH (450 mg) en 60 ml de agua, - se calentó entre $30-40^{\circ}C$ y se le agregó de una sola vez --- 1g de la dibromohidrina (III) se agitó magnéticamente durante una hora. Luego se saturó la solución con NaCl y se ex-

trajo con éter, la fracción orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se evaporó a sequedad - en baño de vapor el residuo cristalino obtenido mostró - $pf = 81-82^{\circ}C$, el rendimiento del diepoxido (VII), obtenido fué 95.12% (reportado 45%)⁽⁶⁷⁾.

Cis-1,4-dimetilen ciclohexano diepóxido (VIII).

Se siguió la misma técnica utilizada para obtener el isómero trans, partiendo de la cis-dibromohidrina IV, se obtuvo un rendimiento de 90%, el producto mostró un ----- $pf=105-106^{\circ}C$.

Ditioepóxido del trans-1,4-dimetilen ciclohexano (IX). 1g del trans diepóxido VII se agregó a una solución de KSCN (1g) en 8 ml de metanol, se agitó magnéticamente durante 30 min, la temperatura se mantuvo entre 55 y $60^{\circ}C$, se diluyó con 10 ml de agua y se filtró, la solución se extrajo con éter, la fase eterea se secó sobre -- Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se evaporó a sequedad en baño de vapor, el sólido residual se recristalizó de una mezcla $MeOH/H_2O$, obteniéndose 960 mg (ren.=78%), presentó un $pf= 99-100^{\circ}C$, por cromatografía en placa delgada mostró una sola mancha.

Bromohidrina del metilen ciclohexano (X). A 1g de metilen ciclohexano suspendido en 20 ml de agua, se le agregó 1.75 g de NBS, se agitó mecánicamente al abrigo -- de la luz durante una hora. La fase acuosa se extrajo con

éter, la fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro y se evaporó el disolvente, el líquido remanente se destiló al vacío (2 mm Hg) a 68°C , obteniéndose un líquido incoloro, que se cristalizó espontáneamente y que presentó un $\text{pf} = 82^\circ\text{C}$. (Rendimiento 70%).

Tioepóxido del metilen ciclohexano (XII). A una solución de KSCN (9g) en 80 ml de MeOH se le agregaron de una sola vez, 10 g de epóxido del metilen ciclohexano (XI), la mezcla se agitó magnéticamente durante 2.5 horas a una temperatura de 60°C , la solución se diluyó con 80 ml de agua y se filtró. La solución se extrajo con éter, se lavó la fase etérea dos veces con agua, se secó sobre Na_2SO_4 anhidro se filtró y se evaporó el disolvente en baño de vapor, el líquido residual se destiló al vacío (2 mm Hg) obteniéndose rendimiento de 73%. Calculado para $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$; C = 65.62; H = 9.37; S = 25.00. Encontrado: ---- C = 64.96; H = 9.62; S = 25.30.

1-Bromo-1-ciclohexan carboxaldehido (XIII). ----
24.5 g de ciclohexan carboxaldehido XV se disolvieron en 80 ml de cloroformo y se les agregó CaCO_3 (15 g), la mezcla se enfrió a 0°C en un baño de hielo-sal y se agitó magnéticamente y se le agregó una solución de bromo en cloroformo (35 g en 30 ml), la temperatura se mantuvo constante durante la adición, terminada ésta se continuó la agitación por toda la noche. Se filtró el CaBr_2 for-

mado y la solución se evaporó en un rotavapor, el líquido amarillo residual se destiló al vacío (55°C a 1 mm Hg). (Rendimiento 37%).

1-Bromo-1-metil ciclohexano (XIV). Se colocaron en un frasco de hidrogenación 200 ml de metanol, 15.5 g de bromo aldehído (XIII) (0.08 moles) y 500 mg de PtO_2 . Se evacuó el aire del aparato de hidrogenación y se aplicó una presión de hidrógeno de 43.5 psi (2.95 atm), se agitó mecánicamente, hasta que la reacción consumió 0.08 moles de H_2 (4 horas). Se filtró el catalizador y el disolvente se evaporó en un rotavapor, el residuo se destiló al vacío (51°C a 1 mm Hg), se obtuvo un líquido incoloro que cristalizó lentamente, con desprendimiento de vapores ácidos, de HBr , se obtuvo un sólido cristalino que mostró un $pf = 200^\circ C$, muy diferente al esperado para XIV.

En el IR presentó una banda intensa de éter en 1065 cm^{-1} y ninguna banda de alcohol, en rnm dió dos señales, una muy compleja centrada en 1.33 ppm con área relativa de 11 y la otra un doblete en 4.32 ppm con área relativa de 1, se le asignó la estructura XVI.

Técnica de polimerización.- En un matraz de fondo redondo (250 ml), flameado y purgado con nitrógeno seco, se colocó el monómero (IX ó XII), disueltos en THF a la solución se le burbujeó N_2 seco por 5-10 min, a con

tinuación se le agregó el n.-butil tiolato de sodio, - esto se varió de acuerdo con el peso molecular deseado, se le pasó a la solución una corriente de N_2 seco durante 2 ó 3 min. se tapó herméticamente el matraz, se agitó magnéticamente por 72 horas, a temperatura ambiente, se virtiló sobre metanol y el polímero que precipitó se filtró a través de un filtro de vidrio poroso, el polímero se secó en estufa ($40^{\circ}C$) al vacío (1 mm Hg) durante 12 horas. Se obtuvo conversión de 100% en todos los experimentos, los pesos moleculares se determinaron por osmometría. (ver tabla I).

Técnica de Copolimerización.- La técnica empleada para las copolimerizaciones, fué idéntica a la empleada en los experimentos de polimerización, la única variante fué la cantidad de comonómeros empleados (ver tabla I).

C O N C L U S I O N E S

Como conclusiones al estudio presentado se tienen:

1.- La polimerización aniónica conducida a presión normal, es aplicable al caso de los tioepóxidos IX y XII.

2.- Esta técnica presenta la desventaja de que la distribución de pesos moleculares debe ser muy amplia.

3.- El 1,4-ditioepóxido del 1,4 dimetilen ciclohexano, no es capaz de producir un ciclopolímero, en su lugar se obtuvo únicamente un polímero entrecruzado.

4.- El tioepóxido del metilen ciclohexano produce polímeros lineales.

5.- La copolimerización mostró ser un medio indirecto efectivo, para estudiar el mecanismo de propagación de esta polimerización.

6.- Por espectroscopía de masas, rmn y en el IR, se demostró que la estereoquímica asignada por Traynham, a la bromohidrina del metilen ciclohexano, era errónea.

7.- Por espectroscopía de masas y en el IR, se corrigió la estructura descrita para la dibromohidrina III.

8.- Se estudió el equilibrio entre los conformeros XIIa XIIb habiéndose encontrado que $G = 0$.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Fettès E.M. "Organic Sulfur Compounds", N. Karash, ed. Pergamon Press, Oxford-London. 1961, Vol. 1, - cap. 24.
- 2.- Tobolski A.V. "The Chemistry of Sulfides" Interscience Publ. New York-London. 1968 parte II.
- 3.- Roche R.S. Quarterly Report on Sulfur Chemistry 2, 191 (1967).
- 4.- Goethals E.J., J. Macromol. Sci. 2, 73 (1968).
- 5.- Kammereck R., Tesis Universidad de Akron, mayo 1970.
- 6.- Stille J.K. "Introduction to Polymer Chemistry" ed. John Willey & Sons, Inc. New York-London 1967 cap.7.
- 7.- Hall H.K. y Schneider A.K. J. Am. Chem. Soc. 80, -- 6409 (1959).
- 8.- Hall H.K., J. Am. Chem. Soc. 80, 6412 (1958).
- 9.- Carothers W.H., Chem. Revs. 8, 353 (1931).
- 10.- Bawn C.E.H. y Ledwith A., Chem. & Ind. 1180 (1957).
- 11.- Hall H.K., J. Am. Chem. Soc. 82, 1209 (1960).
- 12.- Perry S. y Hibbert H., J. Am. Chem. Soc., 62, 2599 (1940).
- 13.- Price C.C. y Osgan M. J. Am. Chem. Soc. 78, 4787 -- (1956).
- 14.- St. Pierre L.E. y Price C.C., J. Am. Chem. Soc. 78, 3432 (1956).

- 15.- Hill, F.N. et al Ind. Eng. Chem. 50, 5 (1958).
- 16.- Lee, H. y Neville, K., Epoxi Resins, Mc. Graw-Hill Book Co., New York. (1957).
- 17.- Skeist, I., Epoxi Resins Reinhold Publishing Co., - New York (1958).
- 18.- Stivala, S. S. y Powers, W. J. Ind. Eng. Chem. 50, 935 (1958).
- 19.- Rose, J.B. J. Chem. Soc. 542 (1956).
- 20.- Rose, J. B. J. Chem. Soc., 546 (1956).
- 21.- Davis F. O. y Fettes E.M., Polyethers (High Polymer Ser. Vol. 13 parte III) N.G. Gaylord, ed. Niley, New York, 1962 cap. 12.
- 22.- Stille J.K. y Empen J.A. J. Polymer Sci. A-1 5, 273 (1967).
- 23.- Harwood H.J. comunicación privada.
- 24.- Lautenschlaeger F. y Schnecko H. J. Polymer Sci. B 10, 226 (1969).
- 25.- Delépine M., Compt. Rend. 171, 36 (1920). Bull. - Soc. Chim. France, (4) 27, 740 (1920).
- 26.- Delépine M. y Eschenbrenner S., Bull Soc. Chim. --- France (4) 33, 703 (1923).
- 27.- Ohta M.J. et. al. Nippon Kagaku Zacshi, 7, 756 (1954) Chem. Abst., 51, 14668 (1957).
- 28.- Marvel C.S., y Weil E.D., J. Am. Chem. Soc. 76, 61 - (1954).

- 29.- Boileau S. y Sigwalt P. Compt. Rend. 252, 882 (1961)
- 30.- Boileau S. y Sigwalt P., Compt. Rend. 254, 2774 ---- (1962).
- 31.- Boileau S., Champetier G. y Sigwalt P. Makromol. --- Chem. 69, 180 (1963).
- 32.- Nevin R.S. y Pierce E.M., J. Polymer Sci. B, 3, 487 (1965).
- 33.- Price C.C. y Blair E.A., J. Polymer Sci. A-1, 5, 171 (1967).
- 34.- Boileau S.G., Champetier S.G. y Sigwalt P., J. Polymer Sci. C, 16, 3021 (1967).
- 35.- Boileau S. y Sigwalt P. Bull. Soc. Chim. France, 3, 1054 (1968).
- 36.- Morton M., Kammereck R. y Fetters L.J., Macromolecules en prensa.
- 37.- Favier J.C., Boileau S. Sigwalt P., Europ. Polymer - J. 4, 3 (1968).
- 38.- Rachinskii F. y Ioffe D.V., Zhur. Obshchci. Khim. -- 28, 2998 (1958) C.A. 53, 9045 (1959).
- 39.- Hansen B., Acta Chem. Scand. 13, 151 (1959).
- 40.- Adams R.M. y Vander Wert C.A., J. Am. Chem. Soc. 72, 4368 (1950).
- 41.- Sexton A.R. y Britton E.C. J. Am. Chem. Soc. 70, -- 3606 (1948).

- 42.- Chitwood H.C. y Frenre B.T., J. Am. Chem. Soc. 68, 680 (1946).
- 43.- Fraenkel Courat H. y Olcott H.S., J. Am. Chem. -- Soc. 66, 1420 (1944).
- 44.- Schwartz N.V., J. Org. Chem. 33, 2895 (1968).
- 45.- Barringer C.M. Ind. Eng. Chem. 47, 1022 (1955).
- 46.- Wallace T.J. y Schriesbein A., J. Org. Chem. 27, - 1514 (1962).
- 47.- McAllen T., Cullum T.W., Dean R.A. y Fiedler F.A. J. Am. Chem. Soc. 73, 3627 (1951).
- 48.- Hine J., Wiesboeck R. y Ramsey O.B. J. Am. Chem. -- Soc. 83, 1222 (1961).
- 49.- Wallace T.J., Hoffman R. y Schreisbein A. J. Am. -- Chem. Soc. 85, 2739 (1963).
- 50.- Butler G.B. y Angelo R.J., J. Am. Chem. Soc. 79, -- 3128 (1957).
- 51.- Jones J.F., J. Polymer Sci. 33, 7. (1958).
- 52.- Butler G.B., Crwshaw A. y Miller W.L., J. Am. Chem. Soc. 80, 3615 (1957).
- 53.- Marvel C.S. y Vest R.D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957).
- 54.- Marvel C.S. y Vest R.D., *ibid* 81, 984 (1959).
- 55.- Ball L.E. y Harwood H.J., Polymer Preprints 2, (1), 59 (1961).
- 56.- Butler G.B. y Miles M.L., Polymer Preprints 3, (2), 288 (1962).

- 57.- Otsu T. Mulvaney J.E. y Marvel C.S., J. Polymer -
Sci. 46, 546 (1960).
- 58.- Bloomfield J.J., J. Org. Chem. 27, 2742, 3327 (1962).
- 59.- Stille J.K. y Culbertson B.M., J. Polymer Sci. (A) --
2, 405 (1966).
- 60.- Murphy J.G., J. Med. Chem. 9, (1) 157 (1966).
- 61.- Haggis y Owen., J. Chem. Soc. 404 (1953).
- 62.- Schulz G.O. M.S. Tesis Universidad de Akron (1963).
- 63.- Jones R.N. y Roberts G.J. Am. Chem. Soc. 80, 6121 --
(1958).
- 64.- Kuhn L. P. J. Am. Chem. Soc. 74, 292 (1952).
- 65.- Kuhn L. P. ibid 76, 4322 (1954).
- 66.- Kuhn L. P. ibid 80, 5950 (1958).
- 67.- Causa A.G., Chen H.Y., Shanon F.D. y Harwood H.J.,
J. Org. Chem. remitido.
- 68.- Lautenschlaeger F. Dunlop Research Center, Toronto
Canada. Comunicación privada.
- 69.- Ball L.E. y Harwood H.J., Polymer Preprints 2, (1)
59, (1961).
- 70.- Lautenschlaeger F. y Wright G.F., Can. J. Chem. 41,
1972 (1963).
- 71.- Schwartz M.N. y Blumbergs J.H., J. Org. Chem. 29, -
1976 (1964).
- 72.- Van Tamelen E.E., J. Am. Chem. Soc. 73, 3444 (1951).

- 73.- Van Tamelen E.E., Org Syn., 32, 39 (1952).
- 74.- Snyder et al J. Am. Chem. Soc. 69, 2672 (1947).
- 75.- Davis R.E. J. Org. Chem. 23, 216, 1380 (1958).
- 76.- Goodman L. y Baker B.R., J. Am. Chem. Soc. 81, --
4924 (1959).
- 77.- Mousseron M., et al Bull. Soc Chim. France, 84 --
(1948).
- 78.- Uebel J.J. Tetrahedron Letters No. 47 4751 (1967).
- 79.- Carlson R.G. y Behn N.S. Chem Comm. 339 (1968).
- 80.- Traynham J.G. Tetrahedron 7, 165 (1959).
- 81.- Sisti A.J. J. Org. Chem. 33, 3953 (1968).
- 82.- Winstein S. Holness N. J. J. Am. Chem. Soc. 77, --
5562 (1955).
- 83.- Hill H.W. Chem & Eng. New 53 (sept. 1970).

I N D I C E

I.- INTRODUCCION.	1
II.- PARTE TEORICA	
I.- Polimerización a través de apertura de un ciclo	3
a) ésteres cíclicos	3
b) amidas cíclicas	5
c) éteres cíclicos (i), oxiranos (ii) resinas epoxi (iii) oxetanos	7
d) iminas	12
II.- Polimerización de sulfuros cíclicos	13
a) mecanismo catiónico	14
b) mecanismo aniónico	17
c) iniciación	20
d) propagación	24
e) terminación	27
f) ciclopimerización	30
III.- DISCUSION Y RESULTADOS.	
a) Síntesis del 1,4 ditioepóxido del 1,4 dimetilenciclohexano	45
b) Adición de ácido hipobromoso al - 1,4 dimetilenciclohexano	48
c) Trans 1,4 diepóxido del 1,4-dime- tilenciclohexano	51
d) Trans-1,4-ditioepóxido del 1,4 di- metilenciclohexano	52
Síntesis del tioepóxido del metilen ciclohexano	53

Adición de ácido hipobromoso al metilenciclohexano	55
Experimentos de Polimerización	
a) 1,4-ditioepóxido del 1,4dimetilenciclohexano	56
b) Tioepóxido del metilen ciclohexano	57
Experimentos de Copolimerización	58

IV.- PARTE EXPERIMENTAL.

Preparación de los siguientes compuestos:

1,4 dimetilen ciclohexano	60
Adición de NBS sobre el 1,4 dimetilenciclohexano	61
Trans 1,4 dihidroxi, 1,4, dibromometil ciclohexano	61
Dibromuro de para-xileno	63
2 bromo cis 1,4 dihidroxi 1,4 dibromometil - ciclohexano	63
<u>Cis</u> 1,4 dihidroxi 1,4 dibromometil ciclohexano	63
Diepóxido del <u>trans</u> 1,4 dimetilen ciclohexano	63
Diepóxido del <u>cis</u> 1,4 dimetilen ciclohexano	64
Ditioepoxido del <u>trans</u> 1,4 dimetilen ciclohexano	64
Bromohidrina del metilen ciclohexano	64
Tioepóxido del metilen ciclohexano	65
1 bromo 1 ciclohexan carboxaldehído	65
1 bromo 1 metanol ciclohexano	66
Técnica de polimerización	66
Técnica de copolimerización	67

V.- CONCLUSIONES.

67'

VI.- BIBLIOGRAFIA.

68

ESTA TESIS SE IMPRIMIO EN FEBRERO DE 1971
EMPLEANDO EL SISTEMA DE REPRODUCCION
XEROX - OFFSET, EN LOS TALLERES DE
IMPRESOS OFFSALI-G, S. A., AV. COLONIA
DEL VALLE No. 531 (ESQ. ADOLFO PRIETO)
TEL. 5-23-21-05 OFICINAS MIER Y PESADO
No. 349-A TEL. 5-23-03-33 MEXICO 12, D. F

June 13 de septiembre de 1976

9:00 AM