

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DEL POLI (ACRILATO DE 2-BROMOETILO Y
SU SAL CON N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA

T E S I S

INGENIERO QUIMICO

EMILIO BUCIO CARRILLO.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pag.
CAPITULO I	
<i>Introducción</i>	3
CAPITULO II	
<i>Objetivos</i>	5
CAPITULO III	
<i>Generalidades</i>	7
3.1. Polímeros y polimerización	8
3.1.1 Polímeros	9
3.1.2 Tipos de polimerización	11
3.1.3 Medios de polimerización	13
3.1.4 Polímeros por radicales libres	15
3.1.5 Mecanismos de polimerización por radicales	17
3.1.6 Acrilatos	20
3.1.7 Metacrilatos	26
3.2 Cristales líquidos	32
3.2.1 Clasificación de los cristales líquidos	32
3.2.2 Cristales líquidos poliméricos	34
3.3 Reacciones de síntesis	36
3.3.1 Adición de halógenos	36
3.3.2 Halogenación de ácidos carboxílicos	38
3.3.3 Mecanismo de adición de halógenos	39
3.3.4 Síntesis de ésteres	41

	Pag.
CAPITULO IV	
<i>Parte experimental</i>	47
4.1 Síntesis del Poli(acrilato de 2-bromoetilo)	49
4.2 Síntesis de la N,N-Dimetilaminoetil-P-etoxibenzamida	64
4.3 Preparación de la sal polímero-cristal	68
 CAPITULO V	
<i>Resultados y Conclusiones</i>	70
5.1 Análisis Elemental	71
5.2 Viscosimetría	72
5.3 Infrarrojo	73
5.4 Resonancia Magnética Nuclear	78
5.5 Rayos X	81
5.6 Análisis Termo Gravimétrico (TGA)	86
5.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	89
5.8 Microscopio de Luz Polarizada	92
5.9 Conclusiones	95
 <i>Apéndice</i>	 96
<i>Bibliografía</i>	101

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Un objetivo de interés en nuestras investigaciones es la formación de sales entre cristales líquidos y polímeros en las que se presenta gran miscibilidad. En esta forma podemos obtener cristales líquidos, dispersos en una matriz sólida polimérica, con la cual se puede formar películas fácilmente, para su aplicación tecnológica.

En general los acrilatos son monómeros vinílicos que se pueden polimerizar por radicales libres; sin embargo, su polimerización depende mucho de los grupos sustituyentes, y en algunos casos es difícil obtener polímeros.

En el caso de los acrilatos de bromoalquilo, como el enlace débil carbono-bromo, se rompe por acción de la luz, y es atacado por radicales libres, por lo que se tiende a formar polímeros reticulados.

En el caso del acrilato de N,N-dimetil-amino etilo, no se puede obtener el polímero debido a la interacción intermolecular del radical propagado con el nitrógeno de la amina.

Los poli(acrilatos de bromoalquilo o de N,N-dimetilamino, son posibles materiales útiles para obtener polímeros funcionales, tales como hules acrílicos reticulables, etc.

En este trabajo se estudiaron diferentes métodos para obtener el poli(acrilato de bromoalquilo).

OBJETIVOS

OBJETIVOS

El objetivo del proyecto de investigación es la obtención de una sal polimérica en la cual se tenga un polímero fácilmente reticulable por radiación ionizante (gamma o electrones acelerados), y que formen una sal con una amina cuaternaria, la cual deberá tener en su molécula un grupo donador de electrones (en este caso el grupo alcoxi) y su aceptador de electrones (carbonilo).

Si se observa la sal, se podrán obtener películas transparentes que pueden ser orientados bajo un campo eléctrico o por medio de un equipo para formación de membranas de Langmuir-Blodgett. Una vez orientadas las moléculas, estas deberán reticularse para evitar que vuelvan a su forma desordenada.

El interés en la formación de películas orientadas es el de sintetizar compuestos que tengan propiedades de óptica no lineal para su uso en óptica y optoelectrónica. También se requiere estudiar si estos materiales presentan propiedades de cristales líquidos poliméricos (termotrópicos o liotrópicos).

El presente trabajo de tesis es sólo la primera parte del proyecto, en el cual se estudió el mejor método para la síntesis del polímero Poli(acrilato de 2-bromoetil) y del cristal de N,N-Dimetilaminoetil-P-Etoxibenzamida; así como determinar si la mezcla de los dos es miscible y forma una sal.

GENERALIDADES

GENERALIDADES

3.1 POLIMEROS Y POLIMERIZACION.⁵

Hay polímeros que desempeñan un papel importante en nuestras vidas. Son las proteínas de los animales, las celulosas y polisacáridos de las plantas. Polímeros sintéticos como el polietileno y los nylones sustituyen y aumentan las posibilidades de las macromoléculas naturales.

Un polímero está constituido por muchas moléculas pequeñas de monómero unidas covalentemente. Los polímeros pueden poseer una sola clase de unidades monoméricas (homopolímeros), o pueden ser una combinación de dos o más monómeros (copolímeros). La naturaleza de las unidades de monómeros puede conducir a estructuras poliméricas lineales o ramificadas.

Las características de un material polimérico dependen de la naturaleza de las unidades de monómeros de las que se compone el polímero, así como de las interacciones entre las cadenas poliméricas individuales. En enlace de hidrógeno intermolecular y las fuerzas dipolares y de van der Waals contribuyen a las propiedades físicas del polímero.

Los polímeros pueden clasificarse según su comportamiento frente al calor. Los termoplásticos se funden al ser calentados, recuperando su carácter sólido y sus propiedades al enfriarse. Los polímeros termoestables cambian su carácter cuando se calientan hasta fusión y se convierten en sólidos con propiedades físicas diferentes.

Los polímeros sintéticos se preparan mediante diversos procesos basados tanto en reacciones en cadena como en reacciones por pasos. Las polimerizaciones por reacción en cadena son usualmente radicalares, pero también pueden ser aniónicas o catiónicas.

3.1.1 POLÍMEROS. 3,5,7

Los polímeros son sustancias constituidas por unidades estructurales que se repiten, cada una de las cuales puede considerarse como derivada de un compuesto específico llamado monómero. El número de unidades monoméricas generalmente es grande y variable; una muestra de un polímero dado es esencialmente una mezcla de moléculas con pesos moleculares diferentes. La gama de pesos moleculares encontrados puede ser pequeña o muy grande.

Las propiedades de un polímero, tanto físicas como químicas, son en muchos aspectos tan sensibles a los cambios de estructura del monómero, como lo son las propiedades del monómero mismo. Esto significa que, hasta un grado bastante considerable, las propiedades de un polímero pueden adecuarse a aplicaciones particulares prácticas.

En los polímeros de origen natural hay un buen número de sustancias poliméricas que tienen una gran importancia biológica o técnica. Algunas de éstas, tales como el caucho natural, la celulosa y el almidón, tienen estructuras regulares y pueden considerarse como formadas de unidades de monómeros simples.

Los polímeros pueden clasificarse de varias maneras; de acuerdo con sus estructuras, con los tipos de reacciones mediante las cuales son preparados, y con sus propiedades físicas o sus usos tecnológicos.

Estructura. En esta clasificación podemos saber si el polímero consiste de una masa separable de moléculas individuales o de una red macróscopica. También, si es ramificado o lineal, si es una sucesión de unidades orientadas al azar, o si tiene una orientación especial.

Estado físico. Las moléculas de los polímeros pueden ser parcialmente cristalinas o estar en completo desorden. Este último puede ser de naturaleza vítrea y quebradiza, o puede estar fundido con las características de viscosidad de un líquido o con la elasticidad que se asocia con un sólido semejante al hule. Las diferencias dependen de la temperatura, del peso molecular y de la estructura química.

Reacción al medio ambiente. En la industria puede haber una diferencia importante en el proceso o comportamiento en el uso final. En cualquier aplicación se puede diferenciar entre los materiales de bajo costo, los de uso general y los especializados de alto costo. Para los ingenieros es ésta una categorización lógica, como primer paso para especificar un material para su uso dado.

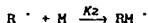
La química. También se puede usar la composición elemental de un polímero, los grupos funcionales presentes, o el método de síntesis (propagación en cadena, transesterificación, abertura de anillos, etc.), como medios para clasificar los polímeros.

1.1.2 TIPOS DE POLIMERIZACION.⁷

1. Polimerización en cadena.

La polimerización vinílica es una clase importante económicamente que tipifica la polimerización en cadena. Generalmente son esenciales tres etapas para la formación de un polímero útil de alto peso molecular:

Iniciación:



Propagación:



Terminación



2. Polimerización iónica.

La reactividad de los monómeros vinílicos a la polimerización por radicales, iones y agentes formadores de complejos, varía con la estructura de una manera que puede correlacionarse, aunque no siempre puede predecirse cuantitativamente. Para el monómero de vinilo ($\text{CH}_2=\text{CHX}$), la iniciación catiónica se favorece cuando X es un donante de electrones y aniónica cuando X es ávido de electrones. En la polimerización por radicales, el impedimento de orientación del grupo metilo próximo al doble enlace origina que los metacrilatos, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})$ reaccionen mucho más lentamente que los acrilatos correspondientes, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOR})$.

3. *Polimerización por etapas.*

Es importante tomar en cuenta que la propagación hasta un peso molecular final en las reacciones en cadena, es muy rápida. Por ejemplo, en la polimerización del estireno se podría empezar una polimerización en masa con un peróxido y detenerla después de que solamente 1% del monómero se convierte en polímero. El análisis mostraría que la mezcla contiene 99% de monómero. Ordinariamente no se puede hacer un polímero de bajo peso molecular con la polimerización por adición y después aumentar su peso molecular continuando con la misma reacción. Este es un punto de diferencia importante entre la polimerización en cadena y por etapas.

La mayor parte de las reacciones, que no sean reacciones de adición de olefinas, llevan a cadenas de polímeros que contienen átomos diferentes de los carbonos alifáticos en la cadena principal. Otra distinción es que generalmente los polímeros que se forman en las primeras etapas de la conversión no están muertos sino que pueden reaccionar tan fácilmente como los monómeros.

4. *Polimerización por apertura de anillos.*

Cuando un anillo se abre para formar un polímero lineal, el paso de propagación puede asemejarse a una polimerización en cadena o por etapas. Puede establecerse un equilibrio entre las estructuras de cadena abierta y las que tienen anillo cuando el monómero es tan reactivo como un polímero en crecimiento. Generalmente, sólo anillos pequeños están involucrados en tal equilibrio.

3.1.3 MEDIOS DE POLIMERIZACIÓN. ⁷

1. *Polimerización en masa.*

En la polimerización en masa, también llamada polimerización en volumen o en bloque, el monómero y el polímero (y el iniciador) son los únicos componentes. Este método se aplica a sistemas donde el polímero es soluble en el monómero y progresivamente aumenta la viscosidad con la conversión. En sistemas sin agitación puede ocurrir la formación de gel que corresponde a viscosidad infinita. La rapidez de reacción es difícil de controlar debido al calor de polimerización y a la autoaceleración. La eliminación de las trazas del monómero no reaccionado del producto final, es difícil debido a la baja rapidez de difusión. Por la misma razón es difícil la conversión de todo el monómero.

2. *Polimerización en solución.*

La polimerización en solución presenta el control de temperatura más fácil debido a: (a) la capacidad calorífica adicional del solvente y (b) viscosidad más baja. La emulsión de las últimas trazas de solvente puede ser difícil. Los niveles de impureza pueden ser muy bajos puesto que los residuos del iniciador pueden lavarse. La ventaja principal de un diluyente es para eliminar el calor de polimerización por una elevación en temperatura o por vaporización. Invariablemente, el monómero y el diluyente son miscibles.

3. *Polimerización en suspensión.*

La polimerización en suspensión es esencialmente una polimerización en masa que se realiza en gotitas. El control de temperatura es complicado por la naturaleza inestable de la suspensión. La agitación es crítica. A medida que la viscosidad aumenta dentro de las perlas, la rapidez de reacción aumenta de repente. Esto lleva a una oleada en la generación de calor. La

recuperación del polímero es simple y generalmente lleva un nivel de impurezas menor que los de emulsión.

Si el monómero es insoluble en agua, se puede llevar a cabo la polimerización en masa en gotitas suspendidas. La fase acuosa se vuelve el medio de transferencia de calor. Puesto que en la fase continua, la viscosidad cambia muy poco con la conversión.

4. *Polimerización por emulsión.*

El control de temperatura es más conveniente en la polimerización por emulsión, porque la viscosidad cambia muy poco con la conversión. También la conductividad térmica y el calor específico del agua son más altos que los de los solventes orgánicos. La eliminación del monómero puede conseguirse sin coagular el látex. Sin embargo, el nivel de impurezas generalmente es alto debido a que los residuos de tensoactivos y de coagulantes, son difíciles de eliminar. El proceso de aglomeración tiende a dar partículas porosas que atrapan parte de la fase acuosa con sus sales y tensoactivos disueltos.

Los componentes esenciales de un sistema de polimerización en emulsión son: el monómero, un agente tensoactivo, el iniciador y el agua.

3.1.4 POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.⁶

Una polimerización por radicales es una reacción que como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres. Es una reacción en cadena.

Los electrones π del doble enlace de una molécula de monómero se juntan a los electrones π del doble enlace de otra molécula del monómero.

Los monómeros utilizados tienen todos un doble enlace (o varios) C=C por ejemplo:

Los compuestos vinílicos: $\text{CH}_2=\underset{\substack{| \\ \text{X}}}{\text{CH}}$

donde X puede ser :	-C ₆ H ₅	estireno
	-Cl	cloruro de vinilo
	-COOCH ₃	acrilato de metilo
	-CN	acrilonitrilo

1. Formación de los radicales.

Un radical libre es una molécula o una o parte de molécula en donde uno o varios átomos, tienen electrones de valencia impares. No están cargados eléctricamente. La forma como se descomponen algunos compuestos para la formación es variable:

- Descomposición térmica.
- Descomposición fotoquímica.
- Descarga eléctrica.
- Reacción de los metales con halogenuros orgánicos.
- Sistema Redox.
- Descomposición por radiación ionizante.

2. Estabilidad de los radicales.

Estos compuestos son generalmente poco estables. Se combinan muy rápidamente.

La estabilidad de ciertos radicales puede aumentar considerablemente por fenómenos de resonancia. Uno de los más conocidos por su estabilidad es el radical difenil-picril-hidrazil.

3. Radicales libres iniciadores de polimerización.

La presencia de un radical libre es indispensable en la iniciación de la reacción de polimerización.

Su estabilidad dentro del medio reaccionante debe ser suficientemente grande para que un cierto número de moléculas de monómeros pueda reaccionar.

Su desaparición está relacionada con la probabilidad de encuentro con otro radical.

3.1.5 MECANISMO DE LA POLIMERIZACION POR RADICALES. ⁶

1. Reacción de iniciación.

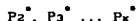
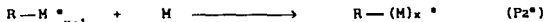
Se produce generalmente en una de las siguientes formas:

a) Térmica ó fotoquímica. La acción del calor ó la luz descompone en dos radicales libres. Estos radicales son capaces de iniciar la polimerización.

b) Utilización de un iniciador. Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de temperatura. La molécula de iniciador se divide para dar generalmente dos radicales: $I \rightarrow 2R \cdot$

2. Reacción de propagación.

Consiste en la adición de varios monómeros. Después de la reacción de iniciación, se tiene:



Configuración. La disimetría de las moléculas de los monómeros hace que durante la reacción de propagación sea posible obtener configuraciones diferentes.

3. Reacciones de terminación.

Son de dos tipos:

a) Terminación por combinación. Los electrones dispares de dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un enlace covalente.

b) Terminación por dismutación. El hidrógeno final de uno de los dos radicales en crecimiento y su electrón libre se fijan sobre el segundo radical, entonces se obtienen dos cadenas macromoleculares, una terminada por una extremidad saturada y la otra por un doble enlace.

Durante la polimerización, la destrucción de los radicales se puede producir ya sea por uno de los mecanismos, o por los dos al mismo tiempo.

4. Reacciones de transferencia.

Las reacciones de transferencia producen igualmente la destrucción de un radical en crecimiento. pero, alcontrario de las reacciones de terminación, ellas dan nacimiento a otro radical, capaz en ciertos casos, de reaccionar con el monómero. Es de hecho una reacción de desplazamiento del radical.

5. Reacciones de inhibición y de retraso.

Un agente de inhibición es un compuesto que para e impide la polimerización. Un agente de retraso (retardador) es un compuesto que modera la polimerización.

Ambos son caracterizados por una reactividad muy fuerte con respecto a los radicales lo que hace que se consuman combinándose con ellos.

a) Reacciones de inhibición. Los inhibidores son los que tienen la mayor reactividad. Consumen todos los radicales producidos y de hecho desaparecen ellos mismos muy rápidamente.

b) Reacciones de retraso. La reactividad de los retardadores con respecto a los radicales libres es más débil que la de los inhibidores. Consumen nada más una parte de estos radicales. Esto se traduce en una velocidad de polimerización más débil durante toda la reacción.

Los retardadores son generalmente difíciles de eliminar. En cambio, los inhibidores son usados en dosis muy pequeñas para conservar los monómeros e impedir la polimerización en el almacén.

3.1.6 ACRILATOS.⁶

Los acrilatos se pueden formar por un proceso de una sola etapa a partir del acetileno o con un proceso de dos pasos a partir del óxido de etileno.

a) *Características generales*

Los ácidos poliacrílicos juegan un papel importante en cualquier discusión de las propiedades y comportamientos de los polímeros sintéticos solubles en agua, y el ácido policarboxílico sintético más común y más simple. Estudios del ácido poliacrílico en sus formas no ionizadas, parcialmente ionizadas y completamente ionizadas en solución proveen información directa de las interacciones entre los grupos de ácido carboxílico y iones carboxilados en el solvente, y entre éstos y las moléculas de los solventes. Los estudios del ácido poliacrílico ayudan más específicamente en la interpretación del comportamiento de polímeros que contienen grupos de ácidos carboxílicos; particularmente los polisacáridos, los ácidos y las proteínas.

El ácido poliacrílico es también importante comercialmente, ha sido producido en una variedad de grupos y formas, así como también se ha incorporado el monómero en copolímeros.

Las características generales y aplicaciones del ácido poliacrílico han sido muy estudiado y los datos de los grados comerciales son disponibles en la literatura técnica de los fabricantes.

Aunque el ácido poliacrílico no ionizado se considera comúnmente como soluble en agua, esto realmente ocurre sólo en la forma atáctica, debido a que las formas estereoregulares son mucho menos solubles.

El polímero atáctico es también soluble en metanol, etanol, dioxano, etilenglicol, 2-metoxietanol, y ácido acético, pero es insoluble en cloroformo, dietiléter, alcanos, hidrocarburos aromáticos y otros solventes no polares.

b) Producción y purificación.

El ácido poliacrílico puede ser preparado en forma atáctica por polimerización del monómero con un iniciador convencional de radicales libres usando incluso el monómero sin diluir o en solución con agua, butanona o dioxano. Con el monómero sin diluir o en solución de butanona el polímero precipita durante la reacción, las soluciones acuosas pueden guiar ciertas composiciones a la formación de polímeros en forma de palomitas de maíz.

La polimerización del monómero puro en el estado líquido o cristalino iniciado por irradiación con rayos gamma guían en general a mezclas de forma atácticas sindiotácticas junto con algunos materiales reticulados. El vapor del monómero rigurosamente seco polimeriza espontáneamente a la temperatura del nitrógeno líquido en superficies de vidrio dando la forma sindiotáctica. La polimerización fotoquímica del monómero en solución de etanol a -78°C usando luz ultravioleta y sensibilizado por benzanona dirige a la forma sindiotáctica.

Se ha tratado de preparar sin éxito formas estereoregulares de ácido poliacrílico por medio de la irradiación del monómero cristalino con luz UV polarizada.

La principal ruta alterna para la producción del ácido poliacrílico es la hidrólisis de poliálquilacrilatos. Este método fue introducido por Katchalsky y Ersenberg usando el ácido hidrolizado de poliacrilato de metilo. La ausencia de degradación en la reacción de

hidrólisis fué mostrada por el hecho de que el poliacrilato de metilo obtenido después de la remetilación del ácido poliacrílico tuvo la misma viscosidad intrínseca y espectro de infrarrojo como el material original. Técnicas similares han resultado particularmente útiles para obtener formas estereoregulares de ácido poliacrílico así Miller y colaboradores han preparado ácido poliacrílico isotáctico por hidrólisis de (poliacrilato de terbutilo), mientras que Monjol ha preparado la forma sindiotáctica por hidrólisis alcalina en el éster isopropílico correspondiente. El progreso de la hidrólisis alcalina de poliacrilato de metilo ha sido estudiada por Bevington y colaboradores usando trazadores radiactivos; sin embargo generalmente, se usa álcali en lugar del ácido, pero este método requiere mucho tiempo y puede permitir la degradación oxidativa del polímero.

La hidrólisis alcalina del poliacronitrilo también parece que se dirige a la formación de ácido poliacrílico. La hidrólisis de poliacrilamida no lleva a la conversión completa aunque con ácido aparentemente lo hace. El ácido poliacrílico está disponible comercialmente bajo una variedad de nombres comerciales. Estos materiales son lineales y esencialmente atácticos. Una forma ramificada soluble en álcali, producida por B.F. Goodrich bajo el nombre comercial carbopol se usa en la industria farmacéutica bajo el bajo el nombre de carbomer.

El polímero atáctico puede ser purificado por reprecipitación de soluciones acuosas por medio de ácido sulfúrico, o por medio del uso de una variedad de sistemas solventes/no-solventes como es el metanol/cloroformo, metanol/dietileter, ácido acético/cloroformo o dioxano/benceno. Los polímeros estereoregulares pueden ser purificados por diálisis exhaustiva y aislados por precipitación lenta (cristalización) de ácido clorhídrico acuoso concentrado a 0°C. Para obtener el polímero en una forma manipulable, debe ser secado en

frío de la forma acuosa o en solución de dioxano, seguido de un secado a vacío de 50 a 60°C. Después de este tratamiento el producto puede contener arriba de 10 % de solvente residual. En el caso de ácido poliacrílico isotáctico la presencia de éste es benéfico debido ya que hace que el polímero sea disuelto fácilmente cuando se requiera. Las trazas de humedad finales pueden ser removidas si se necesita por medio de un secado a 150°C.

c) Fraccionación y caracterización.

Las formas atácticas y estereoregulares (formas isotácticas ó sindiotácticas) del ácido poliacrílico pueden ser separadas una de otra por extracción con dioxano, en el cual el primero de los dos es soluble pero el segundo no. La separación de la forma estereoregular en el residuo del polímero reticulado o de otros contaminantes pueden ser afectados por extracción con dioxano conteniendo 20% de agua, en el cual las dos formas estereoregulares son solubles.

El polímero puede ser caracterizado en términos de su estereoregularidad, solubilidad en dioxano anhidro (atáctico soluble; isotáctico insoluble) cristalización (atáctico no cristalizabile, sindiotáctico e isotáctico cristalizabile), por difracción de rayos X y por medio de espectros de infrarrojo, así como también de los espectros de RMN de los ésteres metílicos derivados que facilitan la estimulación cuantitativa del grado de estereoregularidad para ser obtenidos.

que (como es común en el caso de los polímeros) las llamadas formas isotácticas y sindiotácticas que son de hecho relativamente ricas en la llamada estereoforma.

d) Masa principal del polímero.

La temperatura cristalina de transición T_g , del ácido poliacrílico ha sido reportada como 75°C por medio de dureza, 106°C (de módulos de medida de cizalla) y 126°C (de medida de DTA). Basado en los valores obtenidos para ácido poliacrílico (165 o 188°C) y para ácido polimetacrílico (185°C). Parece que el más alto de los tres valores para ácido poliacrílico es correcto, comparado con los otros que posiblemente son bajos debido a la retención de agua. Desde un punto de vista práctico esto implica que para secar ácido poliacrílico es necesario calentar el polímero arriba de esta temperatura para poner esto en estado chicloso donde las moléculas de agua absorbidas son lo suficientemente móviles.

El espectro de absorción de infrarrojo de la parte mayor del polímero ha sido dado en la región $800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ por Bardet y sus colaboradores, de $1000 - 1800\text{ cm}^{-1}$ por Katchasky y Eisen. Entre aquellos de los polímeros isotácticos y atácticos, ellos también usan estudios de IR para mostrar la ausencia de grupos anhídros, incluso después de calentar a 150°C .

Manjöl ha afirmado que las dos formas estereoregulares de ácido poliacrílico pueden ser diferenciadas por medio de el espectro de IR que en la forma isotáctica tiene una banda a 935 cm^{-1} y dos bandas de igual intensidad a 1215 y 1270 cm^{-1} , mientras que en la forma sindiotáctica le falta la primera banda y solo tiene una a 1240 cm^{-1} en la región de mayor frecuencia

e) Análisis.

El método más simple de análisis de soluciones acuosas relativamente concentradas de ácido poliacrílico es la estimación gravimétrica del contenido de sólidos después de evaporación a vacío o del secado en frío; en el caso de ácido poliacrílico, sin embargo, al contrario de muchos polímeros hidrofílicos, esto permite

casí invariablemente la retención de una cantidad apreciable de solvente ($\approx 10\%$).

El uso de altas temperaturas en el secado a vacío puede permitir alguna descomposición del polímero, por ejemplo sus descarboxilación o la formación de anhídrido, aunque Miller y sus colaboradores no encontraron signos de lo último (de sus estudios de IR) incluso calentando después de 150°C .

Por lo tanto se acostumbra analizar las soluciones de ácido poliacrílico vía su grupo carboxílico contenido por titulación con álcali; y puede adicionarse cloruro de sodio (0.1 M) para intensificar el punto final, el cual puede ser detectado con indicadores como la fenoftaleína, timolftaleína o por medio de un potenciómetro.

3.1.7 METACRILATOS.^o

Los metacrilatos se pueden formar por una oxidación selectiva del isobutileno seguida por la esterificación o por un proceso de dos etapas que empieza con la acetona.

a) Características generales .

Aunque los ácidos polimetacrílicos no tienen la importancia técnica o comercial como los otros de este grupo los ácidos poliacrílicos o poliacrilamida, sin embargo están sujetos a un estudio científico considerable. La principal razón de este interés se debe al hecho que el ácido polimetacrílico no ionizado existe en una solución acuosa en una conformación relativamente compacta. Esta compactación se muestra a sí misma en un valor relativamente bajo de $[\eta]$.

Al mismo tiempo, el ácido polimetacrílico muestra un comportamiento de solubilidad inversa con la temperatura en solución acuosa, en contraste con el comportamiento normal mostrado por el ácido poliacrílico, polimetacrílico, y polimetacrilamida.

En la ionización de las moléculas de ácido polimetacrílico sufren una fuerte transición conformacional, la cual toma lugar sobre un rango relativamente estrecho de grado de ionización para las dimensiones esperadas de una molécula normal de polielectrolito ; así mucha de la información responsable de las fuerzas para la producción de esta forma compacta viene de estudios de el comportamiento de el polielectrolito de ácido polimetacrílico a un grado intermedio de ionización.

Todavía se tiene mucha controversia de la explicación completa para los efectos anómalos los cuales son vistos con ácido polimetacrílico. Un factor que contribuye puede ser las fuerzas hidrofóbicas atractivas las cuales deben existir en solución acuosa

entre los grupos metilos sustituyentes; otro factor puede ser el marcado efecto endurecedor en la cadena en presencia de dos grupos substituyentes (CH₃ y CO₂H) en los átomos de carbón alternados, de las ramificaciones. Este efecto es realmente evidente en la examinación de modelos moleculares.

b) Producción y caracterización.

La polimerización por radicales libres del monómero es una ruta comúnmente usada para preparar el ácido polimetacrílico, frecuentemente esto se hace en soluciones acuosas, usando iniciadores con peróxido, como el peróxido de hidrógeno o iones de persulfato, el peróxido de hidrógeno tiene la ventaja sobre muchos otros iniciadores ya que no deja impurezas iónicas u orgánicas en el sistema. También se ha usado sistemas redox como el persulfato + tiosulfato y iones ferrosos + peróxido de hidrógeno, sin embargo el último sistema tiene la desventaja de que permite un contenido apreciable de fierro en el polímero final. La polimerización también se puede llevar a cabo en la ausencia de solvente, usando un monómero sin diluir necesitando un iniciador soluble orgánico como peróxido de benzilo, en este caso deben evitarse altas temperaturas (arriba de 50°C) debido a que las reacciones exotérmicas pueden ser explosivas. También han sido usados, diluyentes no acuosos, como el dioxano (con peróxido de benzilo como iniciador).

La polimerización del ácido metacrílico también puede ser inducida por medio de rayos gamma. Esto se hace comúnmente con metanol ya sea a temperatura ambiente o bajas temperaturas (-70 a -80 °C), en el último caso se obtiene un producto rico en la forma sindiotáctica. La otra ruta principal que se ha estado utilizando para la obtención del ácido polimetacrílico es la de hidrólisis de metacrilato de polialquilo. Debido a que los polímeros pueden ser producidos en una forma estereoregular específica (o

aproximadamente estereoregular) se ha probado un método para producir las formas estereoregulares de ácido polimetacrílico correspondiente.

Los polímeros principales más comunes que son usados para este propósito es el metil ester y el ácido polimetacrílico; la hidrólisis se lleva a cabo usando ácido sulfúrico concentrado, la hidrólisis se ha completado cuando el polímero inicial se ha disuelto por completo y se confirma por un examen de IR o RMN del producto. Con un ácido polimetacrílico convencional que se produce por una polimerización de radicales libres, la hidrólisis se da fácilmente obteniéndose la forma correspondiente de ácido polimetacrílico. Otros ésteres pueden dar una conversión mejor específicamente para formas estereoregulares; las formas iso y sindiotácticas del éster trimetilsilil se han usado para obtener las formas correspondientes de ácido polimetacrílico, y el ester trifenilbencílico se ha usado también para obtener la forma sindiotáctica. Se debe hacer notar que la hidrólisis alcalina de la amina polimetacrilamida, no es una ruta disponible para la producción de ácido polimetacrílico, debido a que la reacción sólo da un 60% de conversión. Los procedimientos de purificación utilizados, para eliminar las pequeñas moléculas de contaminantes de ácido polimetacrílico, depende de la extensión del tipo estereoregular. Con la forma convencional de ácido polimetacrílico se han utilizado una serie de sistemas de precipitación solvente/no-solvente; los más comunes son metanol/dietileter, agua/ácido clorhídrico, agua/butanona, etanol/eter dietílico y metanol/metilisobutilcetona o alternativamente esos contaminantes se pueden separar por diálisis o electrodiálisis (los cuales son más eficientes para remover impurezas iónicas). El polímero puede ser finalmente aislado en una forma conveniente por secado en frío.

Para purificar el ácido polimetacrílico se han usado sistemas similares solventes/no-solventes, agua/ácido clorhídrico, metanol/dietil eter, metanol/hexano. También se ha llevado a cabo una

diálisis exhaustiva usando ya sea agua o dimetilformamida, el solvente y otra vez la separación puede hacerse por sacado en frío.

Con ácido polimetacrílico isotáctico se deben usar diferentes métodos de purificación porque el polímero es insoluble en agua. La precipitación se puede dar usando H_2SO_4 concentrado/agua. (directamente de la mezcla de reacción de hidrólisis) o en solución alcalina acuosa/ácido o con dimetilformamida/agua. Se ha llevado a cabo una diálisis exhaustiva usando como solvente ya sea solución acuosa alcalina o difetilformamida secado en frío de una suspensión acuosa se ha usado finalmente para aislar el polímero.

En todos los procedimientos de producción y purificación, se aconseja evitar el contacto del polímero y sus soluciones para prevenir que estos sean contaminados con trazas de cationes polivalentes.

c) Polímeros obtenidos por polimerización en masa.

El espectro de absorción del infrarrojo para un polímero convencional de ácido polimetacrílico isotactáctico y sindiotáctico, tomadas en la región $500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, han sido presentadas por Baron y colaboradores, el espectro muestra claras diferencias en $900 - 1000$ y $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. particularmente la forma isotáctica tiene un sólo pico en la primera región, mientras que la forma sindiotáctica tiene dos. El espectro de la primera muestra es una forma intermedia pero más cercana a la forma sindiotáctica, mostrando su polarización sindiotáctica. Fitzgerald y Nielsen hallaron de sus estudios en ácido polimetacrílico y copolímeros de ácido metacrílico y estireno que la unión de hidrógeno con el grupo carboxílico tiene un pico a 1700 cm^{-1} mientras que para la forma no unida es a 1740 cm^{-1} . El espectro de infrarrojo también se ha usado para detectar impurezas en la cadena del polímero, la hidrólisis completa del éster alquílico se demuestra por la ausencia de absorción a 1700 cm^{-1} , mientras que los grupos anhídridos producen una banda a 1020 cm^{-1} .

d) Comportamiento de solución.

El ácido polimetacrílico convencional es soluble en una variedad de líquidos no acuosos, incluyendo metanol, etanol, acetona, dioxano, etilenglicol y dimetil formamida, pero es insoluble en alcanos eter dietílicos, y en las cetonas como butanona y, metil isobutil cetona. El ácido polimetacrílico sindiotáctico es soluble en metanol y dimetil formamida pero insoluble en hexano y eter dietílico, y el ácido polimetacrílico isotáctico (el cual es insoluble en agua pero soluble en H_2SO_4 y en el álcali acuoso) es soluble en dimetil formamida.

e) Comportamiento químico.

Considerando la estabilidad química de ácido polimetacrílico, ciertas muestras se han reportado que se degradan espontáneamente incluso en estado sólido. Estos efectos pueden ser monitoreados por medidas de viscosidad y son posiblemente el resultado de la presencia de eslabones débiles en las cadenas de esas muestras.

El ácido polimetacrílico en soluciones acuosas y a temperaturas normales muchas veces sufre una degradación lenta la cual se debe a un ataque por bacterias o a un rompimiento oxidativo; por lo tanto se ha recomendado que esas soluciones deben ser preparadas en el momento de usarse o almacenadas en un refrigerador ($5^{\circ}C$) con nitrógeno. Sin embargo, Wiederhorn y Brown hallaron que la luz ultravioleta es el principal agente degradante, en los cuales sus soluciones (aparentemente ya sea en agua o metanol) fueron guardadas en la obscuridad o en luz ámbar (suponiendo que la temperatura), fueron estables por más de dos semanas. Considerando el efecto de altas temperaturas, las soluciones acuosas diluidas de ácido polimetacrílico se han hallado estables para la mayoría de los propósitos experimentales arriba de $58^{\circ}C$ pero en soluciones más concentradas ($\approx 7\%$) se presenta un ataque térmico y bacteriano (así como una separación de fases reversibles) aproximadamente a $47^{\circ}C$.

La modificación química más importante que es aplicada a ácido polimetacrílico es su esterificación, esta reacción generalmente se aplica con el propósito de estimación de la estereoregularidad, pero esto también se utiliza ocasionalmente para la determinación del peso molecular via la medida de la viscosidad intrínseca de el ácido polimetacrílico formado.

Considerando otras rutas para los ésteres alquílicos, la reacción de ácido polimetacrílico con sulfato de dimetilo en solución neutra ha sido usado específicamente para producir copolímeros intermedarios; sin embargo se intento llevar a cabo la metilación tratando la sal de plata de ácido polimetacrílico con yoduro de metilo sin éxito.

g) Análisis.

Aunque la determinación de la concentración de soluciones acuosas de ácido polimetacrílico han sido llevadas a cabo con éxito por medio de evaporación para dar el contenido de sólidos, por lo general este método da buenos resultados por la retención tenaz de entre 4 y 10 % del solvente. Intentos para remover el solvente por tratamiento a alta temperatura puede permitir la pérdida de agua para dar el anhídrido y posiblemente incluso algo de descarboxilación.

Por esta razón, se prefiere efectuar los análisis del ácido polimetacrílico por medio del contenido del grupo carboxílico es preferido usar titulación con NaOH 0.1 M libre de carbonato, opcionalmente con adición de sal (0.1 a 1 M de NaCl) para regularizar el punto final; este puede ser detectado con un indicador como el alizarín amarillo o timolftaleína, o más comúnmente por un potenciómetro.

3.2 CRISTALES LIQUIDOS.⁹

Su descubrimiento se debe a F. Reinitzer (1888) quien trabajando con benzoato de colesterilo se percató de un destello momentáneo de luz azul después de fundido. Para caracterizar los cristales líquidos, es importante hacer observaciones en el microscopio de luz polarizada.

Los cristales líquidos son compuestos que contienen propiedades intermedias del estado sólido y líquido; varios sistemas biológicos exhiben propiedades de cristal líquido como la retina del ojo humano, los tejidos y músculos del hombre; más un ejemplo tecnológico que puede explicar claramente lo que es y para qué se utilizan los cristales líquidos son las imágenes digitales que aparecen en las pantallas de televisión, y de computadoras, en la ya comunes calculadoras y relojes digitales.

3.2.1 CLASIFICACION DE LOS CRISTALES LIQUIDOS.^{9,15}

Fase nemática. Las moléculas están alineadas paralelamente entre sí, a lo largo de sus ejes. Las fases nemáticas pueden adquirir una superestructura ópticamente activa, es el caso de moléculas con simetría especular o de mezclas racémicas. Llamada mesofase nemático-quiral

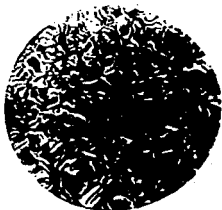


Figura 1

Estructura del filamento en un cristal líquido nemático a través de polarización.

Película muy delgada = 100 μm



Figura 2
Película muy delgada $\approx 10 \mu\text{m}$
de una textura nemática
a través de polarización.

Fase esmética. Muestra un mayor grado de orden (bi o tridimensional) que semeja más a cristales sólidos. Generalmente son más viscosas que las nemáticas.

(a)



(b)



Figura 3. Enfoque de la textura esmética (a) textura poligonal a través de la polarización, (b) Textura rugosa a través de la polarización.

Fase discótica. En esta fase los planos moleculares son paralelos.

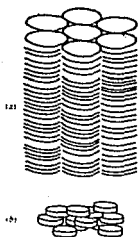


Figura 4.

La estructura de (a) fase en columna y (b) fase nemática de las moléculas en forma de disco.

3.2.2 CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS.^{9,15}

Los cristales líquidos poliméricos presentan diferentes tipos de estructuras. Además, la razón del número de mesógenos por unidad respectiva es variable. Igualmente, los mesógenos pueden encontrarse tanto en la cadena principal como en cadenas laterales, dentro del mismo cristal líquido polimérico.

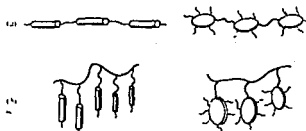


Figura 5. Polímeros que exhiben fases de cristal líquido (a) Las unidades monoméricas básicas tienen una masa molar baja en forma de rodillo o de discos que pueden formar parte de una cadena (b) son unidas en cadena.

Las unidades básicas de los monómeros son de masas moleculares bajas en los mesógenos que presentan estructura en forma de disco, los cuales son atacados en la cadena polimérica principal (Fig. 5a) o grupos vecinos (Fig. 5b). La naturaleza de la mesofase depende de manera sensitiva sobre la cadena, la unidad mesogénica y los espacios.

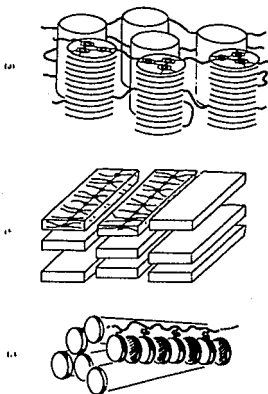
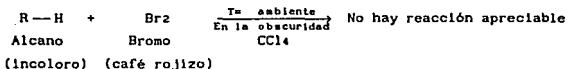


Figura 6. Las mesofases de discos poliméricos (a) la base hexagonal de la columna. El diagrama ilustra la banda intercolumnar así como en la cadena principal. (b) la fase nemática compuesta de pizarros se mantiene paralelo uno al otro. (c) la fase columnar nemática.

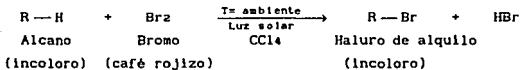
3.3 REACCIONES DE SINTESIS

3.3.1 ADICION DE HALOGENOS.^{1,2}

En ausencia de luz y a temperatura ambiente, los alcanos no reaccionan de modo apreciable con el cloro o el bromo. Si se agrega un alcano a una solución de bromo en tetracloruro de carbono, el color café rojizo del bromo persiste en la solución mientras la mezcla se mantenga lejos de la luz solar y no se caliente.

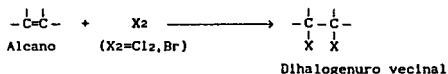


Por el contrario, si los reactivos se exponen a la luz del sol, el color del bromo se desvanece con rapidez. Si coloca un pequeño trozo de papel tornasol azul húmedo en la región que está justo por encima del líquido, dicho papel cambia a rojo debido al desprendimiento del bromuro de hidrógeno conforme reaccionan el alcano y el bromo. (El bromuro de hidrógeno no es muy soluble en tetracloruro de carbono).

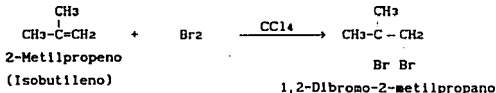
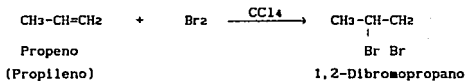
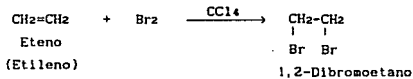


El comportamiento de los alquenos hacia el bromo en tetracloruro de carbono es muy diferente al de los alcanos. Los alquenos reaccionan con rapidez con el bromo a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Si se incorpora bromo a un alqueno, el color café rojizo del bromo desaparece casi instantáneamente si el alqueno se encuentra en exceso.

El cloro o el bromo convierten a los alquenos en compuestos saturados que contienen dos átomos de halógeno unidos a carbonos adyacentes.

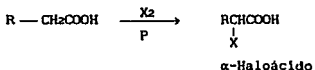


Se efectúa la reacción simplemente mezclando ambos reaccionantes en un disolvente inerte como el tetracloruro de carbono. La adición procede velozmente a temperatura ambiente, y no necesita exposición a la luz, como también la presencia de un exceso de halógeno, puesto que en tales condiciones la sustitución podría llegar a constituir una reacción colateral importante. Por Ejemplo:

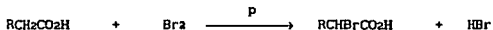


3.3.2 HALOGENACION DE ACIDOS CARBOXILICOS. 2,3

Los ácidos carboxílicos alifáticos reaccionan con bromo o cloro en presencia de fósforo (o un haluro de fósforo) para formar α -haloácidos mediante una reacción denominada *reacción de Hell-Volhard-Zelinski*.



El bromo reacciona suavemente con los ácidos carboxílicos, en presencia de pequeñas cantidades de fósforo, para formar 2-bromo ácidos.



La reacción es lenta en ausencia de fósforo, cuya función parece ser la formación del tribromuro de fósforo, el cual reacciona con el ácido para formar el bromuro de ácido.

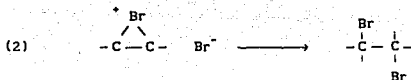
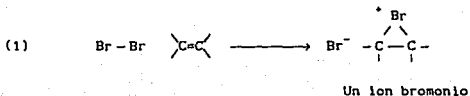


Un compuesto del cual se sabe que es sustituido por bromo.

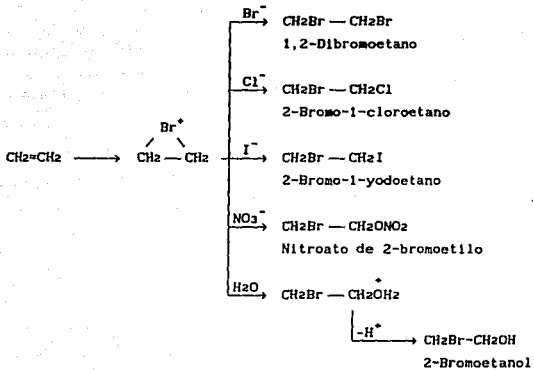
3.3.3 MECANISMO DE LA ADICIÓN DE HALÓGENOS.¹

Se cree que la adición de halógenos a alquenos, como la de ácidos próticos, involucra la formación de un catión. Sin embargo, en la mayoría de los casos éste no es un carbocatión, sino un ion haluro.

En la adición del bromo como ejemplo. En el paso (1), el bromo es transferido de una molécula de éste al alqueno: no a uno solo de los carbonos del doble enlace, sino que a ambos, formando un ion bromonio cíclico.



Cuando se burbujea etileno en una solución acuosa de bromo y cloruro de sodio, no sólo se obtiene el (dibromo compuesto bromoclorado y bromoalcohol) el ion cloruro o el agua sólo pueden reaccionar una vez formado el ion halogenonio por acción del bromo. De manera similar, el bromo convierte al etileno en el compuesto bromoyodado o el bromonitrato, junto al dibromado derivado y al bromoalcohol. El bromo en agua, sin añadir ningún otro ion, da el derivado dibromado y el bromo alcohol.

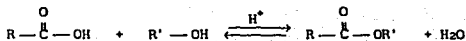


El etilo reacciona con bromo para formar algo capaz de reaccionar con los demás nucleófilos .

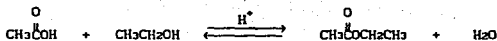
3.3.4 SINTESIS DE ESTERES.²

Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes para formar ésteres mediante una reacción de condensación llamada *esterificación*.

Reacción general



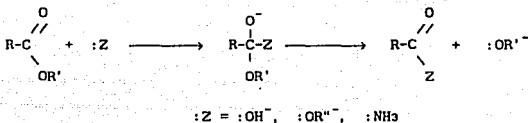
Ejemplo:



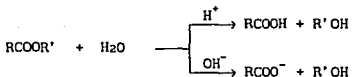
Las reacciones de esterificación son catalizadas por ácidos. En ausencia de éstos, tienen lugar muy lentamente; por el contrario, se alcanza un punto de equilibrio en unas cuantas horas cuando se ponen a reflujo un ácido y un alcohol con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico o clorhídrico concentrados. Como la localización del punto de equilibrio controla la cantidad de éster formado, en el empleo de un exceso de ácido carboxílico o de alcohol aumenta el rendimiento basado en el reactivo limitante. El hecho de que se utilice uno u otro de los reactivos en exceso depende exclusivamente de su disponibilidad y costo. El rendimiento está basado en el reactivo limitante. El rendimiento de una esterificación también aumenta al extraer el agua de la mezcla de reacción conforme ésta se genera.

a) REACCIONES DE ESTERES. ¹

Los ésteres sufren la sustitución nucleofílica característica de los derivados de ácidos carboxílicos. El ataque ocurre en el carbono carbonílico deficiente en electrones, y tiene como resultado el reemplazo del grupo OR' por -OH, -OR'' o -NH₂:



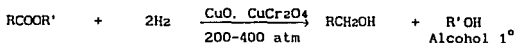
a) Conversión a ácidos



b) Reacción con reactivos de Grignard.



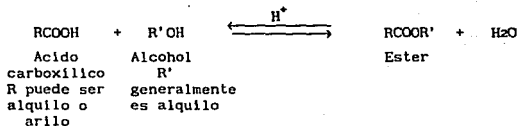
c) Reducción a alcoholes.



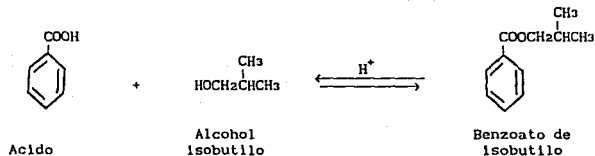
b) FORMACION DE ESTERES. ^{1,3}

Los ésteres se obtienen por medio de las reacciones de los alcoholes con los haluros de acilo o con los ácidos carboxílicos.

a) Con ácidos



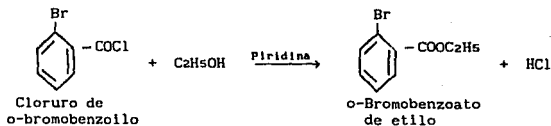
Ejemplo:



b) Con cloruros

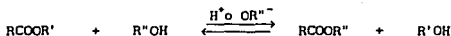


Ejemplo:



c) **TRANSESTERIFICACION.**^{1,2}

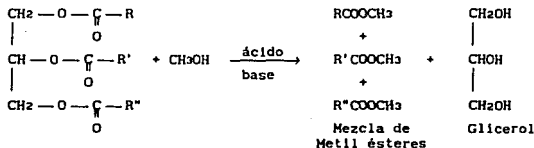
Un alcohol actúa como reactivo nucleofílico en la esterificación de un ácido; en la hidrólisis de un éster, un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol. Si se tiene esto presente, no es de sorprender que un alcohol pueda desplazar a otro de un éster. Esta alcoholisis (escisión mediante un alcohol) de un éster se denomina *transesterificación*.



La transesterificación es catalizada por ácidos (H_2SO_4 o HCl seco) o bases (generalmente un ion alcóxido).

En este procedimiento se desplaza el punto de equilibrio a la derecha, para lo cual se permite que el alcohol, cuyo punto de ebullición es bajo, sea destilado o de la mezcla de reacción. El mecanismo de transesterificación es similar al de una esterificación catalizada por ácidos (o una hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos).

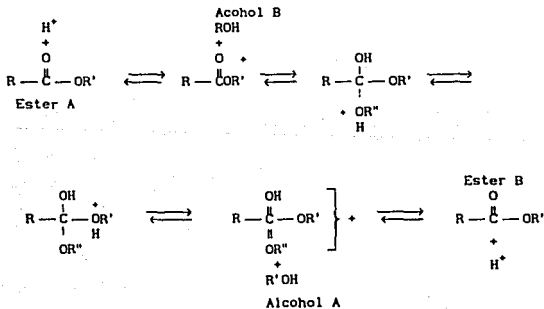
Ejemplo:



TRANSESTERIFICACION CATALIZADA POR ACIDO.^{1,4}

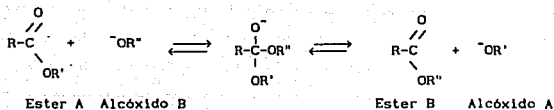
Esta reacción puede llevarse a cabo en presencia de un ácido mineral como H₂SO₄ o HCl. Se sabe que la esterificación catalizada por ácido comprende el ataque nucleofílico de un alcohol en un ácido protonado y resulta el "intercambio" de una molécula de alcohol por una de agua. La transesterificación no es conceptualmente diferente excepto en que una molécula de alcohol (R"OH) es intercambiada por una molécula de alcohol diferente (R'OH).

La transesterificación es una reacción reversible, de modo que debe emplearse un gran exceso de alcohol (R"OH) para alcanzar el máximo rendimiento de RCOOR". Así para transesterificación ácida tenemos:

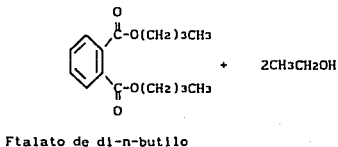
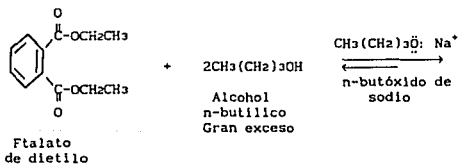


TRANSESTERIFICACION CATALIZADA POR BASE.^{1,4}

La transesterificación puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador básico, que suele ser la base alcóxido del alcohol correspondiente. Para transesterificación por bases:



La transesterificación es una reacción de equilibrio. Para desplazarlo hacia la derecha, es necesario utilizar un exceso del alcohol cuyo éster queremos, o bien eliminar uno de los productos de la mezcla reaccionante. Ejemplo:



PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en las síntesis son de la marca Aldrich.

La purificación de los reactivos se realizó por distintos métodos:

- a) Agregando NaOH + Na (METALICO) y destilar para secar reactivos como el CH₃OH.
- b) Agregar NaSO₄ (ANHIDRO) y posteriormente realizar una destilación como en el caso del 1,4-Dioxano.
- c) Realizar una destilación simple para eliminar el inhibidor como en el caso del H₂C=CHCO₂C₂H₅.
- d) Realizar una destilación a vacío para disminuir el punto de ebullición de sustancias flamables a 70°C como el caso del SOCl₂ o el H₂C=CHCOCl.

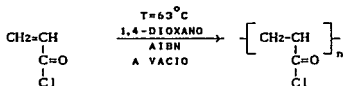
Todos los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la síntesis se les dio un tratamiento adecuado para eliminar agua y/o impurezas. Para obtener resultados deseables de los compuestos y suficientemente puros.

4.1 SINTESIS DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO).

Se siguieron tres caminos para la síntesis del polímero:

1) SE POLIMERIZO EL CLORURO DE ACRILOILO, Y A CONTINUACION SE ESTERIFICO.

POLIMERIZACION:



- Colocar en una ampollita 0.1600 mol de cloruro de acrililo (≈ 13 ml.).
- Pesar 65.6 mg de AIBN [0.02M] y disolverlo en 7 ml. de 1,4-dioxano para agregarlo en la ampollita.

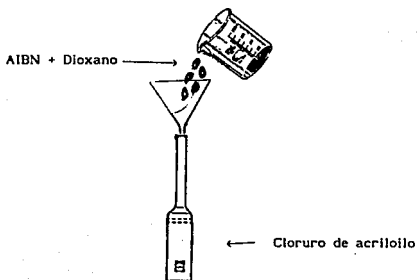


Figura 1

c) Desgasificar la ampollita; colocándola en una línea de vacío, simultáneamente poner un baño de nitrógeno líquido.

▪ Cuando la ampollita esta sumergida en el nitrógeno, abrir la llave de la línea de vacío.

▪ Al cabo de 5 minutos se cierra la llave de vacío y se saca la ampollita del nitrógeno, se coloca en agua tibia para desprender los gases presentes en el sistema.

▪ Repetir esta operación hasta eliminar todos los gases. (se presume que no hay gases cuando la deja de burbujear).

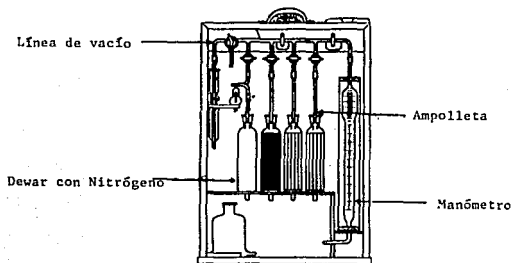


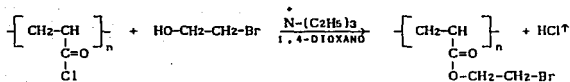
Figura 2.

d) sellar la ampollita con suministro de calor.

e) Colocar la ampollita sellada al vacío con cloruro de acrililo,

1,4-dioxano y AIBN en un baño de temperatura constante durante 28 horas a una temperatura de 63°C.

ESTERIFICACION:



- Colocar en un matraz bola de 200 ml. 0.1600 mol de Polícloruro de acrililo y un poco de solvente 1,4-Dioxano (\approx 20 ml.)
- Agregar 0.1600 mol de trietilamina (\approx 22.3 ml.). Habrá desprendimiento de calor (reacción exotérmica) y vapores abundantes.
- Posteriormente agregar 0.1600 mol (\approx 11.5 ml.) de bromoetano.
- Agitar magnéticamente la reacción durante 48 horas.
- Filtrar a vacío para eliminar el 1,4-dioxano (solvente) y posible materia prima que no hubiera reaccionado.

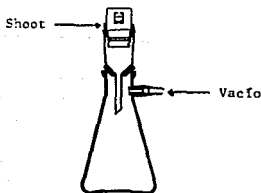


Figura 3

- Lavar el polímero con H₂O para eliminar el HCl e impurezas por solubilidad.

g) colocar el poli(acrilato de 2-Bromoetilo) en un desecador conectado a vacío para eliminar humedad.

h) Pesar el compuesto en una balanza analítica, para obtener su eficiencia.

Este experimento se realizó cambiando condiciones:

I) La polimerización se realizó en presencia de luz.

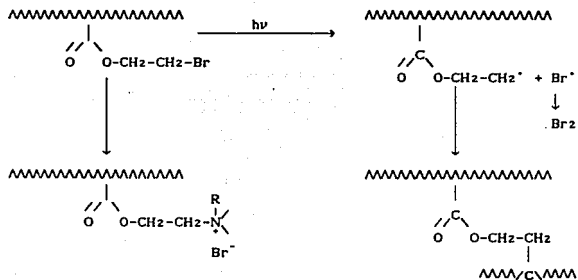
II) En la esterificación se substituyó el bromoetanol por bromopropanol.

III) En la esterificación se agregó 15 % de exceso en mol de bromoetanol.

IV) La polimerización se llevó a cabo sin luz para evitar reticulación del producto.

V) En la síntesis la polimerización se realizó sin luz, en la esterificación se agregó 80% de la trietilamina de la requerida estequiométricamente para evitar reacciones secundarias.

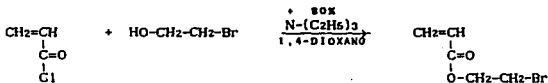
POSIBLES CAUSAS DE BAJO RENDIMIENTO



PERDIDAS POR FORMACION DE DE SAL

PERDIDAS POR FORMACION DE GEL

2) PRIMERO SE ESTERIFICA Y A CONTINUACION SE POLIMERIZO.



a) En un matraz bola de 200 ml. agregar 0.3963 mol de cloruro de acrililo (≈ 25 ml.).

b) Agregar un poco de solvente 1,4-dioxano (≈ 10 ml.)

c) Agregar 0.3170 mol (≈ 44.5 ml.) de trietilamina, (sólo 80% de la requerida estequiométricamente).

d) Finalmente agregar 0.4557 mol (≈ 32.5 ml.) de bromoetanol, (15% de exceso en mol).

e) Cubrir con papel aluminio el matraz en el que se llevará a cabo la reacción, para evitar la reticulación. En este caso no es posible la reticulación.

f) La reacción se agita magnéticamente a una temperatura de 32°C . Después de 18 horas la reacción toma un color amarillo, se suministra calor $T=60^\circ\text{C}$ y se continúa la agitación 12 horas.

g) Realizar una cromatoplaaca para verificar que reaccionó el monómero y el bromoetanol en su totalidad.

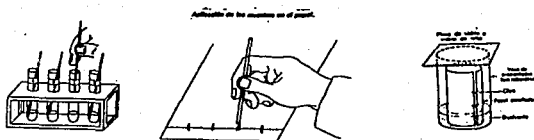
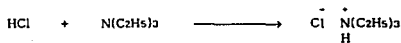


Figura 4

Con la cromatografía se determinó que en la reacción ya no hay cloruro de acrililo y/o bromoetano.

h) Filtrar a vacío para obtener el acrilato de 2-bromoetilo. En el shoot quedó un precipitado sólido amarillo que corresponde a la sal de la amina.

Formación de sal de la amina con el cloro, que nos sirve para evaluar los mol que reaccionaron:



i) El filtrado se secó con sulfato de magnesio y se agregó carbón activado para eliminar impurezas.

j) Con ayuda de un rotavapor eliminar el solvente y el HCl que hay en la reacción.

k) Filtrar nuevamente y destilar, para obtener el acrilato de 2-Bromo etilo puro.

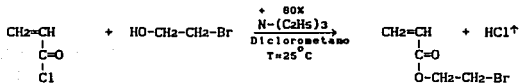
POLIMERIZACION:

Cuando se ha obtenido el éster bromado por los métodos 1 y 2, se procede a su polimerización.



- Colocar en una ampolleta .0344 mol de acrilato de 2-bromoetilo.
- Disolver .0984 g de AIBN en 30 ml. de 1,4-dioxano y colocarlos también en la ampolleta.
- Desgasificar la ampolleta de la misma forma que en el caso anterior (Ver figura 2).
- sellar la ampolleta
- colocar la ampolleta en un baño de agua a una temperatura constante de 63°C, durante 48 horas.
- Filtrar a vacío para obtener el poli(acrilato de 2-bromoetilo).
- Agregar diclorometano para disminuir la viscosidad del polímero y precipitarlo en hexano.
- Colocar el producto en un desecador conectado a vacío para eliminar el solvente.

ESTE EXPERIMENTO SE REPITIO CAMBIANDO CONDICIONES Y LLEVADO A CABO EN ATMOSFERA DE NITROGENO.



a) En un matraz de dos bocas de 500 ml. agregar 0.9116 mol (≈ 64.7 ml.) de bromoetano, 0.6342 mol (≈ 88.4 ml.) de trietilamina y 70 ml. de diclorometano.

b) Al contenido del matraz agregar gota a gota 0.7928 mol (≈ 50 ml.) de cloruro de acrilollo .

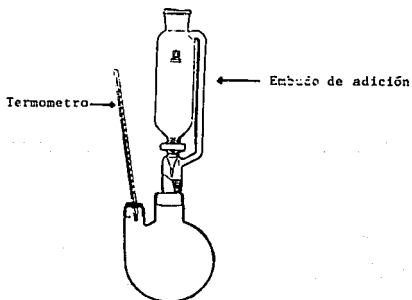


Figura 5

• En el momento de agregar el monómero habrá una reacción brusca, por lo que es necesario colocar un baño de hielo para mantener la temperatura a 25°C.

• La reacción toma una coloración blanca y viscosa.

c) La reacción se agita magnéticamente, en atmósfera de nitrógeno.

d) Posteriormente eliminar solvente y posible materia prima que no hubiera reaccionado con ayuda de un rotavapor.

d) Filtrar a vacío, lavar el precipitado con benceno y dejarlo evaporar en la campana.

e) Al filtrado eliminarle el solvente (diclorometano-benceno) con ayuda de un rotavapor, para posteriormente aplicarle una destilación a vacío, a una presión de 3 mm de Hg.

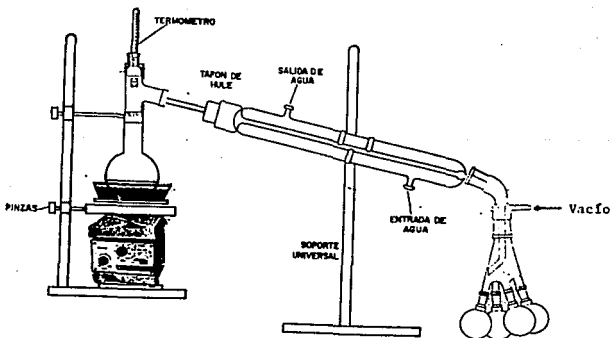
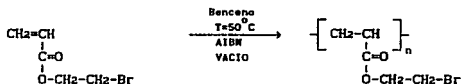


Figura 6

f) Hacer una cromatoplaca para verificar que toda la materia prima reaccionó.

Correr la cromatoplaca en acetato de etilo (Ver figura 4).

POLIMERIZACION:



a) En un matraz de tres bocas de 250 ml. colocar 0.1479 mol (\approx 26.8 gramos) de acrilato de 2-bromoetilo.

b) Pesar 0.27 gramos de AIBN (0.025) y disolverlo en 60 ml. de benceno (seco) para agregarlo al monómero.

c) La reacción se agita magnéticamente durante 48 horas a una temperatura de $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$., en atmósfera de nitrógeno (Ver figura 5).

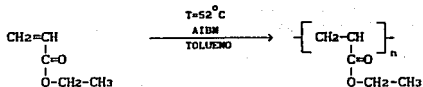
d) Precipitar el polímero en 1000 ml. de hexano-benceno (9:1), colocarlo en una caja petri para dejar evaporar el solvente.

f) colocar el poli(acrilato de 2-bromoetilo) en un desecador conectado a vacío para eliminar solvente-agua.

3) TRANSESTERIFICACION

Se intentó efectuar una transesterificación del poli(acrilato de etilo).

Polymerización:



Primero se efectuó la polimerización del acrilato

a) En un matraz bola de 2 bocas de 200 ml. colocar 0.7043 mol (\approx 40 ml.) de acrilato de etilo.

b) Pesar en una balanza analítica 0.328 g de AIBN y disolverlo en 60 ml. de tolueno; para tener una concentración de 0.02 M. y agregarlos al acrilato de etilo.

c) La reacción se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno, agitando durante 70 minutos, a una temperatura de $53^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

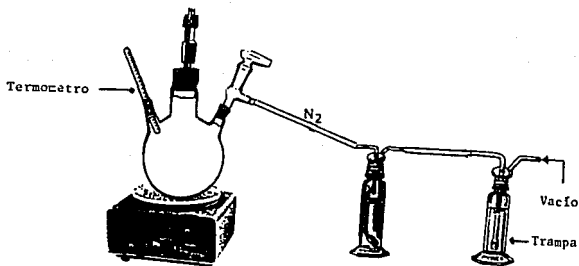


Figura 7

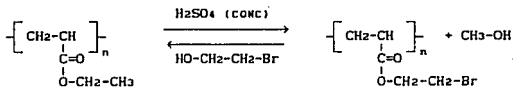
d) Precipitar el polímero en 1000 ml. de hexano



Figura 8

e) Finalmente colocar el poli(acrilato de etilo) en un desecador conectado a vacío para eliminar humedad y solvente residual.

TRANSESTERIFICACION:



a) En un matraz bola de 200 ml. disolver 0.1617 mol (16.19 g) de poli(acrilato de etilo) en 100 ml. de tolueno.

b) Agregar 0.1859 mol (\approx 13.2 ml.) de bromoetano.

c) Agregar poco a poco 1 ml. de H_2SO_4 concentrado al 99% de pureza, el cual funciona como catalizador.

d) La reacción se agita magnéticamente durante 2 horas a una temperatura constante de 25°C.

e) Inmediatamente realizar una destilación simple a una temperatura constante de 82°C para eliminar solvente y reactivos residuales como el metanol.

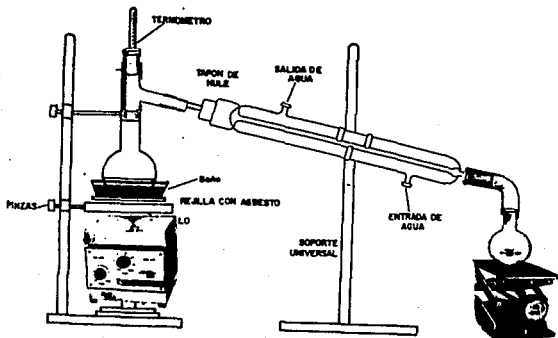


Figura 9

f) Colocar el poli(acrilato de 2-bromoetilo) en un desecador conectado a vacío para eliminar humedad.

g) Pesar el polímero para obtener su rendimiento.

En este procedimiento también se llevó a cabo la polimerización del poli(acrilato del 2-bromoetilo) por radiación γ de una fuente de Co^{60} , además del método con AIBN, para comparar resultados.



- a) Colocar en una ampolleta 0.0704 mol (4 ml.) de acrilato de etilo y 6 ml. de tolueno
- b) Colocar la ampolleta en la línea de vacío para desgasificar como en el caso 1c (ver figura 2).
- c) Irradiar con una fuente gamma a una intensidad de $I=0.15$ Mrad/hora en el GAMMACELL del ICN; la polimerización tardó 45 minutos, o sea que requirió una dosis de 0.11 Mrad
- d) Agregar un poco de tolueno para solubilizar el poli(acrilato de etilo), precipitarlo en hexano.
- e) El poli(acrilato de etilo) se coloca en un desecador conectado a vacío para eliminar humedad y solvente.

4.2 SINTESIS DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA.

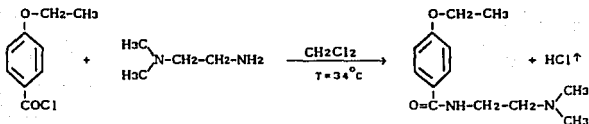
I. Cloración del 4-ácido etoxibenzoico con cloruro de tionilo.



Técnica:

- En un matraz bola de 500 ml. agregar 0.1726 mol (\approx 20 gramos) de ácido 4-etoxibenzoico y 1.0958 mol (\approx 80. ml.) de cloruro de tionilo.
- Agitar la mezcla con un agitador magnético y suministro de calor a una temperatura \approx 60°C . La reacción está en estado líquido y color blanco.
- Después de 24 horas la mezcla está en estado líquido, presenta una coloración naranja. La temperatura del sistema es constante (60°C).
- Posteriormente a la reacción se le aplica una destilación a vacío para eliminar el cloruro de tionilo en exceso; a una temperatura \approx de 24°C .

II. Agregar la *N,N*-Dimetiletilendiamida.



a) Para continuar con la síntesis del cristal es necesario agregar solvente diclorometano y 0.3452 mol (\approx 38 ml.) de *N,N*-dimetiletilendiamida.

b) La reacción se agita magnéticamente a una temperatura de $38^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

- Cambia de color naranja a amarillo claro.
- Estado físico líquido.
- Desprende vapores abundantes como el $\text{HCl} \uparrow$.
- Si es necesario colocar un baño de hielo para evitar un incremento en la temperatura.

24 horas después la reacción sigue en estado líquido y color amarillo claro (transparente); el sistema está a una temperatura de 24°C .

c) Se realiza una destilación a vacío para eliminar el exceso de amina-diclorometano.

d) Recristalizar.

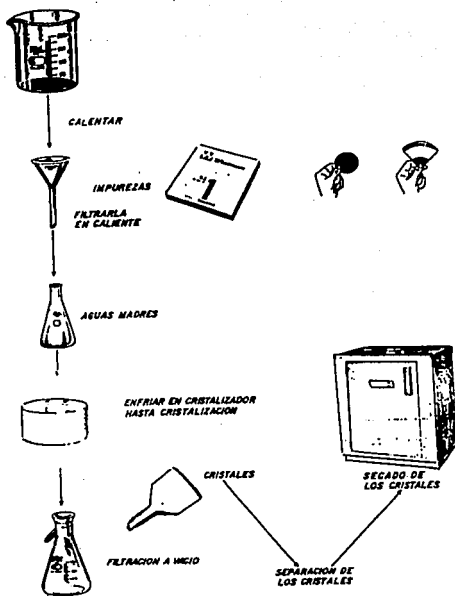
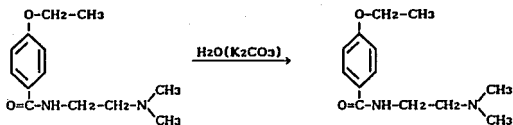


Figura 10

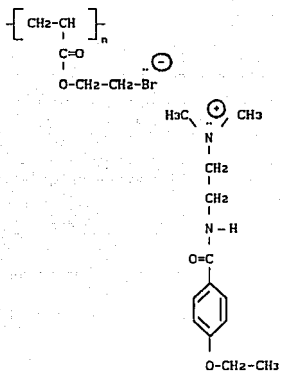
III. Extraer el cristal.



Después de eliminar la amina en exceso y el diclorometano se procedió a hacer lo siguiente:

- Agregar $\text{H}_2\text{O}(\text{K}_2\text{CO}_3)$ para lavar y eliminar la amina que no hubiera reaccionado.
- Con un embudo de separación decantar; para eliminar el H_2O del compuesto.
- A la agua decantada se le realizó una extracción con eter, para recuperar parte del compuesto que se fue en agua; se secó con cloruro de calcio.
- El producto se deja evaporando en la campana.
- Finalmente se coloca la N,N-dimetilaminoetil-P-etoxibenzamida en un desecador de vacío para eliminar humedad.

4.3 PREPARACION DE LA SAL POLIMERO-CRISTAL.



a) Colocar en un vaso de precipitados de 100 ml. 0.02813 mol (\approx 5. g) de poli(acrilato de 2-bromoetilo) y 25 ml. de acetona.

b) Al polimero en acetona agregar poco a poco 0.02295 mol (\approx 5.48 g) de N,N-Dimetilaminoetil-P-Etoxibenzamida, y agitar magnéticamente durante 20 minutos a temperatura ambiente.

c) Colocar la sal en una placa de teflón para formar una película delgada, transparente y uniforme.

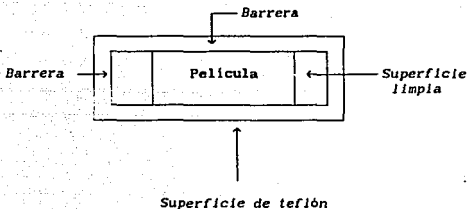


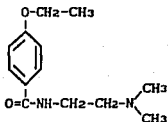
Figura 11

d) Dejar evaporar la acetona presente en la sal durante 12 horas.

e) Colocar la película de la sal, en un desecador conectado a vacío para eliminar humedad y solvente.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5.1 ANALISIS ELEMENTAL DEL CRISTAL.



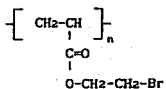
Se mando a análisis elemental y se obtuvieron los siguientes resultados:

Elemento	% Teorico	% Experimental
Carbono	65.27	65.27
Hidrógeno	9.62	8.71
Nitrógeno	11.71	11.45
Oxígeno	13.38	14.57

Lo cual indica que es el compuesto deseado y lo suficientemente puro.

El Punto de fusión de la N,N-Dimetilaminoetil-p-etoxibenzamida es de 84.89°C (este dato se encontró en el DSC del cristal).

5.2 VISCOSIMETRIA DEL POLIMERO. 7



- Usando como solvente acetona.
- A una temperatura de 25°C.

Viscosidad inherente:

$$\eta_{\text{inherente}} = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

Donde:

$$\eta_r = \frac{t_{\text{muestra}}}{t_{\text{solvente}}} \rightarrow \eta_r = \frac{35.6 \text{ seg.}}{29.9 \text{ seg.}}$$

$$C [=] \text{ g/100 ml.} \rightarrow C = 0.489 \text{ g/ml}$$

$$\eta_{\text{inherente}} = \frac{\ln \frac{35.6}{29.9}}{0.489 \text{ g/ml.}} = 0.3568 \frac{\text{ml.}}{\text{g}}$$

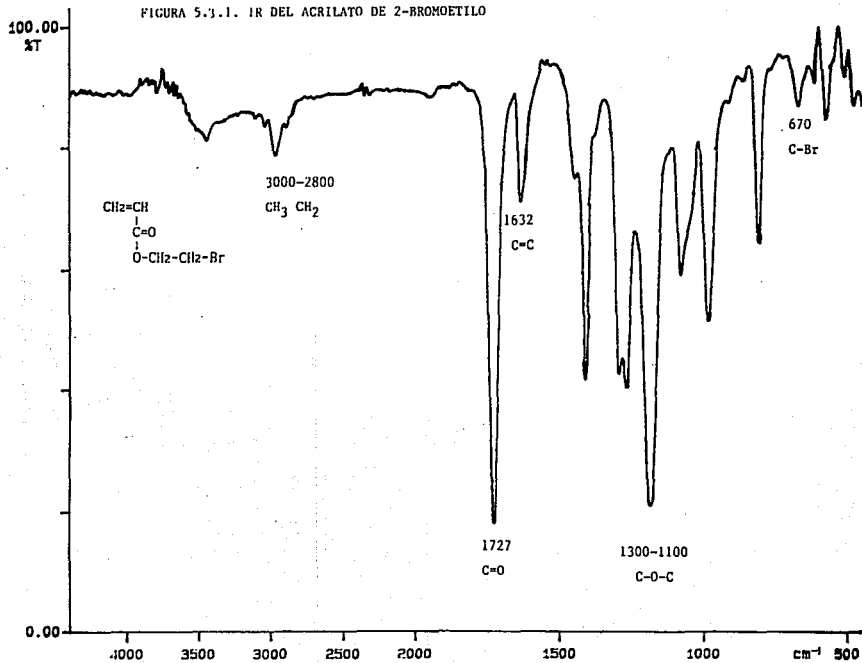
$\eta_{\text{inh}} = 0.3560 \frac{\text{ml.}}{\text{g}}$	En acetona T=25°C
--	----------------------

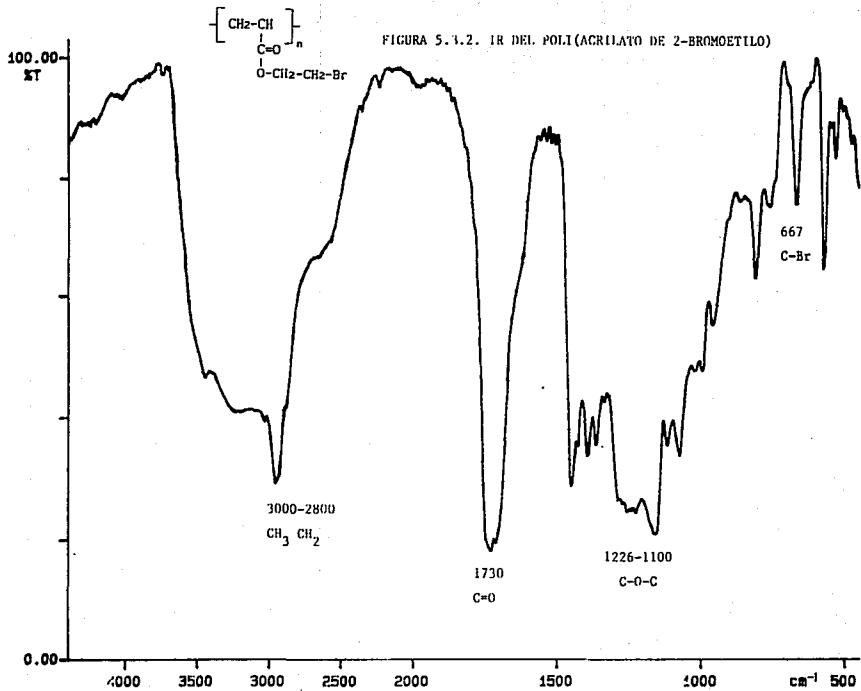
5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. 5.13

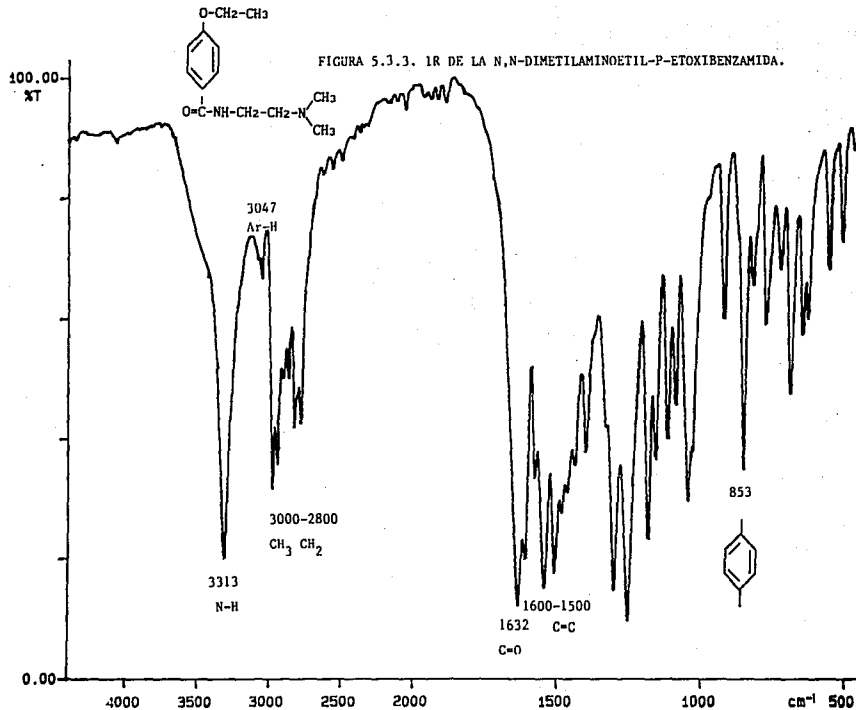
La luz, o más propiamente la radiación *electromagnética*, puede describirse en función de la frecuencia ν o de longitud de onda λ . Ambos parámetros se relaciona entre sí a través de la velocidad de la luz. La relación frecuencia-longitud de onda conduce al espectro electromagnético. El espectro se divide en regiones, según sus aplicaciones en espectroscopia. La zona del espectro electromagnético llamado Infrarrojo actúa sobre la materia modificando los niveles vibracionales de las uniones químicas y dando bandas de absorción características para cada grupo funcional.

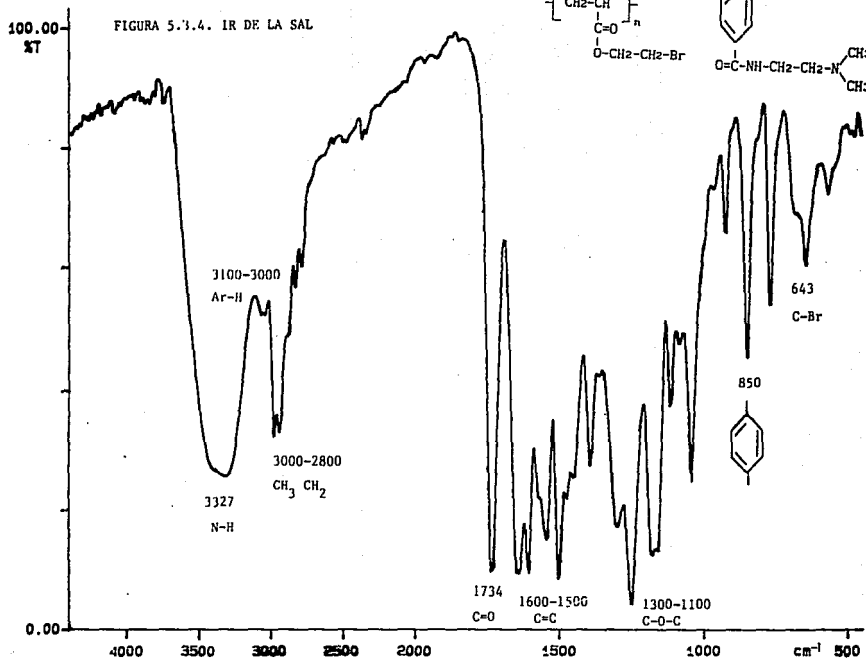
Las muestras se corrieron en pastillas de KBr usando un espectrofotómetro de I R Perkin-Elmer 1600 serie FTIR unido a un graficador EPSON EX-800 (ICN-UNAH).

FIGURA 5.1.1. IR DEL ACRILATO DE 2-BROMOETILO









5.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.^{5,14}

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas de elucidación estructural más útiles. La técnica proporciona información sobre la estructura molecular a base de examinar las propiedades magnéticas de átomos específicos de las moléculas, cuando están sometidas a campos magnéticos fuertes en presencia de radiación de la zona de radio frecuencia.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

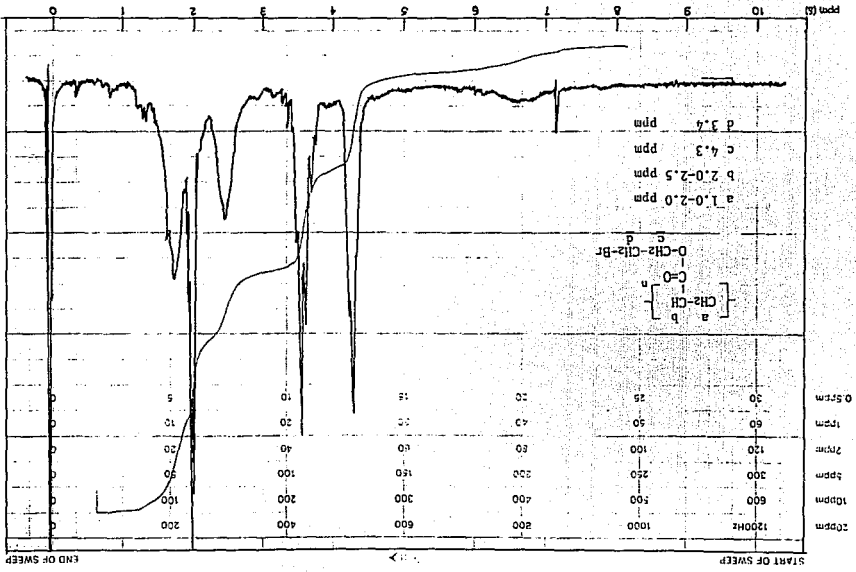
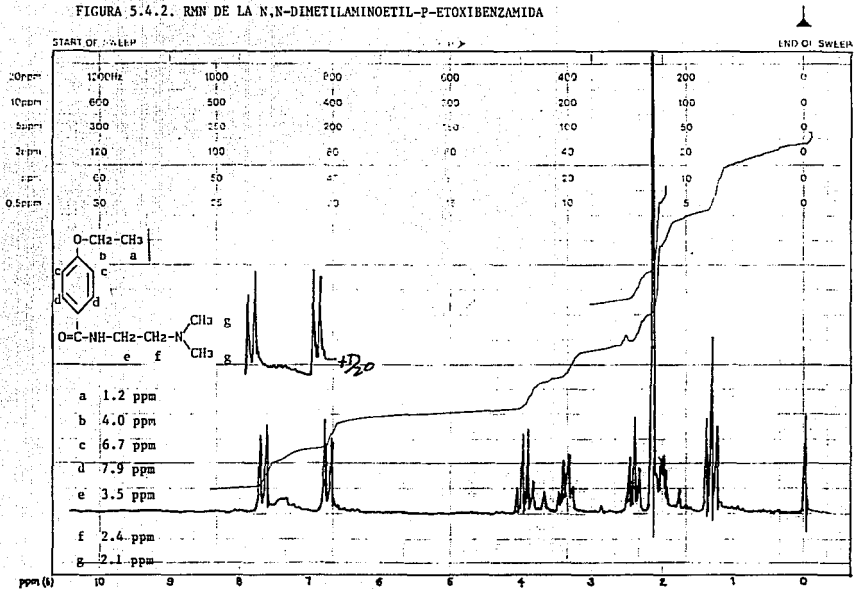


FIGURA 5.4.1. RMN DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOPROPILO)

EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

FIGURA 5.4.2. RMN DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA

varian instrument division



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

5.5 RAYOS X.

1)

En el difractograma de la N,N-Dimetilaminoetil-P-Etoxibenzamida nos indica que este compuesto presenta una estructura cristalina, ya que los máximos de difracción indican que el material es cristalino.

2)

En el difractograma correspondiente al poli(acrilato de 2-bromoetilo) presenta una estructura amorfa porque no da máximos de difracción, sino una zona amplia de dispersión.

3)

El difractograma que corresponde a la sal (polimero-cristal) nos indica que el cristal disperso en la matriz sólida polimérica presenta una estructura cristalina.

FIGURA 5.5.1. DIFRACTOGRAMA DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO)

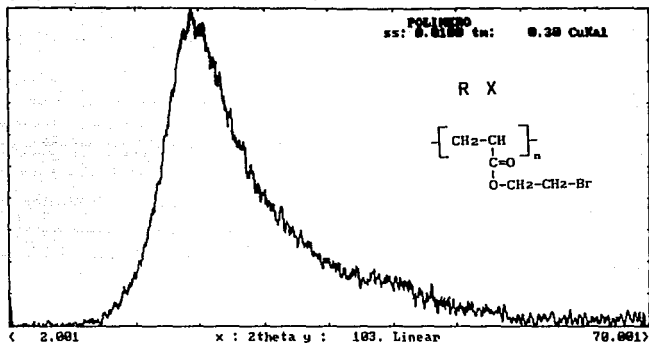


FIGURA 5.5.1 DIFRACTOGRAMA AMPLIFICADO

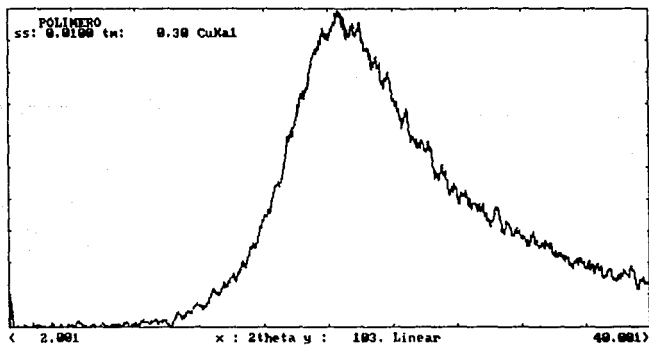


FIGURA 5.5.2. DIFRACTOGRAMA DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA

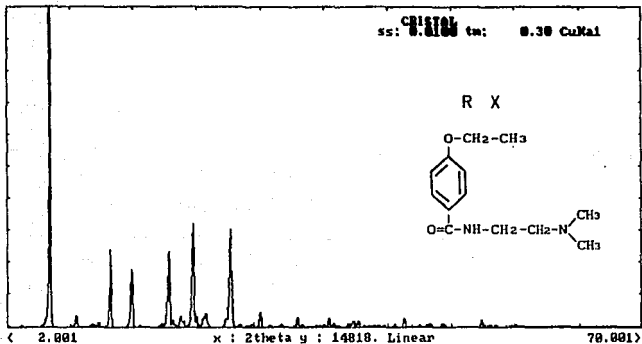


FIGURA 5.5.2. DIFRACTOGRAMA AMPLIFICADO

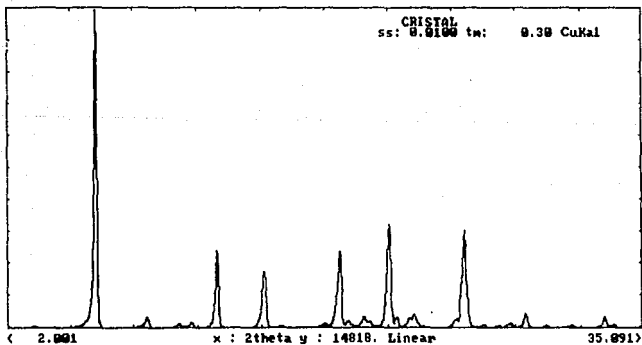


FIGURA 5.5.3. DIFRACTOGRAMA DE LA SAL.

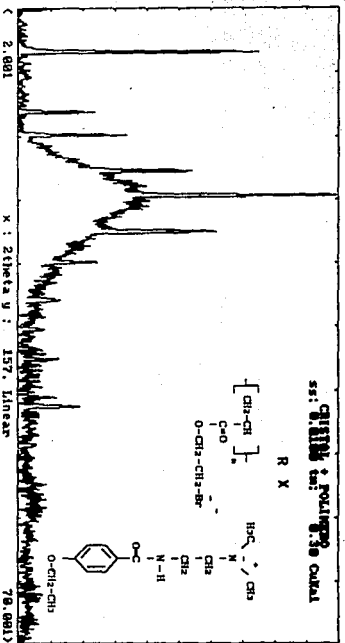


FIGURA 5.5.3. DIFRACTOGRAMA AMPLIFICADA.

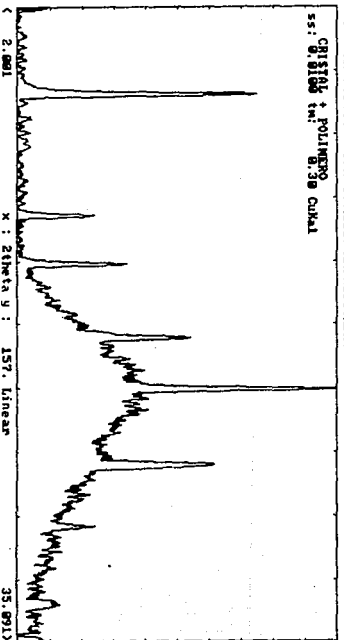


FIGURA 5.5.4. DIFRACTOGRAMA COMPARATIVO

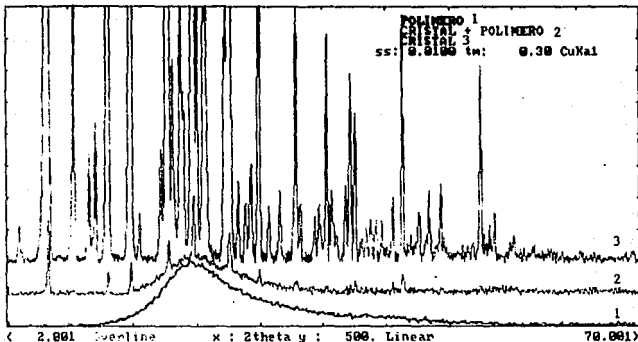


FIGURA 5.5.4. DIFRACTOGRAMA AMPLIFICADO

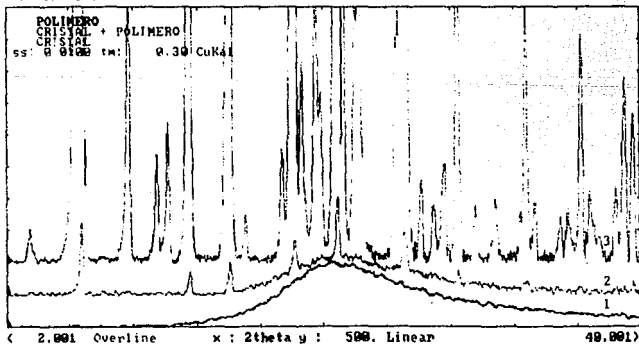


FIGURA 5.6.1. TGA DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO)

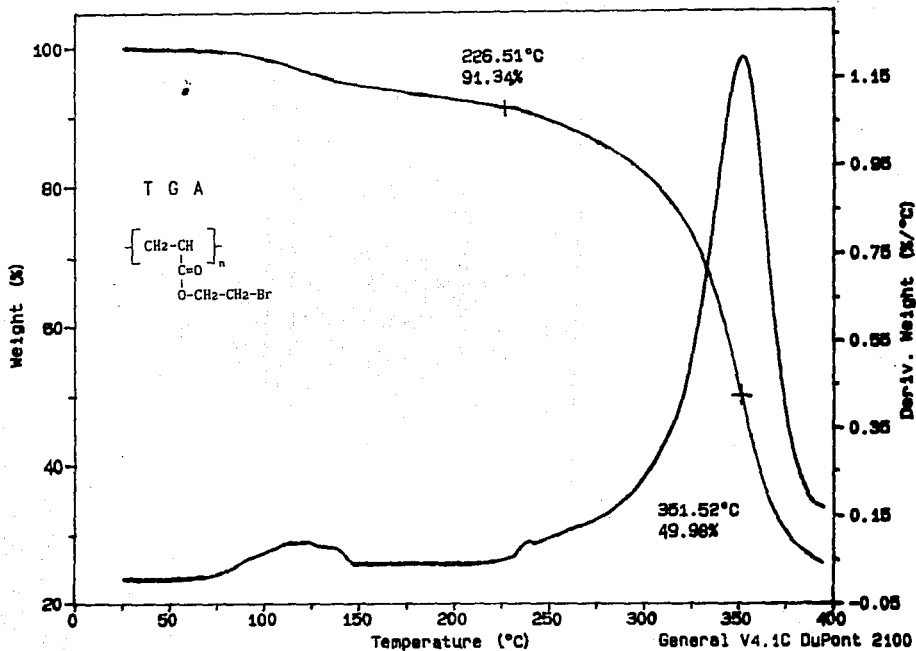


FIGURA 5.6.2. TGA DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA

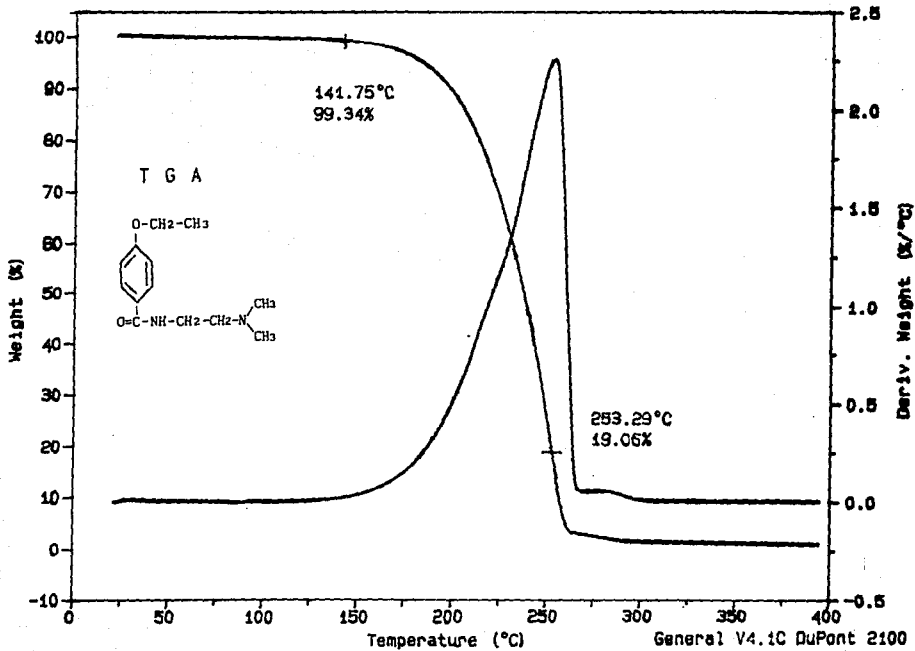


FIGURA 5.6.3. TGA DE LA SAL

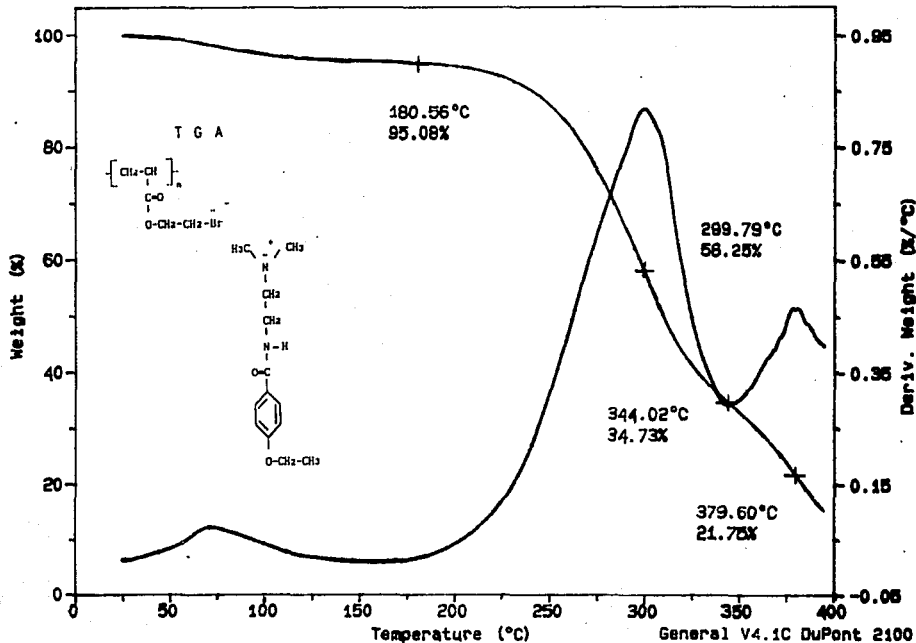


FIGURA 5.7.1. DSC DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO)

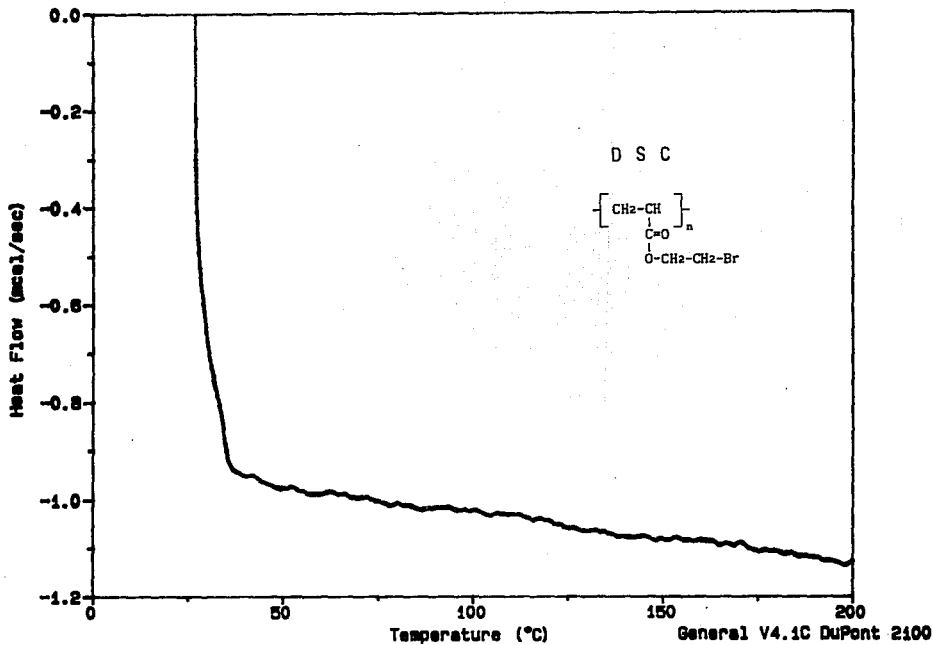
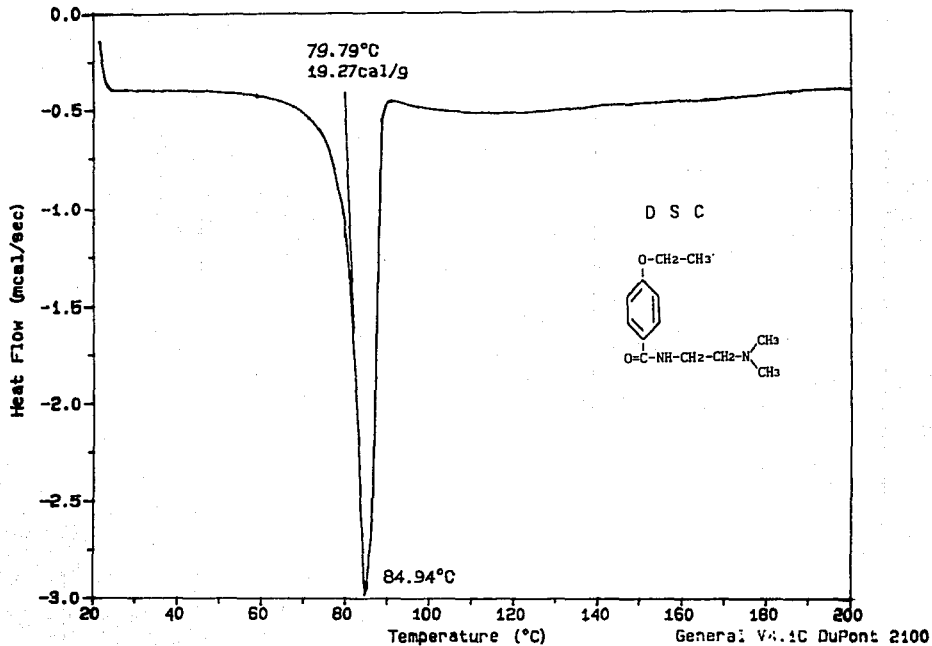


FIGURA 5.7.2. DSC DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA



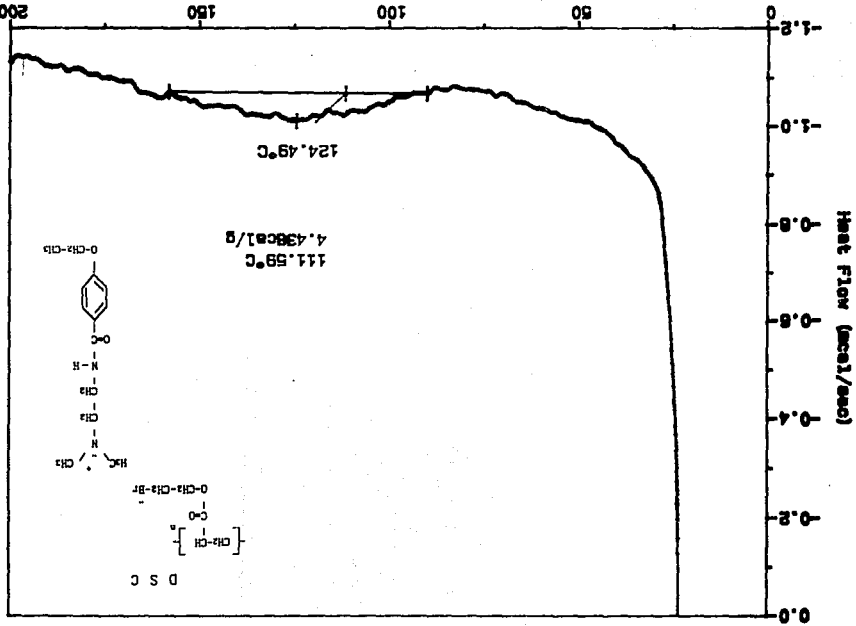


FIGURA 5.7.3. DSC DE LA SAL.

5.8 MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA.

a) La N,N-Dimetilaminoetil-p-etoxibenzamida empieza a reblandecer a $T= 70^{\circ}\text{C}$, y funde completamente a $T= 76^{\circ}\text{C}$. Se enfria a $T= 67^{\circ}\text{C}$ y todavia sigue liquido.

b) El Poli(acrilato de 2-Bromoetilo) y su sal con N,N-Dimetilamino etil-p-etoxibenzamida a temperatura ambiente se observa cristalino, a $T= 50^{\circ}\text{C}$ empieza a perder color; empieza a ser amorfo. Se funde la amina y el polimero no fundió.



FIGURA 5.8.1. FOTOGRAFIA AL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA ANTES DE SU PUNTO DE FUSION.

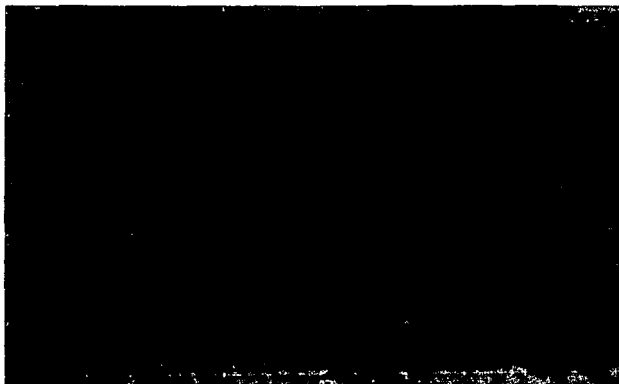


FIGURA 5.8.2. FOTOGRAFIA AL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA DE LA N,N-DIMETILAMINOETIL-P-ETOXIBENZAMIDA DESPUES DE RECRISTALIZAR.

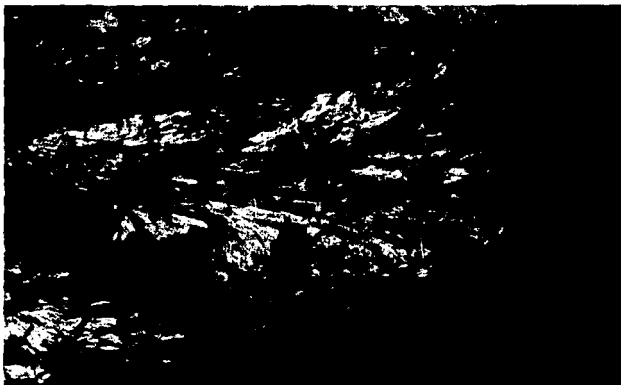


FIGURA 5.8.3. FOTOGRAFIA AL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA DEL POLI(ACRILATO DE 2-BROMOETILO) Y SU SAL CON N,N-DIMETILAMINOETIL -P-ETOXIBENZAMIDA.

CONCLUSIONES

Si se cumplió con los objetivos del trabajo, ya que se logró la síntesis del polímero y del cristal para obtener la sal.

En la síntesis del polímero se encontró que el método adecuado es el que primero se esterifica y posteriormente se polimeriza (método 2) pues se obtiene una eficiencia aproximada en esterificación y polimerización de 50%, mientras que en los otros dos métodos es inferior a 5%, su caracterización se llevó a cabo por IR y RMN, con lo cual se confirmó la estructura y pureza.

La síntesis del cristal se llevó a cabo de forma simple y adecuada. En este caso se encontró una eficiencia de 44%, su cristalinidad se verificó por medio de Rayos X y el Análisis elemental indica que el cristal es el compuesto deseado y suficientemente puro.

La Viscosidad Inherente (η_{inh}) del polímero corresponde a un Peso molecular promedio de 100,000.

Se preparó la mezcla del polímero y el cristal, se encontró que se forma una sal polimérica. Esto se comprobó por medio de TGA y DSC; por TGA se observa que la sal presenta una temperatura de descomposición intermedia entre el cristal y el polímero, y por DSC encontramos que no se encuentra el pico correspondiente al cristal como sería en el caso de que fuera sólo una mezcla.

Finalmente para ratificar lo anterior se caracterizó por Microscopio de Luz Polarizada y se encontró que tanto el cristal como la sal (polímero-cristal) presentan colores característicos de cristales (azul, rojo, amarillo, verde, etc.).

Por lo que se puede concluir que si se cumplieron los objetivos de esta tesis; ya que los análisis a los que se sometió el sistema Polímero-Cristal indican que si se formó la sal.

APENDICE

REACTIVOS UTILIZADOS EN LA SINTESIS

ACIDO-4-ETOXIBENZOICO, 99%



P.M. 166.18 g/mol

ACIDO SULFURICO, 99%



P.M. 98.08 g/mol

$\rho = 1.840 \text{ g/ml}$

CORROSIVO

ACRILATO DE ETILO, 99%



P.M. 100.12 g/mol

P.E. 111°C

$\rho = 0.924 \text{ g/ml}$

LIQUIDO FLAMABLE, AGENTE CANCEROGENO

BENCENO, 99%



P.M. 78.11 g/mol

P.E. 80°C

$\rho = 0.874 \text{ g/ml}$

2-BROMOETANOL, 95%



P.M. 124.97 g/mol

P.E. $56-57^\circ/20 \text{ mm}$

$\rho = 1.765 \text{ g/ml}$

ALTAMENTE TOXICO Y CORROSIVO

1-BROMO-2-PROPANOL, 70%



P.M. 155.00 g/mol

P.E. $72-75^\circ/0.2 \text{ mm}$

$\rho = 1.530 \text{ g/ml}$

CORROSIVO

CARBONATO DE POTASIO (ANHIDRO), 99%

K_2CO_3 P.M. 138.21 g/mol
 $\rho = 2.428$ g/ml

CARBONATO DE SODIO (ANHIDRO), 99.95%

$NaCO_3$ P.M. 105.99 g/mol
 $\rho = 2.532$ g/ml

CLORURO DE ACRILOILO, 98%

$H_2C=CHCOCl$ P.M. 90.51 g/mol
P.E. 72-76°C
 $\rho = 1.114$ g/ml

LIQUIDO FLAMABLE, CORROSIVO Y LACRIMOGENO
ALTAMENTE TOXICO

CLORURO DE CALCIO (ANHIDRO), 98%

$CaCl_2$ P.M. 110.99 g/mol
 $\rho = 2.150$ g/ml

CLORURO DE TIONILO, 99%

$SOCl_2$ P.M. 118.97 g/mol
P.E. 79°C
 $\rho = 1.631$ g/ml

LIQUIDO CORROSIVO Y LACRIMOGENO

DICLOROMETANO, 99%

CH_2Cl_2 P.M. 84.93 g/mol
P.E. 38.9-40°C
 $\rho = 1.325$ g/ml

N,N-DIMETILETILENDIAMINA, 88.15X



P.M. 88.15 g/mol

P.E. 104-106°C

$\rho = 0.803 \text{ g/ml}$

LIQUIDO FLAMABLE Y CORROSIVO

1,4-DIOXANO, 99.8X



P.M. 88.11 g/mol

P.E. 100-102°C

$\rho = 1.034 \text{ g/ml}$

LIQUIDO CORROSIVO Y AGENTE CANCEROGENO

ETER, 99%



P.M. 74.12 g/mol

P.E. 34.6°C

$\rho = 0.706 \text{ g/ml}$

LIQUIDO FLAMABLE E IRRITANTE

HEXANO, 99%



P.M. 86.16 g/mol

P.E. 69°C

$\rho = 0.659 \text{ g/ml}$

LIQUIDO FLAMABLE E IRRITANTE

HIDROXIDO DE SODIO, 97%



P.P. 40.00 g/mol

METANOL, 99%



P.M. 32.04 g/mol

SODIO



P.M. 22.99 g/mol

SOLIDO FLAMABLE.

SULFATO DE MAGNESIO (ANHIDRO), 99%

MgSO4

P.M. 120.37 g/mol

$\rho = 2.660$ g/ml

SULFADO DE SODIO (ANHIDRO), 99%

Na2SO4

P.M. 142.04 g/mol

TOLUENO, 99%

C6H5CH3

P.M. 92.14 g/mol

P.E. 111°C

$\rho = 0.867$ g/ml

TRIETILAMINA

(C2H5)3N

P.M. 101.19 g/mol

P.E. 88.8°C

$\rho = 0.726$ g/ml

LIQUIDO FLAMABLE Y CORROSIVO

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Morrison, R.T. y Boyd, R.N. Química orgánica. 2da edición. Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. de C.V. México (1985).
2. Solomons, T.W. Fundamentos de Química Orgánica. Editorial Limusa, México (1990).
3. Roberts, S.C. Química Orgánica *De metano a macromoléculas*. Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. México (1974).
4. Wingrove, A.S. Química Orgánica. Editorial Harla, México (1986).
5. Pine, S.H. et al... Química Orgánica. 2da. edición. Editorial McGraw-Hill. México (1982).
6. Uribe Velasco M. Los Polímeros *Síntesis y Caracterización*. Editorial Limusa. México (1980)
7. Rodríguez Ferdinand. Principios de Sistemas de Polímeros. Editorial El Manual Moderno, S.A. de C.V. México (1984)
8. Molyneux Philip. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Volume I. Sixth Printing. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
9. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. Second Edition. Great Britain (1992).
10. March Jerry. Advanced Organic Chemistry. 3a. edición. A Wiley-Interscience publication. United States of America (1985).

11. Stevens, Malcolm P. Polymer Chemistry: and Introduction 2da. edition. Oxford University Press, New York, Oxford (1990)

12. J. Otera, T. Yano, A. Kawabata, and H. Nozaki, Tetrahedron Letters.

13. Ernestina Cervera F., Rocio Pozas H. Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación. Facultad de Química, UNAM.

14. Ernestina Cervera F., Rocio Pozas H. Colección de espectros de resonancia magnética nuclear para ejercicios de interpretación. Facultad de Química, UNAM.

15. Díaz Cortes Flores Reyna Alicia. Tesis "Síntesis de nuevos derivados de etnilbenzoatos y estudio de algunas de sus propiedades". Facultad de Química; UNAM. México (1990).