

00573  
6

Lej

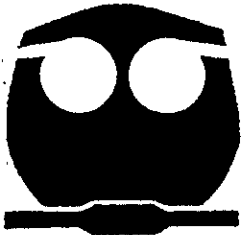


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE POLIETER AMINAS Y SU  
CORRELACION ESTRUCTURA-ACTIVIDAD COMO  
DISPERSANTES POLIMERICOS EN GASOLINA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
( Q U I M I C A O R G A N I C A )  
P R E S E N T A  
Q. MARTIN LOPEZ MARTINEZ



MEXICO, D.F.

1999

R

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

274673



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

### **Jurado Asignado**

<b>Presidente</b>	Dra. Gloria Pérez Cendejas
<b>Vocal</b>	Dr. Manuel Salmón Salazar
<b>Secretario</b>	Dr. Armando Cabrera Ortiz
<b>Primer suplente</b>	Dr. Roberto Martínez
<b>Segundo suplente</b>	M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Aditivos Para Combustibles  
de la Gerencia de Productos Químicos del  
**Instituto Mexicano del Petróleo**

**Asesor del Tema:** Dra. Elvira Santos Santos

**Asesor Técnico:** Dr. Carlos Rius Alonso

**Sustentante:** Martín López Martínez

## **DEDICATORIAS**

*Esta tesis está dedicada a mis padres, que siempre me motivaron con amor y me impulsaron con consejos, para lograr todas mis metas en la vida. A la memoria de mi padre. A mi madre porque aún continúa motivándome y dándome lo mejor de su vida.*

**LUIS LÓPEZ CASTELLANOS**

**MARÍA DEL REFUGIO MARTÍNEZ HILARIO**

*A mis hermanos por todo lo que hemos compartido.*

*A **O l i v i a** por la enorme importancia que tiene en mi vida.*

*A todos mis amigos sin excepción alguna.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Elvira Santos Santos por la dedicación que puso al asesorar este trabajo de tesis.

Al Dr. Carlos Rius Alonso por su valiosa colaboración en la supervisión técnica de este trabajo.

A las siguientes personas por sus sugerencias y comentarios al presente trabajo:

Dra. Gloria Pérez Cendejas, Dr. Manuel Salmón Salazar, Dr. Armando Cabrera Ortiz, Dr. Roberto Martínez y M. en C. José Manuel Méndez Stivalet.

A la Q. Olga Pie Contijoch y al Ing. Arquímedes Estrada Martínez, por su confianza y las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo, en la división de desarrollo de productos químicos del I.M.P.

A la Q. Maricela Gutiérrez Franco y a la Q.F.B. Graciela Chávez por la elaboración de los espectros de I.R.

A la Q. Margarita Portilla por la realización de los análisis termogravimétricos.

A la U.N.A.M. especialmente a la Facultad de Química.

Esta Tesis se realizó gracias al apoyo económico del Instituto Mexicano del Petróleo.

## ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>i</b>
<b>2.</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1.	Formación de depósitos de sustancias orgánicas	3
2.2.	Dispersantes poliméricos y su uso	8
2.3.	Polimerización de óxidos de alquileno	12
2.3.1.	Catálisis ácida	12
2.3.2.	Catálisis básica	13
2.3.3.	Catálisis por coordinación	14
2.4.	Polimerización de óxido de etileno	16
2.5.	Polimerización de óxido de propileno	17
2.6.	Síntesis de polieter aminas	21
2.7.	Parte teórica	24
<b>3.</b>	<b>Objetivos</b>	<b>28</b>
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>29</b>
4.1.	Caracterización de las materias primas	30
4.2.	Síntesis de los bromuros de poli(óxido de propileno)	37
4.3.	Obtención de las poli(óxido de propileno) aminas	42
4.4.	Estabilidad térmica	49
4.5.	Evaluación de las poli(óxido de propileno) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina	50
4.5.1.	Resultados de las poli(óxido de propileno) aminas a nivel laboratorio (ISD)	50
4.5.2.	Resultados de las poli(óxido de propileno) aminas en pruebas de motor de banco (motor monocilíndrico)	52
4.5.2.1.	Correlación de los resultados de reducción de depósitos con el número de nitrógenos de los dispersantes poliméricos	53
4.5.2.2.	Correlación de los resultados de reducción de depósitos con la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos	55
4.6.	Resultados teóricos y correlación estructura-actividad de las poli(óxido de propileno) aminas como dispersantes poliméricos en gasolina	59
4.7.	Concentración micelar crítica de los dispersantes poliméricos	68
<b>5.</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>70</b>
5.1.	Síntesis de los bromuros de poli(óxido de propileno)	71
5.2.	Síntesis de las poli(óxido de propileno) aminas	73
5.3.	Método de laboratorio (ISD), para la evaluación de las poli(óxido de propileno) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina	78
5.4.	Método de banco (motor monocilíndrico), para la evaluación de las poli(óxido de propileno) aminas, como dispersante poliméricos en gasolina	79
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>80</b>
<b>7.</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>81</b>
<b>8.</b>	<b>Anexo. Espectroscopía</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

En los años recientes ha surgido un fortalecimiento en las regulaciones gubernamentales, dirigido hacia la conservación del entorno ambiental<sup>1</sup>. Las Leyes y Regulaciones Internacionales relacionadas a las emisiones, especificaciones y consumo de combustible de los automotores, han incrementado el énfasis sobre la calidad del combustible.

En los últimos años la susceptibilidad de las gasolinas a formar depósitos de sustancias orgánicas de alto peso molecular, en los sistemas de admisión e inducción de los automotores, ha sido motivo de gran atención, tanto para los fabricantes de automotores, como para las autoridades ambientales, debido a que conforme la tecnología automotriz se vuelve más sofisticada, el problema de los depósitos se torna más crítico<sup>2</sup>.

Como consecuencia de lo anterior se han dado grandes cambios en la formulación de la gasolina y en la Industria Automotriz. Por una parte la aditivación (dosificación de aditivos) de las gasolinas, juega un papel cada vez más importante y por otra parte los fabricantes de vehículos se han orientado en el sentido de diseñar automotores de mayor eficiencia en el consumo de combustible y de menor emisión de contaminantes, mediante la implementación de dispositivos tales como el sistema de inyección electrónica de combustible, los sensores de oxígeno y el convertidor catalítico, que si bien cumplen con estos objetivos, determinan condiciones más críticas en la operación del motor.

La formación de depósitos orgánicos, en las diversas partes del motor de combustión interna, se realiza en los periodos en los que el vehículo detiene su marcha y una cierta cantidad de gasolina no quemada queda en el carburador, inyectores o sobre las válvulas de admisión. La naturaleza y formación de estos depósitos varía considerablemente dependiendo del régimen de temperaturas en las superficies metálicas de los sistemas de admisión e inducción de combustible, y de los procesos que ocurren sobre las mismas<sup>3</sup>.

La formación de depósitos en el sistema de admisión de combustible, altera la relación aire/combustible causando problemas de manejabilidad, aumento en el consumo de combustible e incremento en las emisiones de gases contaminantes.

En el sistema de inducción los depósitos causan la pérdida de potencia por restricción del flujo de aire al acelerador, así como el incremento en las emisiones de gases contaminantes (NO<sub>x</sub>, HC)<sup>4</sup>.

Los depósitos pueden desprenderse de los sistemas de inducción de combustible y entrar a la cámara de combustión, con lo cual se restringe la capacidad volumétrica de la misma, y se incrementa el requerimiento de octano en el combustible de los automotores. Bajo estas condiciones se presenta la detonación, baja potencia e incremento en las emisiones de escape del automotor<sup>2,4,19</sup>.

Para dar solución a esta problemática, se han utilizado aditivos detergentes que inhiben la formación de estos depósitos y realizan la remoción de los mismos; los primeros aditivos estuvieron compuestos por detergentes de bajo peso molecular, conteniendo un grupo funcional amina o amida. La tecnología de los aditivos desarrollada para controlar los depósitos del carburador, fue perfeccionada para el control de depósitos en los puertos de los inyectores de combustible. Posteriormente fueron introducidos dispersantes poliméricos de un mayor peso molecular, que mantienen limpios tanto el sistema de admisión como el sistema de inducción de combustible de los automotores; sin embargo, la forma en que actúan no es muy clara.

En base a esto, se creó un proyecto cuyo objetivo principal consistió en la síntesis y evaluación experimental de una serie de polieter aminas, así como un estudio de correlación entre la estructura molecular de estos compuestos orgánicos y su actividad inhibitoria de depósitos, en gasolina.

La correlación entre la estructura molecular de los dispersantes poliméricos y su actividad como inhibidores de depósitos, mediante el uso de métodos de cálculo de química cuántica, no ha sido aún estudiado, por lo cual resulta un tema de gran interés tanto para aspectos básicos como para aplicaciones prácticas.

El cálculo de las propiedades moleculares de los dispersantes poliméricos (polieter aminas), se efectuó utilizando el método semiempírico AM1<sup>46,47</sup> de Química Cuántica.

Tomando como base la teoría de perturbación<sup>40-44</sup>, se encontraron correlaciones entre la actividad inhibitoria y las energías de los orbitales moleculares frontera, así también como con el área superficial total, la distribución de la densidad de carga y el potencial de ionización de las polieter aminas.

Esto nos permitió establecer un mecanismo de acción de los dispersantes poliméricos, basado en resultados experimentales y de modelación molecular.



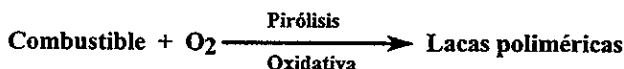
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Formación de depósitos de sustancias orgánicas

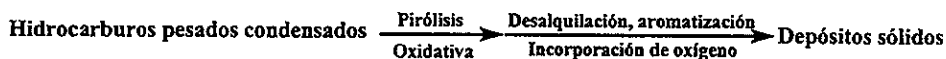
Las olefinas en general y las diolefinas en particular, son componentes de la gasolina con una baja estabilidad que a altas temperaturas (100-400 °C), a las que se trabaja en los sistemas de admisión e inducción en un automotor, y por la presencia de aire, sufren la oxidación deseada y además se promueve la formación de radicales libres (generados de los peróxidos orgánicos e hidroperóxidos)<sup>5</sup> que se polimerizan y dan origen a los depósitos de compuestos de alto peso molecular.

#### Esquema No. 1

##### Formación de Depósitos Fase Líquida



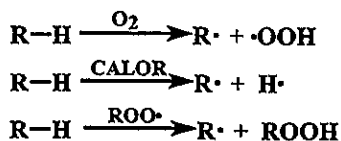
##### Fase Vapor



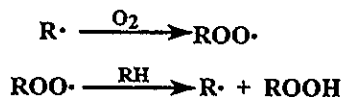
#### Esquema No. 2

Mecanismo de formación de depósitos, iniciado por peróxidos orgánicos.

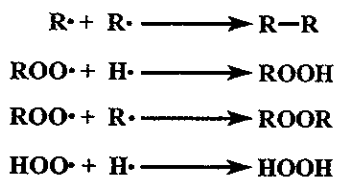
##### Iniciación



##### Propagación



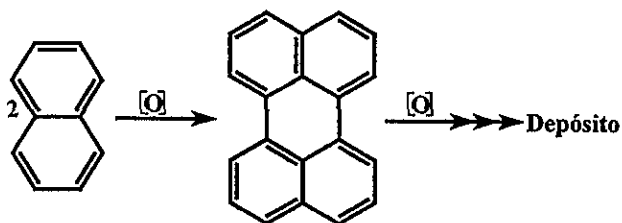
## Terminación



Para el caso de los componentes de alto punto de ebullición de la gasolina, los aromáticos policíclicos son los precursores potenciales de la formación de depósitos. En el **Esquema No. 3**, se muestra un mecanismo teórico de la formación de depósitos a través de la oxidación y cristalización de los compuestos orgánicos componentes de la gasolina, esta reacción ocurre en un intervalo de temperatura de 100-400°C.

### Esquema No. 3

Mecanismo teórico de la formación de depósitos



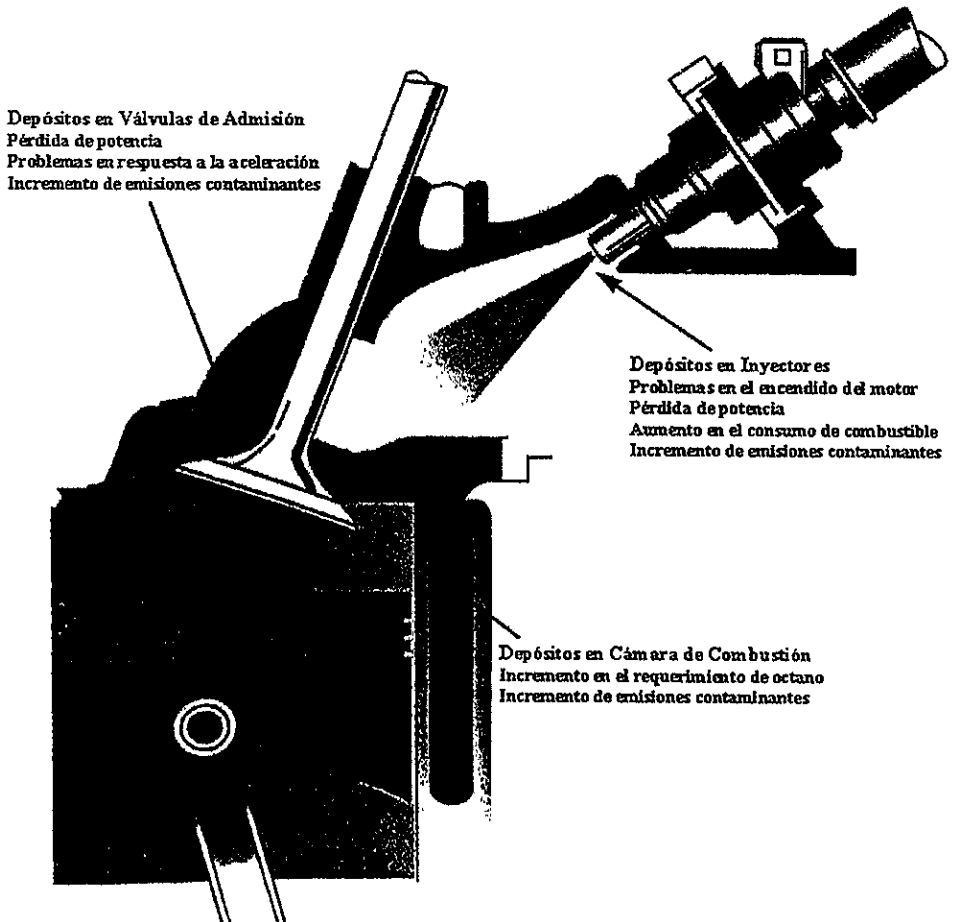
Estos componentes que no se descomponen fácilmente por rompimiento del enlace C-C, tienden a carbonizarse lentamente por rompimiento del enlace C-H, dando como resultado depósitos de carbono de alto peso molecular<sup>6</sup>.

Los componentes de la gasolina presentan la siguiente reactividad en la formación de depósitos: parafinas ramificadas < n-parafinas < ciclo-parafinas < monoolefinas < aromáticos y poliaromáticos < diolefinas.

Los depósitos de carbono tienden a formarse en las regiones críticas en un automotor durante su tiempo de vida, **Figura No. 1**, estas regiones críticas son, el sistema de admisión (inyectores de combustible); el sistema de inducción (colectores, puertos de admisión y válvulas de admisión), y la cámara de combustión (tapa del pistón y el área de la cabeza del cilindro).

**Figura No. 1<sup>o</sup>**

**Depósitos de Sustancias Orgánicas en los Sistemas de Admisión e Inducción de un Automotor**



Los inyectores de combustible son particularmente susceptibles a la formación de depósitos<sup>7</sup>. Los depósitos formados en los puertos de los inyectores de combustible, en un intervalo de temperatura de 60-80 °C, obstruyen el paso de combustible; es decir, restringen el rociado (espreado) de combustible, con lo cual se alteran las señales de oxígeno, cuya función es la de regular el exacto suministro de aire para la mezcla aire/combustible, modificándola con respecto a las condiciones de operación del diseño del automotor; asimismo dificultan el encendido de éste, causan pérdida de potencia, disminuyen el desempeño del motor, aumentan el consumo de combustible e incrementan las emisiones de gases contaminantes.

Un sobreabastecimiento de combustible o mezclas aire/combustible ricas en combustible, incrementarían las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono. Mezclas aire/combustible con una mayor proporción de aire, incrementarían las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)<sup>8</sup>.

Los depósitos en las válvulas de admisión de los automotores, formados en un intervalo de temperatura de 200-300 °C, también han sido foco de atención, ya que éstos además de causar problemas en la respuesta a la aceleración, incrementan el consumo de combustible y de las emisiones contaminantes<sup>9</sup>. Depósitos sobre la superficie de la válvula pueden causar que se atasque el vástago, interfiriendo así con el cerrado de la válvula, lo cual ocasiona un andar áspero o rugoso, los depósitos pueden desprenderse y alojarse entre la válvula y el asiento de la misma causando pérdida de compresión, baja eficiencia de combustión y en casos extremos el quemado de la válvula<sup>1</sup>.

Se han observado dos diferentes tipos de depósitos en las válvulas de admisión, uno pesado, carbonáceo y generalmente aceitoso, y otro suave y fino formando una capa uniforme parecida en textura a una esponja<sup>10</sup>.

El primer tipo de depósitos de consistencia aceitosa-pegajosa (laca), provoca adherencia o atascamiento de las válvulas y en consecuencia dificultad en el arranque del automotor. En el peor de los casos el pistón puede golpear la válvula de admisión abierta o atascada originando que esta se doble, lo cual ocasiona mayores fallas en el motor<sup>1</sup>.

Los depósitos de consistencia porosa, actúan como esponjas que absorben el combustible durante el calentamiento del motor, esto dirige a un incremento de aire de la mezcla aire/combustible, lo que da como resultado un aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub>.

El combustible absorbido por los depósitos sobre las válvulas de admisión, es vaporizado durante la desaceleración o en condiciones suaves de operación, dando como resultado una mezcla aire/combustible rica en combustible, el efecto resultante es un incremento de las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono<sup>8</sup>.

Los depósitos sobre las válvulas de admisión del automotor, cuando alcanzan suficiente peso restringen el flujo de la mezcla gaseosa hacia la cámara de combustión<sup>11</sup>.

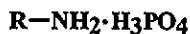
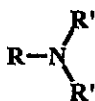
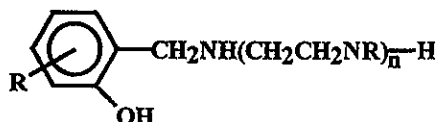
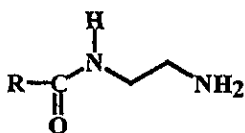
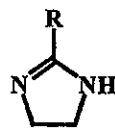
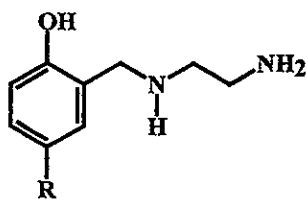
Asimismo la excesiva acumulación de depósitos en el sistema de inducción de combustible, origina el desprendimiento de estos hacia la cámara de combustión, con lo cual se restringe la capacidad volumétrica de la misma y se incrementa el requerimiento de octano del combustible del automotor, en estas condiciones se presenta detonación, baja potencia e incremento en las emisiones contaminantes del automotor.

Los depósitos en la cámara de combustión se forman en un intervalo de temperatura de 250-600 °C, estos actúan como aislantes térmicos que impiden una transferencia eficiente de calor de la cámara de combustión, la temperatura resultante incrementada en el gas antes de quemarse favorece los riesgos para la autoignición y en consecuencia para la detonación<sup>12</sup>.

## 2.2. Dispersantes poliméricos y su uso

Para dar solución al problema de los depósitos, se han usado detergentes que mezclados con la gasolina inhiben la formación de depósitos.

Los detergentes fueron introducidos en los 50s, resultando efectivos para controlar la formación de depósitos en el carburador. Estos detergentes son compuestos orgánicos que tienen una parte no polar para asegurar la solubilidad en la gasolina y una parte polar para promover la actividad en la superficie. Entre estos<sup>13</sup> se encuentran las aminas fenólicas (1), las imidazolininas (2), las amino amidas (3), las bases de Mannich (4), las aminas grasas (5) y los fosfatos de aminas (6).



(6)

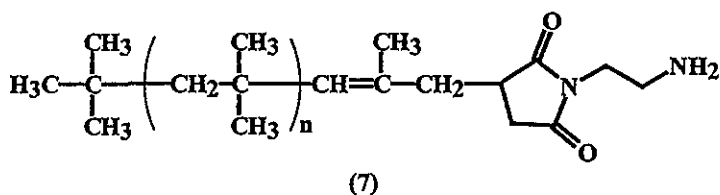
Desafortunadamente estos compuestos orgánicos eran de un peso molecular relativamente bajo, por lo cual presentaban una baja estabilidad térmica, dando como resultado la descomposición de los mismos a las temperaturas de los nuevos automotores, incrementando los niveles de los depósitos de carbono<sup>14</sup> en los inyectores de combustible, cuando estos sustituyeron al carburador<sup>1</sup>.

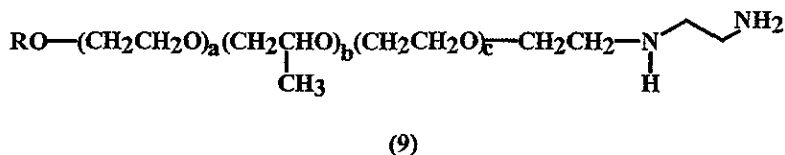
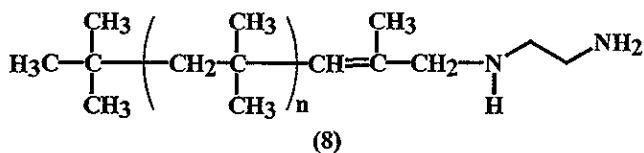
Para resolver este problema se incrementó el nivel del detergente para carburador en la gasolina, esto dio como resultado la limpieza de los inyectores obstruidos<sup>20</sup>, pero originó un nuevo problema, ya que las altas dosificaciones a las que fueron aplicados, incrementaron los depósitos del sistema de inducción debido a que estos detergentes se descomponían a las altas temperaturas (400°C, con estados fijos entre 200-300°C) de trabajo de este sistema<sup>14</sup>.

Lo anterior originó que surgieran productos de más alto peso molecular, con una mayor estabilidad térmica, que potenciaba su actividad en las regiones de mayor calor de los sistemas de admisión e inducción del automotor<sup>1</sup>.

Estos nuevos productos orgánicos, dispersantes poliméricos introducidos en los 70s, inhiben la formación de depósitos de sustancias orgánicas y realizan la remoción de los mismos en los automotores de combustión.

Las principales clases de los polímeros dispersantes utilizados, comprenden a las poliisobutilen succinimidias (7)<sup>15</sup>, a las poliisobutilen aminas (8)<sup>16</sup> y a las polieter aminas (9)<sup>11,22-27</sup>.





Los dos primeros dispersantes poliméricos, requieren de un fluido acarreador para proporcionar la función de inhibición de depósitos. Esto es debido a que en las regiones calientes del motor, tal como las válvulas de admisión, la temperatura puede alcanzar hasta 400°C, con estados fijos de temperatura entre 200-300°C. A esta temperatura la gasolina se encuentra en la fase vapor y los dispersantes poliméricos necesitan un medio líquido en el cual funcionar efectivamente, este medio es proporcionado por el fluido acarreador, ya que este permanece en estado líquido y es térmicamente estable a las temperaturas de operación de las válvulas de admisión.

Otra función del fluido acarreador es la de reducir la viscosidad del dispersante polimérico, aumentando la fluidez de este en el sistema de inducción. Asimismo contribuye a la limpieza de los sistemas de admisión e inducción del automotor.

Los fluidos acarreadores pueden escogerse de una amplia gama de materiales, incluyendo aceites minerales, polialquilenos, polieteres, etc., siendo los polieteres los más ampliamente utilizados<sup>14,17</sup>.

Con respecto a las polieter aminas, estos dispersantes poliméricos **“no requieren de un fluido acarreador”** para realizar la función de inhibición de depósitos<sup>18</sup>.

Los dispersantes poliméricos deben inhibir la formación de depósitos, así como eliminar o remover los depósitos ya formados<sup>14,19</sup>; esto es, deben limpiar y mantener limpios los sistemas de admisión (puertos de los inyectores de combustible), e inducción (colectores, válvulas de admisión), y no deben contribuir a la formación de depósitos en la cámara de combustión.



El patrón de remoción de los depósitos, por los dispersantes poliméricos, se inicia en los puertos de los inyectores de combustible, pasando a la válvula de admisión, avanzando hacia la cámara de combustión, a la bujía y finalmente pasa la bujía y atraviesa la válvula de escape<sup>17</sup>.

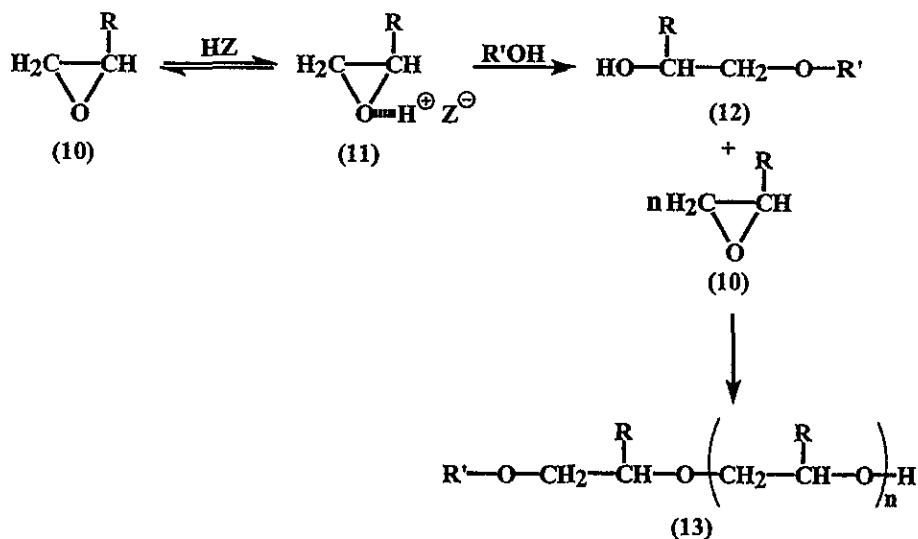
El control efectivo de los depósitos en los sistemas de admisión e inducción de los automotores, dará como resultado una mayor eficiencia, con una alta potencia del automotor, una mejoría en la economía del combustible, se evitarán problemas de manejabilidad (problemas en el encendido, en la aceleración, de detonación, etc.), se reducirá la necesidad de afinaciones periódicas y se aumentará el tiempo de vida del motor. Y muy importante se mejorará la calidad del aire mediante un control efectivo de las emisiones contaminantes de HC, CO, NO<sub>x</sub><sup>21</sup>.

### 2.3. Polimerización de óxidos de alquileo

Hay tres tipos principales de reacciones de apertura de anillos<sup>28</sup> para la polimerización de óxidos de etileno y propileno: catálisis ácida, básica y coordinada.

**2.3.1. Catálisis ácida o catiónica**, con un ácido HZ, **Esquema No. 4**, involucra la adición de un compuesto con un átomo de hidrógeno lábil tal como un alcohol o un glicol R'OH; así como fenoles, amoníaco, aminas, amidas, ácidos, etc., al anillo del 1,2-epóxido (10). En la etapa de iniciación se forma un complejo oxonio (11), que da lugar a la apertura del anillo por rompimiento del enlace C-O, originando una especie reactiva (un alcohol éter 12) requerida para la propagación. En la etapa de propagación, se adicionan n moléculas de 1,2-epóxido (10) para dar un polímero con la fórmula R'OCH<sub>2</sub>CHRO(CH<sub>2</sub>CHRO)<sub>n</sub>-H (13).

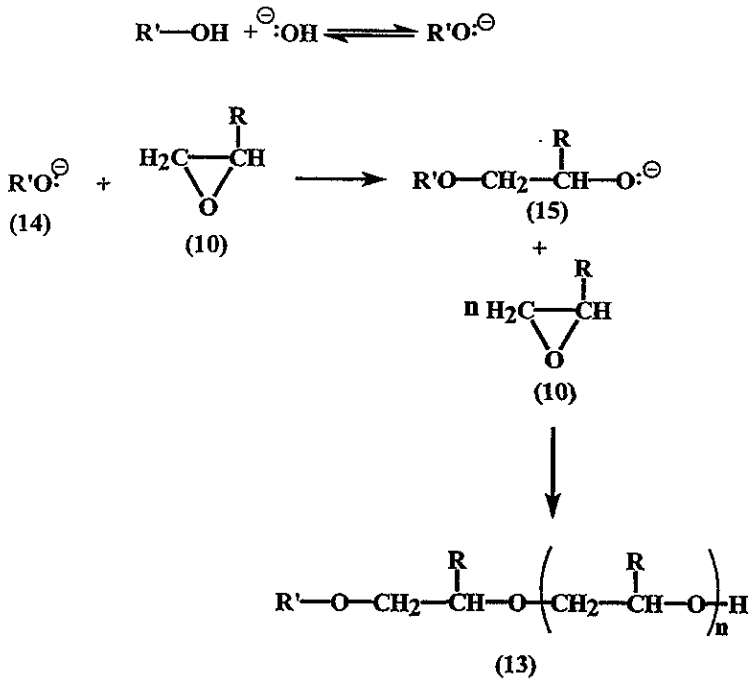
Esquema No. 4



Como iniciadores de la reacción<sup>29</sup> se utilizan comunmente los ácidos de Brønsted, ácidos sulfúrico y perclórico, y también ácidos de Lewis tales como AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>.

2.3.2. Catálisis básica o aniónica<sup>30,31</sup>

Esquema No. 5



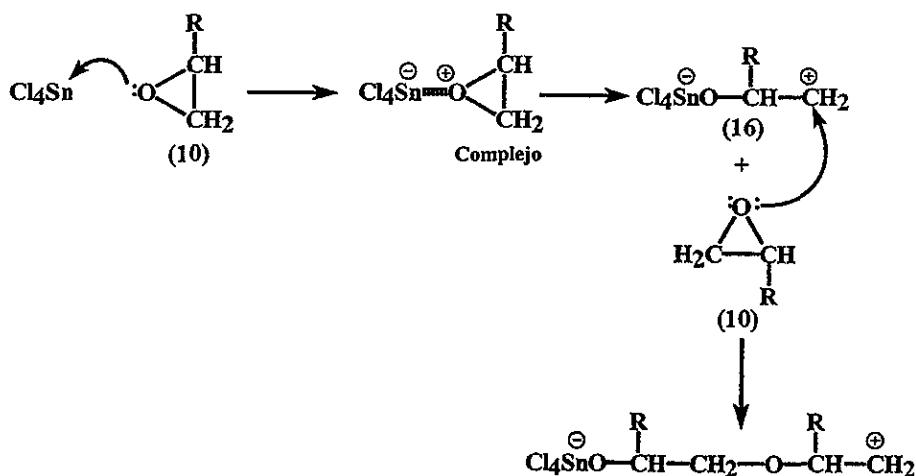
La iniciadores aniónicos son normalmente alcóxidos metálicos (14), tales como metóxido o etóxido de sodio y potasio. La etapa inicial se presenta con la apertura del anillo del epóxido (10), para dar lugar a una especie reactiva (15), que en la etapa de propagación se adicionan n moléculas del epóxido (10) en forma sucesiva. La terminación se presenta por la adición de agua al medio de reacción.

Asimismo puede ocurrir por una abstracción de hidrógeno del esqueleto del polímero, lo cual da como resultado una insaturación terminal y la formación de un nuevo sitio de iniciación, o por transposición de las especies activas.

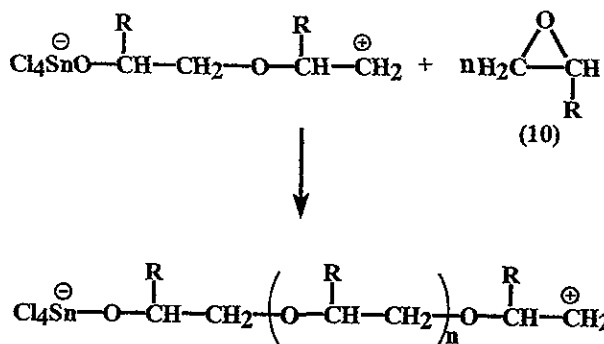
2.3.3. Polimerización coordinada<sup>29</sup>, Esquema No. 6, involucra el uso de complejos de metales, tales como Al, Sn, Fe, Mg, etc., con ligandos L (OH, OR, Cl, Br) que se coordinan con el átomo de oxígeno del epóxido (10). La formación del complejo promueve la apertura del anillo del epóxido para dar una especie reactiva (16), capaz de sufrir la adición sucesiva de n moléculas de epóxido, dando como resultado la formación del polímero correspondiente (17). La terminación puede ocurrir por la adición de agua que libera al polímero y al catalizador.

Esquema No. 6  
Utilizando SnCl<sub>4</sub>

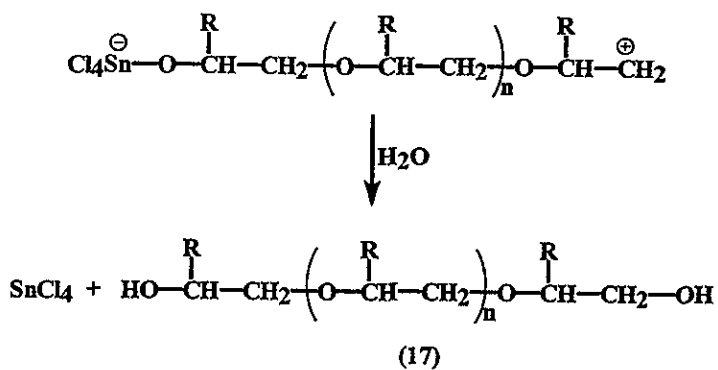
Iniciación



Propagación



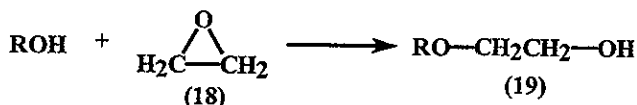
Terminación



## 2.4. Polimerización de óxido de etileno<sup>30</sup>

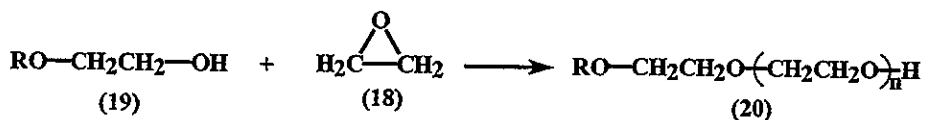
La reacción del óxido de etileno (18) con un alcohol como nucleófilo, genera un éter y el grupo hidroxietilo en la cadena polimérica.

Esquema No. 7



El producto de esta reacción (19) puede reaccionar con óxido de etileno (18), este proceso se repite n veces, dando como resultado el correspondiente poli(óxido de etileno) (20).

Esquema No. 8



Los polímeros de óxido de etileno de bajo peso molecular<sup>29</sup>, se forman por reacción del óxido de etileno con agua o alcoholes, bajo las condiciones adecuadas. La reacción puede involucrar catálisis aniónica o catiónica. El peso molecular promedio<sup>29</sup> puede variar de 200 a 14000; en cambio los polímeros con muy altos pesos moleculares promedio, 90,000 a  $4 \times 10^6$ , son formados por procesos de polimerización aniónica coordinada, donde el óxido de etileno se coordina con el átomo metálico del catalizador para después ser atacado por un anión. Los catalizadores capaces de polimerizar al óxido de etileno a polímeros de alto peso molecular<sup>30</sup> incluyen a los siguientes compuestos metálicos: óxidos y carbonatos de metales alcalinoterreos; organometálicos de zinc y aluminio; alcóxidos de aluminio, zinc, magnesio y calcio; así como mezclas de estos materiales. El peso molecular del polímero estará controlado por el sistema catalítico y por las condiciones de polimerización.

## 2.5. Polimerización de óxido de propileno<sup>31</sup>

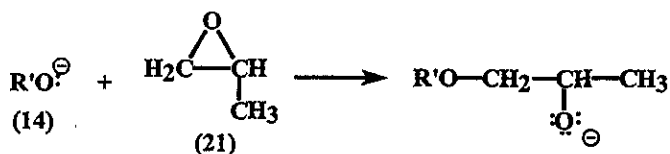
La polimerización de óxido de propileno a través de los mecanismos, aniónico, catiónico y de coordinación, ha sido ampliamente estudiada<sup>30</sup>. La catálisis ácida o catiónica no presenta gran importancia en la producción de polímeros; sin embargo, se ha utilizado ampliamente en la isomerización de oligómeros de bajo peso molecular (trímeros y tetrámeros).

Para la polimerización del óxido de propileno vía un mecanismo por coordinación, se han reportado una gran variedad de catalizadores<sup>29,30</sup>, entre ellos están los organometálicos de aluminio y zinc que han sido modificados con alcoholes, cetonas, fenoles y otros. Estas polimerizaciones son caracterizadas por el control del peso molecular promedio, así como por la obtención de un alto grado de estereoregularidad en el polímero.

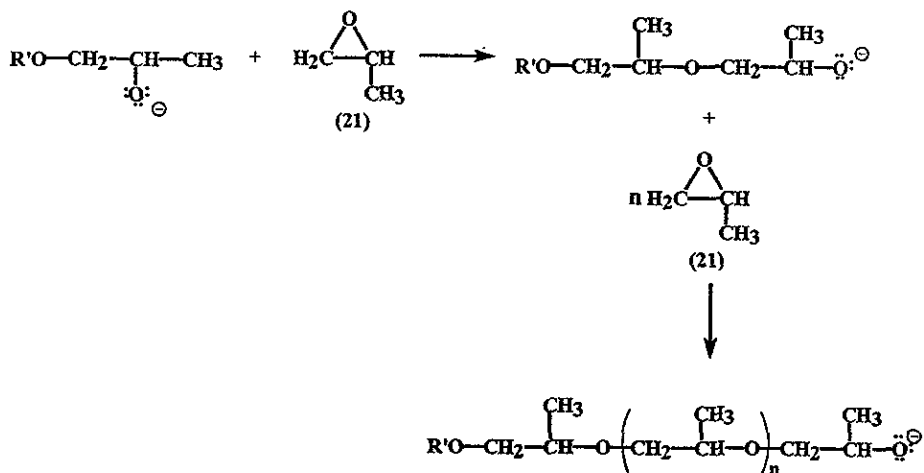
El mecanismo generalmente aceptado de la polimerización del óxido de propileno en el proceso comercial<sup>31</sup> bajo condiciones cáusticas, es el siguiente.

Esquema No. 9

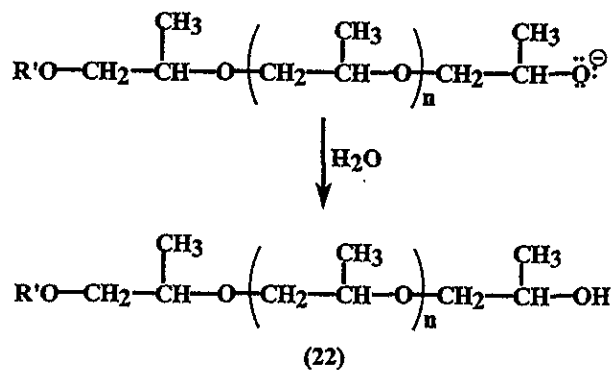
Iniciación



Propagación

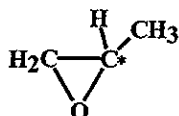


Terminación

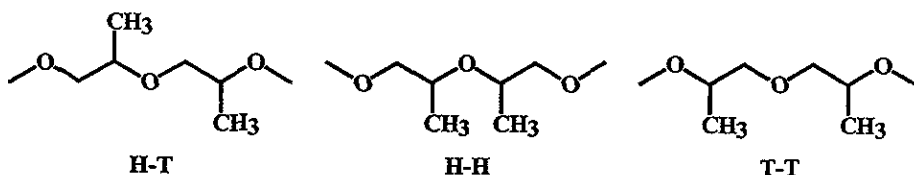




El óxido de propileno, tiene un átomo de carbono asimétrico<sup>28</sup> (C\*).



Por lo cual cuando el anillo se abre, este centro asimétrico se incorpora en la cadena del polímero, de esta forma tres regiosecuencias estructurales son posibles: cabeza a cola (**H-T**) por el rompimiento del enlace C-O entre el grupo metileno y el oxígeno, cabeza a cabeza (**H-H**) por el rompimiento del enlace C-O entre el grupo metino y el oxígeno, y cola a cola (**T-T**) por el rompimiento del enlace C-O entre el grupo metileno y el oxígeno.



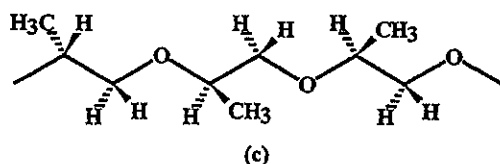
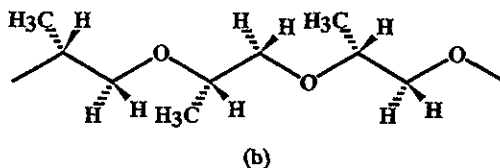
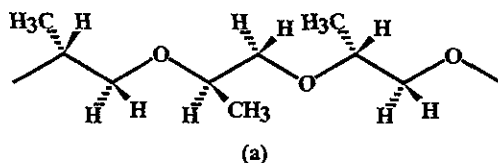
La polimerización del óxido de propileno por catálisis aniónica y de coordinación, da como resultado la secuencia H-T en un 95-98%, debido a que el ataque  $S_N2$  es en el átomo de carbono menos sustituido; esto es, en el carbono metilénico.

La tacticidad<sup>29,30</sup> describe polímeros estereoregulares e indica el orden de la serie de unidades configuracionales repetidas en la cadena principal del polímero. El poli(óxido de propileno) obtenido de una polimerización aniónica, siempre resulta en un polímero atáctico, el cual es un polímero regular (H-T), las moléculas de los mismos tienen igual número de posibles unidades configuracionales base, en una distribución secuencial al azar. Por otro lado catalizadores de coordinación producen un polímero isotáctico estereoregular (H-T), el cual puede ser descrito en términos de una sola especie de unidad configuracional, teniendo átomos quirales o proquirales en la cadena principal, en una sola unidad secuencial.

Una triada<sup>29,30</sup> (secuencia de tres unidades de monómero) es necesaria para mostrar esta conducta. El poli(óxido de propileno) tendrá un exceso enantiomérico, únicamente si se utiliza un óxido de propileno ópticamente activo como materia prima<sup>30,35</sup>.

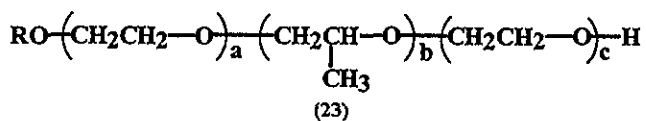
El Esquema No. 10, muestra una secuencia de triadas para un poli(óxido de propileno) regioregular (H-T), donde (a) muestra una estereoquímica isotáctica (RRR o SSS), (b) una estereoquímica sindiotáctica (RSR o SRS) y (c) una estereoquímica heterotáctica (RRS o SSR o SRR o RSS)<sup>34</sup>.

Esquema No. 10



El óxido de propileno puede ser copolimerizado<sup>29</sup> con otros óxidos de alqueno tales como óxido de etileno o tetrahidrofurano.

Copolímero de los óxidos de etileno y propileno.

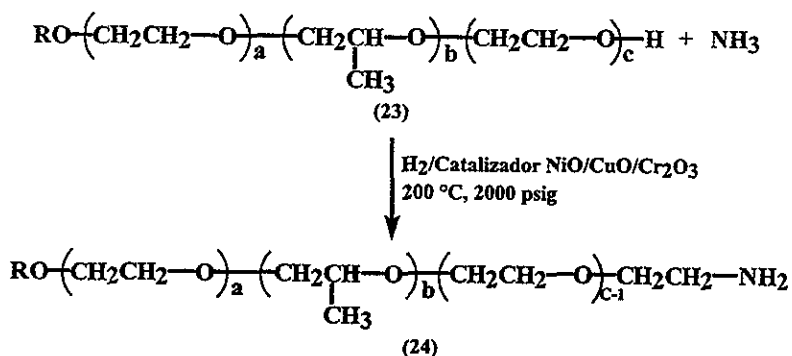


## 2.6. Síntesis de polieter aminas

Uno de los métodos<sup>22-25</sup> descritos en la literatura para obtener las poli(óxido de alquilen) aminas, es una aminación catalítica reductiva.

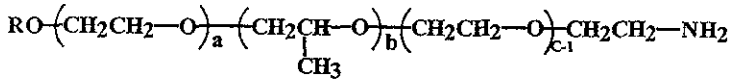
Esta síntesis, **Esquema No. 11**, utiliza como materia prima los poli(óxido de alquilen) (23), los cuales en presencia de amoníaco, hidrógeno y un sistema catalítico del tipo deshidrogenación-hidrogenación, NiO/CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de 200 a 240 °C y una presión de 1500 a 3000 psig, da como resultado la poli(óxido de alquilen) amina (24).

**Esquema No. 11**



Para incrementar la cadena hidrocarbonada de la amina, **Esquema No. 12**, se hace reaccionar la poli(óxido de alquilen) amina (24) con acrilonitrilo (25), a 35 °C en solución metanólica, originando el derivado poli(óxido de alquilen)-N-2-cianoetilo (26), el cual por una reducción con un sistema catalítico CoO/CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 120 °C y una presión de 1420 psig, da como resultado la correspondiente poli(óxido de alquilen)-N-3-aminopropilamina (27).

Esquema No. 12

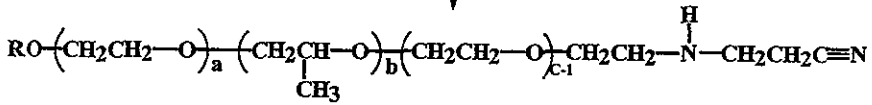


(24)

+



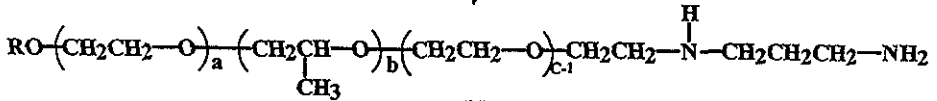
(25)



(26)



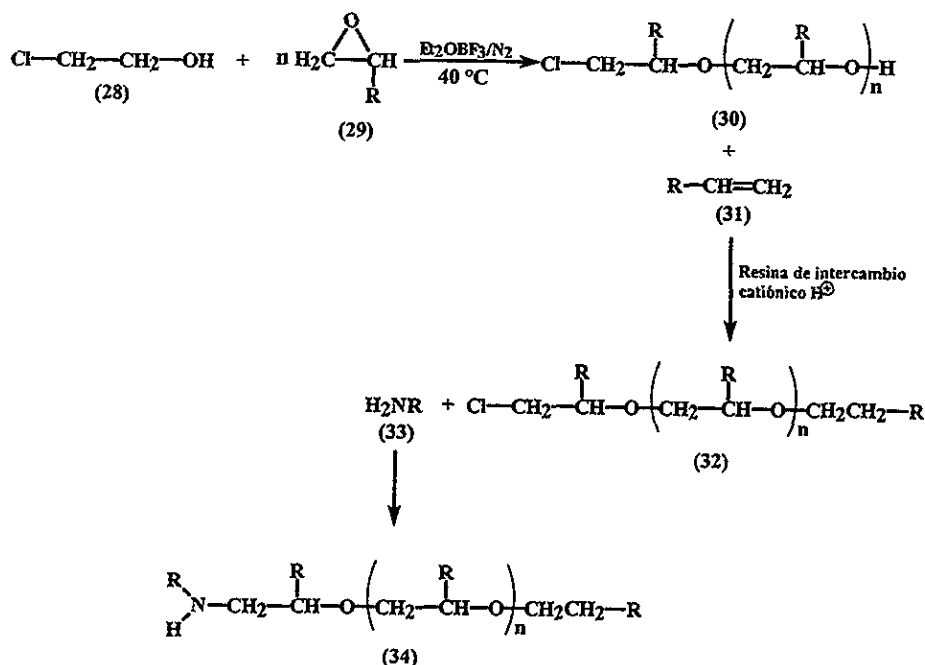
$\text{H}_2/\text{Catalizador CoO/CuO/Cr}_2\text{O}_3$   
120 °C, 1420 psig



(27)

Otro de los métodos<sup>11,26,27</sup> principales descritos para la síntesis de las polieter aminas, **Esquema No. 13**, utiliza como materia prima etilén clorohidrina (**28**), la cual reacciona bajo condiciones de polimerización con óxidos de alquileo (**29**), tales como óxido de etileno o propileno. En la reacción de polimerización puede ser usado un solo tipo de óxido de alquileo o bien formar copolímeros de los mismos. El resultante cloro-etilen-poli(óxido de alquileo) (**30**), se hace a reaccionar con un alquileo (**31**), utilizando una resina de intercambio catiónico ( $H^+$ ), para dar el cloro-alquil-etilen-poli(óxido de alquileo) correspondiente (**32**), el cual por reacción con una amina (**33**), da como producto final la polieter amina (**34**).

**Esquema No. 13**



## 2.7. Parte Teórica

La química computacional<sup>36</sup> es una disciplina reciente. Su arribo y popularidad se han incrementado paralelamente con el poder computacional. Como con otras disciplinas en química, la química computacional usa herramientas para entender las reacciones y procesos químicos.

Los retos para la química computacional son caracterizar y predecir estructuras y estabildades de sistemas químicos, para estimar las diferencias de energía entre diferentes estados, y de esta forma explicar las rutas y mecanismos de reacción a nivel molecular.

Con el incremento en el énfasis sobre productos químicos específicos para la industria química, los procesos químicos industriales se enfrentan con la necesidad de aumentar el control preciso de las propiedades de los productos finales, así como la creación y el diseño de nuevos productos para satisfacer estas necesidades específicas. En paralelo con estas necesidades, la química computacional ha proporcionado un medio para entender y predecir interacciones a nivel molecular en un sistema químico dado y de esta forma comprender como las características moleculares influyen en la conducta macroscópica de estos sistemas. En la década precedente los avances teóricos junto con la revolución en tecnología computacional, han hecho posible que los métodos de química computacional sean usados exitosamente para tratar cuestiones de importancia práctica.

Hay dos formas para llevar a cabo los cálculos computacionales: (a) Mecánica Molecular y (b) Mecánica Cuántica: métodos semiempíricos<sup>37,38</sup> y *ab initio*.

**Mecánica Molecular**<sup>39</sup>. Es una aproximación matemática para tratar de reproducir estructuras, energías y otros parámetros moleculares. Usa las ecuaciones de mecánica clásica para describir las superficies de energía potencial y las propiedades físicas de las moléculas

La energía absoluta de una molécula en mecánica molecular no tiene significado físico intrínseco, los valores de la energía total son útiles únicamente para realizar comparaciones entre moléculas. La mecánica molecular no trata electrones explícitamente. No puede describir la formación ni el rompimiento de enlaces, o sistemas en los cuales la deslocalización electrónica o interacciones de orbitales moleculares, suelen tener un papel importante en la determinación de la geometría o propiedades del sistema.

**Química Cuántica.** Métodos ab initio y semiempíricos. Utiliza la teoría estructural electrónica para átomos y moléculas. Usa principios físicos no empíricos para describir las moléculas y optimizar su geometría.

La química cuántica estudia el movimiento de las micropartículas (atómicas y subatómicas), estos movimientos pueden ser utilizados en el cálculo de propiedades fisicoquímicas de átomos y/o moléculas, sus estructuras y conformaciones así como sus espectros vibracionales.

Para los químicos es importante el cálculo de la energía de un sistema (molécula y/o átomo) y para lograrlo utiliza la química cuántica, aplicando la ecuación de Schrödinger, que en su notación más sencilla es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Siendo H el operador Hamiltoniano, que es un operador de energía cinética (K) y de energía potencial (V),  $\Psi$  es la función de onda del sistema y E es la energía asociada al sistema conocida también como la energía esperada asociada al Hamiltoniano.

La expresión analítica de la función de onda es obtenida de resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema determinado.

Una de las principales aproximaciones a la función de onda es la combinación lineal de orbitales atómicos para producir el orbital molecular (CLOA-OM).

Existen muchas funciones que pueden representar a los orbitales atómicos, por ejemplo las funciones hidrogenoides y las funciones tipo Slater.

**Métodos Semiempíricos**<sup>37,38</sup>. Usan parámetros asociados con números atómicos específicos (átomos). Estos cálculos son semiempíricos debido a su no tan rigurosa formulación de mecánica cuántica, combinada con el uso de parámetros empíricos obtenidos de datos experimentales.

Los métodos semiempíricos tratan explícitamente los electrones de valencia, son métodos de parametrización de orbitales moleculares. Proporcionan soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger, a la función de onda del estado basal y a ciertos estados excitados de baja energía.

Los métodos semiempíricos difieren en como estos se aproximan a la ecuación de Schrödinger y como computan la energía potencial.

**Método Extended Hückel**<sup>37</sup>. Elimina interacciones electrón-electrón, no considera explícitamente los efectos de las repulsiones electrón-electrón, pero incorpora repulsiones de un solo potencial electrónico. Esto simplifica la solución de la ecuación de Schrödinger y permite calcular la energía potencial como la suma de las energías para cada electrón. Da una forma aproximada de los orbitales moleculares y sus energías. De igual forma de la densidad electrónica.

**Métodos NDO**. Neglect of Differential Overlap. Métodos<sup>37</sup> de omisión de la diferencial de traslape. (a) CNDO, (b) INDO, (c) MINDO/3, (d) ZINDO/1 y (e) ZINDO/3.

Estos métodos dejan de considerar algunas pero no todas las interacciones electrón-electrón. En algunas partes del cálculo omiten los efectos de algún traslape de la densidad entre orbitales atómicos, esto reduce el número de integrales de interacción electrón-electrón.

Los métodos anteriores no reproducen las repulsiones entre los pares de electrones libres, por lo que surge el método **NDDO**, que considera todas las interacciones excepto aquellas que provienen de interpretaciones diferenciales de dos átomos. En NDDO todas las integrales bielectrónicas bicéntricas involucran interacciones en la nube de pares electrónicos.

Los cálculos NDO y NDDO usan la aproximación Hartree-Fock (HF) para resolver la ecuación de Schrödinger. Los métodos HF tratan con varios tipos de interacciones electrón-electrón.

**MNDO**<sup>45</sup>. Modified Neglected of Differential Overlap.

Además de las integrales usadas para los métodos NDO considera integrales adicionales para la repulsión electrónica, incluyendo las interacciones de dos orbitales centrados en el mismo átomo.

Los parámetros utilizados en MNDO fueron obtenidos usando datos experimentales de 34 compuestos. Estos fueron optimizados y se observó que reproducían los calores de formación, el momento dipolar, el potencial de ionización y la geometría molecular. El mayor problema que presenta MNDO es no describir sistemas con puentes de hidrógeno.



**AM1**<sup>46,47</sup>. Austin Model.

Como se mencionó MNDO es incapaz de predecir los puentes de hidrógeno, por lo cual Dewar desarrollo una versión mejorada de MNDO llamada Austin Model 1(AM1). La única modificación con respecto a MNDO se encuentra en la función de repulsión core (CRF).

AM1 es uno de los métodos más exactos gracias a su parametrización.

**PM3**. Es una reparametrización de AM1. La única diferencia con AM1 es en los valores de los parámetros, estos fueron desarrollados tomando un número más grande de propiedades experimentales de las moléculas. Las interacciones de no unión son menos repulsivas en PM3 que en AM1.

### **Métodos ab initio**

A diferencia de los métodos de mecánica molecular y semiempíricos, no usan parámetros experimentales en sus cálculos, sus métodos computacionales están basados únicamente en las leyes de mecánica cuántica.

Usan las constantes físicas de la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos y la constante de Planck.

### 3. OBJETIVOS

- Realizar la síntesis y caracterización de una serie de poli(óxido de propilen) aminas.
- ◆ Evaluar su actividad como inhibidores de depósitos de sustancias orgánicas de alto peso, en automotores de combustión, mediante pruebas de laboratorio (ISD) y de banco (motor monocilíndrico).
- ◆ Realizar un estudio de correlación entre la estructura molecular de estos compuestos orgánicos y su actividad como inhibidores de depósitos en gasolina, utilizando el Método Semiempírico AM1 de Química Cuántica.
- ◆ Establecer un mecanismo de acción de los dispersantes poliméricos, basado en resultados experimentales y de modelación molecular.
- ◆ Utilizar los resultados de este estudio para el desarrollo de nuevos productos de mayor eficiencia y menor costo.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

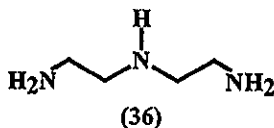
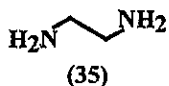
La forma en que los dispersantes poliméricos inhiben la formación de los depósitos y realizan la remoción de los mismos, no es muy clara, pero se sabe que es *muy importante* la polaridad en el compuesto orgánico, por lo cual se postula que el mecanismo de acción involucra cierto tipo de fenómeno en las superficies metálicas de las partes constituyentes del automotor.

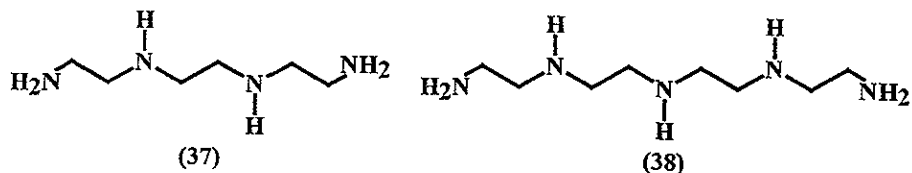
Uno de los procedimientos que podemos usar para entender el proceso de eliminación de los depósitos y el evitar que estos se acumulen sobre las superficies metálicas de las partes de los automotores, involucra una serie de parámetros, como analizar la capacidad catalítica de los metales en las diversas partes de los sistemas de un automotor de combustión interna, para ver como catalizan la formación de los depósitos de carbono; la interacción de los dispersantes poliméricos sobre la superficie metálica para reducir su capacidad catalítica, y la interacción de los dispersantes poliméricos para disolver y eliminar los depósitos formados.

Para estudiar el mecanismo de acción del dispersante polimérico, se considera un sistema de reacción entre este y la superficie metálica.

Este estudio se realiza con una serie de 12 polieter aminas, debido a que estos compuestos orgánicos **“no requieren de un fluido acarreador”** para proporcionar la función de control de depósitos, esto nos permitirá efectuar un estudio real del mecanismo de acción de los dispersantes poliméricos, ya que no estará involucrado el efecto sinérgico de los fluidos acarreadores en la limpieza del sistema de inducción de combustible.

Para la síntesis de las polieter aminas, se consideran 4 diferentes aminas lineales: etilendiamina (35), dietilentriamina (36), trietilentetramina (37) y tetraetilenpentamina (38).





Esto nos permitirá analizar el efecto del incremento del número de nitrógenos de las poliaminas, en la actividad inhibitoria de los depósitos, de estos dispersantes poliméricos.

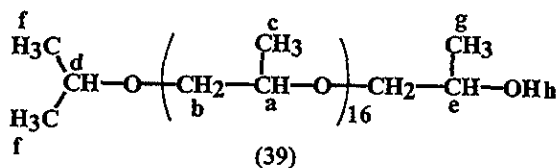
Dentro de los factores que afectan la formación de los depósitos, se encuentra la temperatura a la que trabajan las diferentes partes de un automotor, por lo cual se consideran para la síntesis tres poli(óxido de propileno) de diferentes pesos moleculares, con lo cual optimizaremos la estabilidad térmica de las polieter aminas, de tal forma que únicamente tengan una existencia momentánea en los sistemas de admisión e inducción de combustible, terminando su vida como productos de combustión<sup>21</sup>.

#### 4.1. Caracterización de las materias primas

El presente trabajo se inicio con la caracterización<sup>34</sup> de las tres materias primas utilizadas para la síntesis de las polieter-aminas, ya que estas fueron obtenidas de diferentes compañías en cuya etiqueta decía únicamente “polioxiálquilenos”, los proveedores no dan a conocer su estructura química.

Los compuestos puros se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup> y <sup>13</sup>C.

#### Isopropoxipoli(óxido de propileno) (39)



#### I.R.

El espectro de infrarrojo (Espectro No. 1) muestra una banda ancha en  $3477\text{ cm}^{-1}$ , característica del grupo hidroxilo (O-H) del alcohol terminal. En  $2968\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas correspondientes a un hidrocarburo saturado (C-H).

La banda característica del grupo metileno ( $-\text{CH}_2$ ) se observa en  $1455 \text{ cm}^{-1}$ . La banda correspondiente al grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ), se presenta en  $1373 \text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1344 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). Las bandas características del enlace del éter ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ), se presentan en  $1110$  y  $1013 \text{ cm}^{-1}$ . En  $927 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda que corresponde al metilo del grupo ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ).

### R.M.N.- $^1\text{H}$

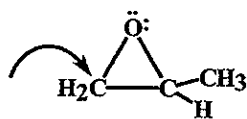
En el espectro de R.M.N.- $^1\text{H}$  (Espectro No. 2), el hidrógeno (**Hh**) del hidroxilo del alcohol terminal se observa en  $1.70 \text{ ppm}$ , como una señal simple ancha. El hidrógeno (**He**) del metino del alcohol terminal aparece en  $3.93 \text{ ppm}$  como una señal múltiple. El hidrógeno (**Ha**) del grupo metino de la cadena polimérica, se observa en  $3.53 \text{ ppm}$  como una señal múltiple. En  $3.41 \text{ ppm}$  aparecen señales dobles sobrepuestas de los hidrógenos (**Hb**) del metileno de la cadena principal. Los hidrógenos (**Hc**) del metilo de la cadena principal aparecen en  $1.13 \text{ ppm}$  como señales dobles. Un señal doble en  $1.08 \text{ ppm}$  es asignada a los hidrógenos (**Hf**) de los metilos del isopropóxido terminal.

El análisis estructural por R.M.N.- $^1\text{H}$ <sup>32</sup>, proporciona muy poca información sobre la estructura del poli(óxido de propileno), debido a que las unidades monoméricas contienen tres hidrógenos del metilo, dos hidrógenos del metileno y un hidrógeno del metino, los cuales presentan señales de resonancia que se sobrepone considerablemente.

### R.M.N.- $^{13}\text{C}$

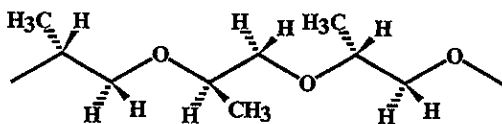
La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  ofrece una mayor resolución espectroscópica<sup>32,34,35</sup> que la resonancia de hidrógeno, y es más apropiada para el análisis estructural de los poli(óxido de propileno). Los carbonos del metino, metileno y metilo, del óxido de propileno asimétrico, muestran cambios químicos sensibles a la estereoquímica de la cadena del polímero.

El espectro de R.M.N.- $^{13}\text{C}$  (Espectro No. 3), nos muestra un poli(óxido de propileno) con una alta regioregularidad **cabeza a cola**, resultante de la apertura regioespecífica del anillo del óxido de propileno<sup>33</sup>.

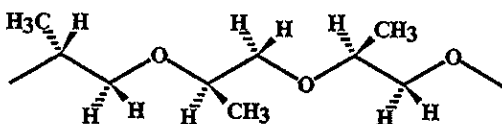


Dentro del análisis estructural se logró identificar tres diferentes triadas estereoquímicas del polímero regioregular<sup>34,35</sup>, (a) **isotáctica**, todos los metilos se encuentran del mismo lado de la cadena (unidades RRR o SSS); (b) **heterotáctica** o **atáctica**, los metilos no guardan ninguna regularidad y están situados tanto encima como por debajo del plano (unidades RRS o SSR o SRR o RSS) y (c) **sindiotáctica**, los centros asimétricos adyacentes poseen orientaciones alternadas (unidades RSR o SRS).

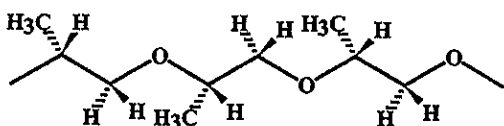
### Triadas Estereoquímicas



(a)



(b)



(c)

En el espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C, se presentan tres señales en 75.43, 75.25 y 75.04 ppm, que son asignadas al carbono (Ca) del metino en cada una de las triadas, isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica, respectivamente, que conforman la cadena del polímero.

Con respecto al carbono del metileno<sup>34,35</sup>, este presenta una clara sensibilidad a la relación estereoquímica de la diada entre los centros quirales vecinos.

Tomando un carbono asimétrico determinado, la configuración relativa de los centros asimétricos adyacentes puede describirse usando la nomenclatura meso (**m**) y racémico (**r**). Por lo cual vale mencionar que independiente de la regiosecuencia del polímero (**cabeza a cola**), una diada **m** consiste de unidades vecinas **RR** o **SS**, mientras una diada **r** consiste de unidades vecinas **RS** o **SR**. Los grupos metilo en una diada **m**, cabeza-cola, se encuentran en lados opuestos a la proyección planar zig-zag del esqueleto de la molécula. Los grupos metilo en diadas **r**, cabeza a cola, están del mismo lado del esqueleto.

En el espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C, las señales del carbono (**Cb**) del metileno de las diadas meso y racémica, se presentan en **73.29** y **72.84 ppm**, respectivamente.

Una señal en **67.16 ppm**, es asignada al carbono (**Cd**) del metino del grupo isopropóxido terminal. En **65.46 ppm** se presenta la señal del carbono (**Ce**) del metino del alcohol terminal.

El carbono (**Cc**) del metilo, el cual esta unido al centro quiral, produce tres señales de resonancia en **17.37**, **17.25** y **16.87 ppm**, y son asignadas a las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica. La señal en **18.36 ppm** corresponde al carbono (**Cf**) de los metilos del isopropóxido. En **18.04 ppm** se presenta la señal del carbono (**Cg**) del metilo del alcohol terminal.

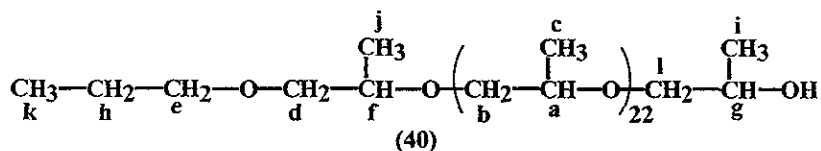
Estas señales fueron confirmadas haciendo uso del espectro **DEPT**, que nos permitió asignar de una forma exacta el tipo de carbono presente, **CH**, **CH<sub>2</sub>** y **CH<sub>3</sub>**, en el poli(óxido de propileno). En el **Espectro No. 4**, en (**a**) se observan las resonancias de <sup>13</sup>C de todos los carbonos. En (**b**) se observan las resonancias de <sup>13</sup>C positivas para **CH's** y **CH<sub>3</sub>'s**, y negativas para **CH<sub>2</sub>'s**. En (**c**) se presentan principalmente las resonancias de <sup>13</sup>C de los **CH's**.

Las áreas relativas para las señales de los carbonos del metino y metileno de la cadena polimérica indican que el poli(óxido de propileno), es esencialmente atáctico. Sin embargo, se presenta cierto grado de isotacticidad y sindiotacticidad, predominando la primera sobre la segunda.

Una vez caracterizado el isopropoxipoli(óxido de propileno) (**39**), se determinó su peso molecular por medio de la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel<sup>54</sup>, Peso Molecular Promedio **PM = 1030 Dalton**.

Para los otros dos poli(óxido de propileno), se realizó el mismo análisis espectroscópico.

### Propoxipoli(óxido de propileno) (40)



#### I.R.

El espectro de **infrarrojo** muestra una señal ancha en  $3484 \text{ cm}^{-1}$ , característica del grupo hidroxilo (**O-H**) del alcohol terminal. En  $2970\text{-}2867 \text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas correspondientes a un hidrocarburo saturado (**C-H**). La banda característica del grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), se observa en  $1456 \text{ cm}^{-1}$ . La banda correspondiente al grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) se presenta en  $1373 \text{ cm}^{-1}$ . Una banda en  $1346 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). Las bandas características del enlace del éter ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ), se presentan en  $1109$  y  $1014 \text{ cm}^{-1}$ . En  $928 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente al metilo del grupo ( $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ).

#### R.M.N.- $^1\text{H}$

En el espectro de **R.M.N.- $^1\text{H}$** , el hidrógeno (**Hg**) del metino del alcohol terminal aparece como una señal múltiple en **3.91 ppm**. En **3.54 ppm** se observa una señal múltiple que se le asigna al hidrógeno (**Ha**) del metino de la cadena polimérica. Los hidrógenos (**Hb**) de los metilenos de la cadena principal aparecen como señales dobles sobrepuestas en **3.41 ppm**. En **3.17 ppm** se observa una señal triple correspondiente a los hidrógenos (**He**) del metileno del grupo propóxido terminal. Los hidrógenos (**Hh**) del metileno  $\beta$  al oxígeno del grupo propóxido terminal, se observan como una señal múltiple en **1.56 ppm**. Los hidrógenos (**Hc**) del metilo de la cadena principal aparecen en **1.13 ppm** como señales dobles. Una señal triple en **0.89 ppm**, es asignada a los hidrógenos (**Hk**) del metilo del propóxido terminal.

#### R.M.N.- $^{13}\text{C}$

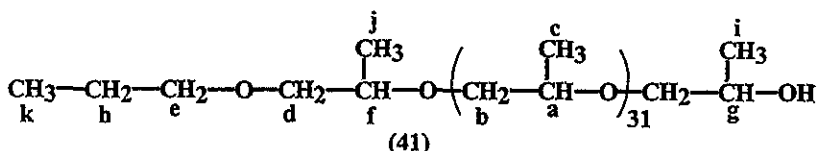
En el espectro de **R.M.N.- $^{13}\text{C}$** , se observan tres señales en **75.12**, **74.97** y **74.78 ppm**, que son asignadas al carbono (**Ca**) del metino en las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica, del poli(óxido de propileno) regioregular, cabeza a cola. Dos señales en **73.01** y **72.61 ppm**, son asignadas al carbono (**Cb**) del metileno de las diadas en la cadena polimérica, meso y racémica, respectivamente.



El carbono (Cc) del metilo de las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica, se observan en 17.09 y 16.98 ppm. En 74.40 ppm se presenta la señal del carbono (Cd) del metileno en el monómero inicial de la cadena polimérica. En 71.14 ppm se observa la señal del carbono (Ce) del metileno unido al oxígeno en el propóxido terminal. Se observa en 66.78 ppm la señal correspondiente al carbono (Cf) del metino del monómero inicial de la cadena polimérica. La señal en 65.19 ppm corresponde al carbono (Cg) del metino del alcohol terminal. En 22.34 ppm aparece la señal del carbono (Ch) del metileno β al oxígeno en el propóxido terminal. La señal en 18.26 ppm corresponde el carbono (Ci) del metilo del alcohol terminal. En 17.97 ppm aparece la señal del carbono (Cj), correspondiente al metilo del monómero inicial del polímero. En 13.80 ppm se observa la señal del carbono (Ck) del grupo metilo del propóxido terminal.

Estas señales fueron confirmadas haciendo uso del espectro DEPT, que nos permitió asignar de una forma exacta el tipo de carbono presente, CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, en el poli(óxido de propileno). El propoxipoli(óxido de propileno) (40) es esencialmente atáctico con un Peso Molecular Promedio PM = 1410 Dalton.

#### Propoxipoli(óxido de propileno) (41)



#### I.R.

El espectro de infrarrojo muestra una banda ancha en 3478 cm<sup>-1</sup>, característica del grupo hidroxilo (O-H) del alcohol terminal. En 2928-2870 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas correspondientes a un hidrocarburo saturado (C-H). La banda característica del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>) se observa en 1455 cm<sup>-1</sup>. La banda del grupo metilo (CH<sub>3</sub>), se presenta en 1373 cm<sup>-1</sup>. En 1344 cm<sup>-1</sup> se presenta la banda del grupo (-O-CH<sub>2</sub>-). Las bandas características del enlace del éter (-C-O-C-) se presentan en 1108 y 1013 cm<sup>-1</sup>. En 928 cm<sup>-1</sup> se observa la banda correspondiente al metilo del grupo (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O-).

### R.M.N.-<sup>1</sup>H

En el espectro de R.M.N.-<sup>1</sup>H, el hidrógeno (Hg) del metino del alcohol terminal se observa como una señal múltiple en **3.92 ppm**. En **3.55 ppm** se observa una señal múltiple que corresponde al hidrógeno (Ha) del metino de la cadena polimérica. Los hidrógenos (Hb) del metileno de la cadena del polímero se presentan como señales dobles sobrepuestas en **3.41 ppm**. En **3.16 ppm** se observa una señal triple que corresponde a los hidrógenos (He) del metileno del propóxido terminal. En **1.55 ppm** se presenta una señal múltiple, que es asignada a los hidrógenos (Hh) del metileno β al oxígeno en el propóxido terminal. Los hidrógenos (Hc) del metilo de la cadena polimérica se presentan como señales dobles en **1.13 ppm**. En **0.88 ppm** se observa una señal triple que corresponde a los hidrógenos (Hk) del metilo del propóxido terminal.

### R.M.N.-<sup>13</sup>C

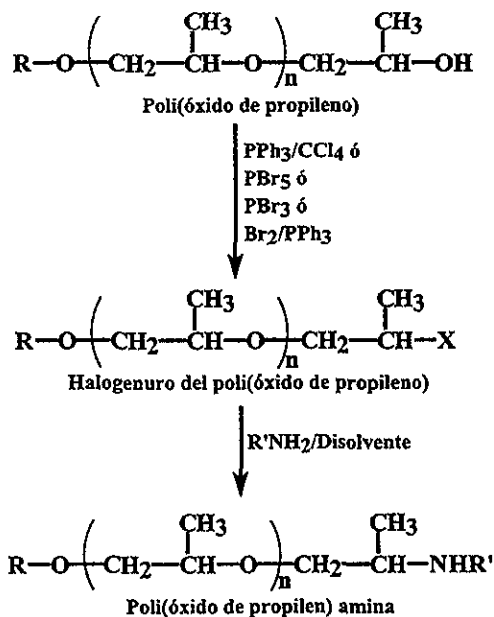
El espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C, muestra tres señales en **75.29**, **75.12** y **74.92 ppm**, que son asignadas al carbono (Ca) del metino de las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica, constituyentes del regioregular, cabeza a cola, poli(óxido de propileno). En **73.16** y **72.74 ppm**, se presentan dos señales que son asignadas al carbono (Cb) del metileno de las diadas meso y racémica de la cadena polimérica. Señales en **17.25**, **17.13** y **16.75 ppm**, corresponden a los carbonos (Cc) de los metilos de las triadas isotáctica, heterotáctica y sindiotáctica. En **74.40 ppm** se presenta la señal del carbono (Cd) del metileno del monómero inicial de la cadena polimérica. En **71.34 ppm** aparece la señal del carbono (Ce) del metileno pegado al oxígeno del propóxido terminal. La señal en **67.01 ppm** corresponde al carbono (Cf) del metino del monómero inicial de la cadena polimérica. En **65.34 ppm** se observa la señal correspondiente al carbono (Cg) del metino del alcohol terminal. La señal del carbono (Ch) del metileno β al oxígeno en el propóxido terminal se observa en **22.45 ppm**. En **18.30 ppm** aparece la señal del carbono (Ci) del metilo en el alcohol propílico terminal. La señal del carbono (Cj) del metilo en el monómero inicial de la cadena polimérica se presenta en **18.01 ppm**. En **13.90 ppm** se observa la señal del carbono (Ck) del metilo del propóxido terminal.

El espectro DEPT, nos permitió asignar de una forma exacta el tipo de carbono presente, CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, en el poli(óxido de propileno). El propoxipoli(óxido de propileno) (41) es esencialmente atáctico con un Peso Molecular Promedio PM = 1960 Dalton.

#### 4.2. Síntesis de los bromuros de poli(óxido de propileno)

Una vez caracterizados los poli(óxido de propileno), se planeó la estrategia para la formación de las poli(óxido de propileno) aminas, **Esquema No. 14**, esta consistió en la formación de los derivados halogenados de los poli(óxido de propileno), que por reacciones de aminación darán como productos finales las poli(óxido de propileno) aminas correspondientes.

Esquema No. 14



R	n
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	16
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	22
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	31

En la reacción de halogenación se estudiaron diferentes condiciones de la misma<sup>51,52,53</sup>, **Tabla No. 1**, las variables que se estudiaron para llevar a cabo esta transformación fueron: el sistema de halogenación, la temperatura y el tiempo de reacción, que permitieran determinar cual reacción es la más limpia y produce el mejor rendimiento.

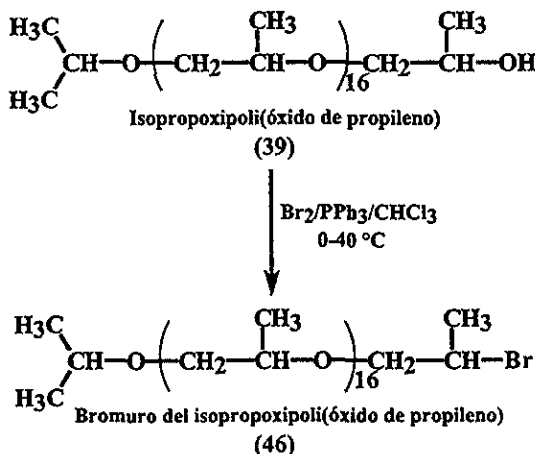
**Tabla No. 1**

Sistema de halogenación	Disolvente	Condiciones	%R
PPh <sub>3</sub> /CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	Temperatura ambiente Agitación por 48 horas	—
PBr <sub>3</sub>	Eter	1) 0°C; 2) Temp. Amb. Agitación por 24 horas	61*
PBr <sub>5</sub>	Eter	1) 0°C; 2) Temp. Amb. Agitación por 24 horas	53*
PBr <sub>5</sub>	Benceno	1) 0°C; 2) Temp. Amb. Agitación por 24 horas	57*
Br <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	1) 0°-10°C, agitación 2) 30-40°C agitación 60 minutos	93

\*Los productos se encuentran contaminados con la materia prima (poli [ óxido de propileno ])

Por lo tanto el sistema seleccionado<sup>52</sup>, **Esquema No. 15**, para obtener los otros derivados bromados, fue Br<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>, de esta forma se efectuaron las reacciones en forma más limpia y con un mejor rendimiento de los productos deseados.

**Esquema No. 15**



Las condiciones bajo las cuales se obtuvo el bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46) fueron las siguientes: el isopropoxipoli(óxido de propileno) (39) se hizo reaccionar con el bromo (43) en presencia de trifetil fosfina (42), usando cloroformo como disolvente, con un tiempo de reacción de 60 minutos en un intervalo de temperatura de 0 a 40 °C. Los rendimientos obtenidos de los tres bromuros de poli(óxido de propileno) se presentan en la siguiente Tabla.

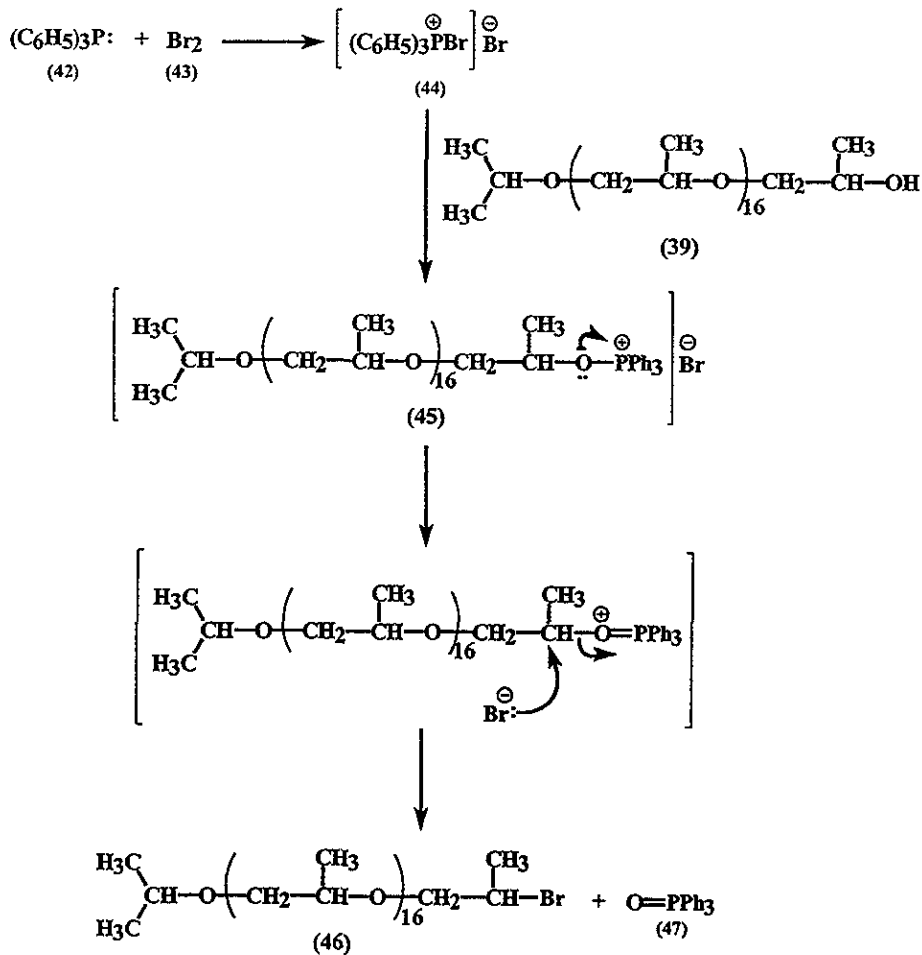
Tabla No. 2

Compuesto	%Rendimiento
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_{16}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Br} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ <p>Bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46)</p>	93
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_{22}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Br}$ <p>Bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (48)</p>	92
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_{31}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{Br}$ <p>Bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (49)</p>	92

El Esquema No. 16, presenta el mecanismo de reacción para la obtención de los derivados bromados. La reacción procede a través de la adición del bromo (43) a la trifetil fosfina (42), para dar la sal cuaternaria de fosfonio (44 bromuro de bromotrifetilfosfonio). La adición del isopropoxipoli(óxido de propileno) (39) origina el intermediario bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno)oxitrietilfosfonio (45), el cual a través de una reacción tipo S<sub>N</sub>2, da como resultado el bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46).

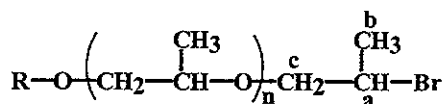
Esquema No. 16

Mecanismo de reacción para la obtención de los bromuros de poli(óxido de propileno)



## Bromuros de los poli(óxido de propileno)

Estos derivados se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.



### I.R.

En el espectro de **infrarrojo** (Espectro No. 5), la banda de interés para la caracterización estructural del bromuro de poli(óxido de propileno), se observa en **542 cm<sup>-1</sup>** y corresponde al enlace (C-Br) del bromuro terminal. Asimismo ya no se presenta la banda en **3477 cm<sup>-1</sup>** característica del enlace O-H del poli(óxido de propileno).

### R.M.N.-<sup>1</sup>H

Las señales principales en el espectro R.M.N.-<sup>1</sup>H (Espectro No. 6), que nos permitieron caracterizar los derivados bromados, presentan los siguientes desplazamientos: el hidrógeno (Ha) del metino del bromuro terminal aparece en **4.14 ppm** (4.13 y 4.10 ppm para los derivados bromados 48 y 49, respectivamente) como una señal múltiple, este hidrógeno se desplaza a campo más bajo, debido a la presencia del átomo de bromo, con respecto al hidrógeno del metino del alcohol terminal (**3.93 ppm**) del poli(óxido de propileno). En **1.68 ppm** (1.65 y 1.64 ppm para los compuestos 48 y 49 respectivamente) se observa una señal doble que se le asigna a los hidrógenos (Hb) del metilo del bromuro terminal.

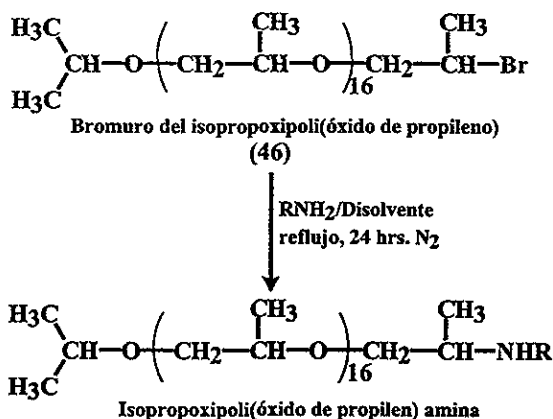
### R.M.N.-<sup>13</sup>C

En el espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C (Espectro No 7), son tres las señales de interés que nos permitieron determinar (junto con los espectros de I.R. y R.M.N.-<sup>1</sup>H) la estructura química de los bromuros de poli(óxido de propileno). La señal del carbono (Ca) del metino unido al bromo, se presenta en **46.99 ppm** [46.88 y 47.22 ppm, (48 y 49)]. En **22.47 ppm** [22.40 y 22.64 ppm, (48 y 49)] se observa la señal del carbono (Cb) del metilo del bromuro terminal. La señal correspondiente al carbono (Cc) del metileno del bromuro terminal, se presenta en **66.01 ppm** [66.01 y 66.37 ppm, (48 y 49)]. Estas señales fueron asignadas haciendo uso del espectro DEPT (Espectro No. 8).

### 4.3. Obtención de las poli(óxido de propileno) aminas

La obtención de estos derivados se realizó a través de una reacción de aminación, **Esquema No. 17**. Esta transformación se llevó a cabo al hacer reaccionar el bromuro de poli(óxido de propileno) con una amina, por medio de una reacción de sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2, utilizando tolueno como disolvente, con un tiempo de reacción de 24 horas a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno, obteniéndose la poli(óxido de propileno) amina correspondiente.

**Esquema No. 17**



R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Etilendiamina

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Dietilentriamina

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Trietilentetramina

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> Tetraetilenpentamina

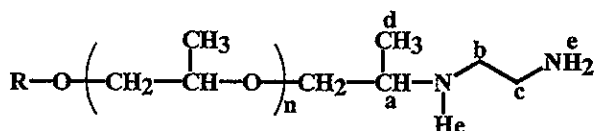
Para comprobar la versatilidad del método, se llevó a cabo la síntesis de las poli(óxido de propileno) aminas, bajo estas condiciones de reacción. La determinación del peso molecular de los productos sintetizados, se realizó utilizando la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel<sup>54</sup>. Los productos obtenidos, el rendimiento y el peso molecular promedio de los mismos, se presentan en la siguiente tabla.



Tabla No. 3

Compuesto	%R	PM (Dalton)
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> etilendiamina (50)	79	1130
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> dietilentriammina (51)	80	1093
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> trietilentetramina (52)	79	1169
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> tetraetilenpentamina (53)	77	1284
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> etilendiamina (54)	79	1444
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> dietilentriammina (55)	80	1485
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> trietilentetramina (56)	79	1593
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> tetraetilenpentamina (57)	78	1796
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> etilendiamina (58)	79	2000
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> dietilentriammina (59)	79	2127
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> trietilentetramina (60)	78	2505
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> tetraetilenpentamina (61)	77	2550

Poli(óxido de propilen) etilendiamina



Los compuestos se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

I.R.

En el espectro de **infrarrojo**, dos bandas son determinantes para la caracterización estructural de la poli(óxido de propilen) etilendiamina, una banda ancha en 3500-3300cm<sup>-1</sup> (3484 y 3375 cm<sup>-1</sup>, compuestos 50 y 58, respectivamente) y una en 1637 cm<sup>-1</sup> [1675 y 1600 cm<sup>-1</sup> (50 y 58)] características de las aminas secundaria y primaria -NH y -NH<sub>2</sub>.

R.M.N.-<sup>1</sup>H

Las señales analizadas en el espectro de R.M.N.-<sup>1</sup>H, son las involucradas en la formación de la poli(óxido de propilen) etilendiamina (54). Una de las señales principales corresponde al hidrógeno (**Ha**) del metino unido a la amina terminal, la cual se presenta en 3.32 ppm como una señal múltiple. Dos señales triples (Sistema A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>), se presentan en 2.78 y 2.66 ppm y son asignadas a los hidrógenos (**Hc**) y (**Hb**), respectivamente, de los metilenos de la amina terminal. En 1.01 ppm se observa una señal doble que corresponde a los hidrógenos (**Hd**) del metilo del monómero unido a la amina terminal. Los hidrógenos (**He**) de las aminas se presentan como una señal simple en 1.89 ppm.

Tabla No. 4

R	n	Desplazamiento (ppm)				
		Ha	Hb	Hc	Hd	He
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (50)	16	3.31m	2.79m	2.79m	1.01d	2.35s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (54)	22	3.32m	2.66t	2.78t	1.01d	1.89s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (58)	31	3.31m	2.67t	2.81t	1.01d	2.43s

R.M.N.-<sup>13</sup>C

Con respecto al espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C, son tres las señales de interés, que aunadas a las señales en los espectros de I.R. y R.M.N.-<sup>1</sup>H, permitieron determinar la estructura química de la poli(óxido de propileno) etilendiamina (54). En 52.52 ppm se observa la señal del carbono (Ca) del metino unido a la amina terminal. El carbono (Cb) del metileno α a la amina secundaria se presenta en 49.56 ppm. La señal del carbono (Cc) del metileno α a la amina primaria aparece en 41.87 ppm.

Tabla No. 5

R	n	Desplazamiento (ppm)		
		Ca	Cb	Cc
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (50)	16	52.38	49.35	41.87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (54)	22	52.52	49.56	41.87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (58)	31	52.73	49.77	41.53

En la Tabla No. 6, se presentan los cambios en los desplazamientos químicos del hidrógeno y del carbono trece del metino del monómero terminal, en cada una de las transformaciones sufridas por el poli(óxido de propileno).

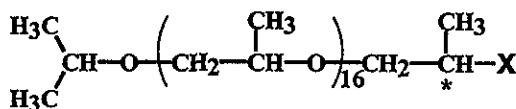
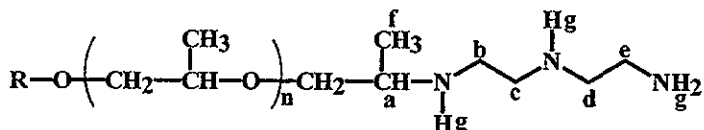


Tabla No. 6

X,	Desplazamiento (ppm)	
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
-OH	3.93m	65.46
-Br	4.14m	46.99
-NHR	3.31m	52.38

Estos desplazamientos químicos fueron determinantes en las caracterizaciones estructurales de los intermediarios [bromuros de poli(óxido de propileno)] y de los productos deseados [poli(óxido de propileno) aminas].

### Poli(óxido de propileno) dietilentriamina



Los derivados se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

#### I.R.

En el espectro de **infrarrojo** (Espectro No. 9), dos bandas son las de mayor interés para la caracterización estructural de estos derivados. Una banda ancha en  $3482\text{ cm}^{-1}$  [3500-3300 y  $3315\text{ cm}^{-1}$ , (55 y 59)] y una banda en  $1671\text{ cm}^{-1}$  [1637 y  $1607\text{ cm}^{-1}$ , (55 y 59)], correspondientes a las aminas secundarias y primaria -NH, -NH<sub>2</sub>.

#### R.M.N.-<sup>1</sup>H

En el espectro de R.M.N.-<sup>1</sup>H (Espectro No. 10), las señales que determinan la formación del producto (51), son las siguientes: una señal múltiple en 3.31 ppm corresponde al hidrógeno (Ha) del metino del monómero unido a la amina terminal. Los hidrógenos (Hb) y (Hc), aparecen como una señal múltiple en 2.72 ppm. En 2.78 y 2.67 ppm, se presentan dos señales triples que son asignadas a los hidrógenos (He) y (Hd) de los metilenos α y β a la amina primaria. Los hidrógenos del metilo (Hf) se presentan como una señal doble en 1.01 ppm. Una señal simple se observa en 2.34 ppm y es asignada a los hidrógenos ácidos (Hg) de la amina terminal.

Tabla No. 7

R	n	Desplazamiento (ppm)						
		Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (51)	16	3.31m	2.72m	2.72m	2.67t	2.78t	1.01d	2.34s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (55)	22	3.31m	2.72m	2.72m	2.67t	2.78t	1.01d	2.18s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (59)	31	3.31m	2.73m	2.73m	2.67t	2.79t	1.01d	2.22s

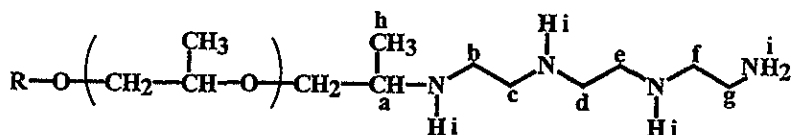
### R.M.N.-<sup>13</sup>C

En el espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C (Espectro No. 11), una señal determinante que confirma la formación de la poli(óxido de propilen) dietilentriamina (51), corresponde al carbono (Ca) del metino unido a la amina terminal y esta aparece en 52.79 ppm. Esta señal y las de los carbonos (Cb), (Cc), (Cd) y (Ce) de los metilenos de la poliamina terminal, 46.46, 49.33, 52.07 y 41.54 ppm, respectivamente, así como el análisis de los espectros de I.R. y R.M.N.-<sup>13</sup>C, permitieron establecer la estructura química de la poli(óxido de propilen) dietilentriamina. Estas señales fueron asignadas haciendo uso del espectro DEPT (Espectro No. 12).

Tabla No. 8

R	n	Desplazamiento (ppm)				
		Ca	Cb	Cc	Cd	Ce
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (51)	16	52.79	46.46	49.33	52.07	41.54
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (55)	22	52.45	46.36	49.21	51.97	41.40
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (59)	31	52.88	46.66	49.43	52.29	41.71

### Poli(óxido de propilen) trientetramina



Los compuestos se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

### I.R.

El espectro de infrarrojo muestra dos banda características que nos indican la formación de la poli(óxido de propilen) trientetramina (56), una banda ancha en 3395 cm<sup>-1</sup> [3448 y 3316 cm<sup>-1</sup> (52 y 60)] y una banda en 1576 cm<sup>-1</sup> [1664 y 1581 cm<sup>-1</sup> (52 y 60)], correspondientes a las aminas secundarias y primaria -NH y -NH<sub>2</sub>.

### R.M.N.-<sup>1</sup>H

Las señales en el espectro de R.M.N.-<sup>1</sup>H, que nos permitieron identificar el producto formado (56) son: una señal múltiple en 3.30 ppm correspondiente al hidrógeno (Ha) del metino unido a la poliamina terminal. Una señal múltiple en 2.73 ppm se le asigna a los hidrógenos (Hb), (Hc), (Hd) y (He) de los metilenos de la poliamina terminal. Los hidrógenos (Hg) y (Hf), se presentan en 2.79 y 2.66 ppm como dos señales triples de un sistema A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>. Los hidrógenos (Hh) del metilo del monómero unido a la amina terminal se presenta en 1.01 ppm como una señal doble. En 2.34 ppm se presenta la señal simple de los hidrógenos ácidos (Hi) de la poliamina.

Tabla No. 9

		Desplazamiento (ppm)								
R	n	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hh	Hi
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (52)	16	3.31m	2.80m	2.80m	2.80m	2.80m	2.80t	2.80t	1.01d	2.35s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (56)	22	3.30m	2.73m	2.73m	2.73m	2.73m	2.66t	2.79t	1.01d	2.34s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (60)	31	3.31m	2.74m	2.74m	2.74m	2.74m	2.65t	2.78t	1.01d	2.34s

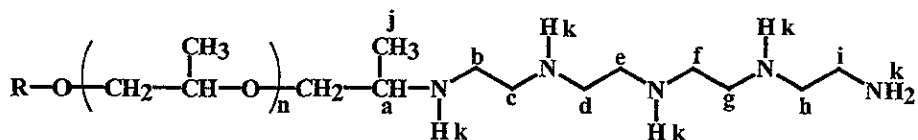
### R.M.N.-<sup>13</sup>C

Con respecto al espectro de R.M.N.-<sup>13</sup>C, una de las señales de mayor interés para la determinación estructural de la poli(óxido de propilen) trietilentetramina (56), se presenta en 53.01 ppm, ya que es la señal que confirma la obtención del producto deseado, esta señal corresponde al carbono (Ca) del metino unido a la poliamina terminal. Los desplazamientos químicos de los carbonos de los metilenos de la poliamina terminal, que integran la caracterización estructural, se presentan en la siguiente tabla.

Tabla No. 10

		Desplazamiento (ppm)						
R	n	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	Cf	Cg
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (53)	16	53.09	46.59	49.65	49.23	49.23	52.30	41.55
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (56)	22	53.01	46.50	49.53	49.11	49.05	52.23	41.50
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (60)	31	53.10	46.44	49.49	49.18	49.05	52.93	41.48

**Poli(óxido de propilen) tetractilpenpentamina**



Estos compuestos se caracterizaron por análisis espectroscópico I.R., R.M.N.-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

**I.R.**

El espectro de **infrarrojo** muestra las bandas características de las aminas secundarias y primaria, -NH y -NH<sub>2</sub>; esto es, una banda ancha en 3383 cm<sup>-1</sup> [3364, y 3316 cm<sup>-1</sup> (57 y 61)] y una banda en 1653 cm<sup>-1</sup> [1561 y 1581 cm<sup>-1</sup> (57 y 61)].

Con respecto a los desplazamientos químicos en los espectros de R.M.N.-<sup>1</sup>H y -<sup>13</sup>C, las señales de interés que permiten elucidar la estructura química de los productos sintetizados, presentan valores similares a los desplazamientos de las poli(óxido de propilen) aminas en los espectros anteriores, por lo cual únicamente se presentan las tablas con estos valores.

**R.M.N.-<sup>1</sup>H**

**Tabla No. 11**

		Desplazamiento (ppm)					
R	n	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (53)	22	3.31m	2.73m	2.73m	2.73m	2.73m	2.73m
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (57)	31	3.30m	2.73m	2.73m	2.73m	2.73m	2.73m

		Desplazamiento (ppm)				
R	n	Hg	Hh	Hi	Hj	Hk
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (53)	22	2.73m	2.67t	2.78t	1.01d	2.35s
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (57)	31	2.73m	2.68t	2.79t	1.01d	2.34s

**R.M.N.-<sup>13</sup>C**

**Tabla No. 12**

		Desplazamiento (ppm)								
R	n	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	Cf	Cg	Ch	Ci
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- (53)	22	53.09	46.59	49.65	49.23	49.23	49.23	49.23	52.30	41.55
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (57)	31	52.98	46.45	49.52	49.11	49.11	48.99	48.99	52.87	41.42

#### 4.4. Estabilidad Térmica

Una vez sintetizadas y caracterizadas las poli(óxido de propilen) aminas deseadas, se procedió a realizar el estudio de las mismas como dispersantes poliméricos en gasolina.

Un factor importante en el estudio de la actividad inhibitoria de depósitos en gasolina, de los dispersantes poliméricos, es su estabilidad térmica<sup>55,56</sup>, ya que ésta potencia su actividad en las regiones de mayor temperatura de los sistemas de admisión e inducción del automotor, al mantenerlas estables a tales temperaturas (en las válvulas de admisión, que son el objetivo de nuestro estudio, las temperaturas pueden alcanzar hasta 400 °C con estados fijos de temperatura entre 200 y 300 °C); sin embargo, es necesario optimizar esta estabilidad térmica, para de esta forma lograr que los dispersantes poliméricos solo tengan un tiempo de vida momentáneo en el automotor, y después sean descompuestos limpiamente como productos de combustión. Los dispersantes poliméricos que no son fácilmente descompuestos por el rompimiento de enlaces C-C, tienden a carbonizarse lentamente, preferentemente por el rompimiento de enlaces C-H, esto origina la formación de depósitos de estos compuestos, sobre las partes metálicas del automotor.

El intervalo de temperatura para el análisis termogravimétrico fue de 25 a 500 °C, con un programa de calentamiento lineal de 10 °C/min., utilizando una atmósfera dinámica de aire.

Las pruebas se realizaron a presión atmosférica y con una masa de la muestra a analizar de 10 mg. La pérdida de masa se registró como % perdido con respecto a la masa inicial. Los datos son registrados en gráficos, temperatura (°C) vs peso de la muestra (%).

Los resultados del análisis termogravimétrico se presentan en las Tablas No. 13, 14 y 15.

Tabla No. 13

Compuesto	Estabilidad térmica (°C) <3% masa
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> (39)	25-148.8
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> etilendiamina (50)	25-166.6
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> dietilentriamina (51)	25-171.4
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> trietilentetramina (52)	25-173.8
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> tetraetilenpentamina (53)	25-152.4

**Tabla No. 14**

<b>Compuesto</b>	<b>Estabilidad térmica (°C)</b> <b>&lt;3% masa</b>
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> (40)	25-161.9
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> etilendiamina (54)	25-173.8
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> diétilentriamina (55)	25-177.4
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> triétilentetramina (56)	25-190.5
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> tetraétilenpentamina (57)	25-180.9

**Tabla No. 15**

<b>Compuesto</b>	<b>Estabilidad térmica (°C)</b> <b>&lt;3% masa</b>
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> (41)	25-180.3
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> etilendiamina (58)	25-176.9
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> diétilentriamina (59)	25-188.1
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> triétilentetramina (60)	25-211.9
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> tetraétilenpentamina (61)	25-191.6

#### **4.5. Evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina**

##### **4.5.1. Resultados de la evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas a nivel laboratorio (ISD)**

Las pruebas de evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina, se realizaron con un equipo **ISD** (Induction System Deposit)<sup>57</sup>, que simula la formación de depósitos en los sistemas de inducción; esto es, se simulan las condiciones en las cuales la mezcla aire/combustible entra en contacto con las superficies metálicas calientes del automotor. El peso de los depósitos formados es indicativo del comportamiento del combustible con y sin aditivo. El procedimiento del método se presenta en la parte experimental.



Para estudiar el efecto del dispersante polimérico, en la prueba ISD, se hizo uso de la siguiente clasificación:

**Depósitos de Flama**

(Depósitos de Carbono)

1. Superficie limpia.
2. Superficie con flameado suave (depósitos tenues) sobre el área de esparado.
3. Superficie con flama considerable (depósitos cubriendo parcialmente el área de esparado).
4. Superficie totalmente flameada (superficie con depósitos cubriendo totalmente el área de esparado).

**Depósitos de Resinas**

(Depósitos de Carbono Tipo Laca)

- A. Superficie limpia.
- B. Superficie con gotas de depósitos, cercanas al área de esparado.
- C. Superficie con abundantes depósitos sobre el área de esparado.
- D. Superficie cubierta totalmente de depósitos.

La gasolina utilizada para las pruebas fue **MAGNA SIN**, sin aditivo, obtenida de la Refinería de Tula, Hidalgo.

Esta gasolina fue evaluada como 3A (3 = superficie totalmente flameada; esto es, cubierta con depósitos de carbono, A = no hay depósitos tipo laca), calificación que se tomó como referencia para la evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas.

Las condiciones de trabajo fueron: 100 mL de gasolina, 374 °F (190 °C), 28 psig, y un tiempo prueba de 50 minutos. Todas las pruebas se realizaron por duplicado, la concentración de las poli(óxido de propilen) aminas fue de 200 ppm.

En las Tablas No. 16, 17 y 18 se presentan los resultados de la evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas.

**Tabla No. 16**

Compuesto	Evaluación
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> etilendiamina (50)	0.0A
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> dietilentriamina (51)	0.0A
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> trietilentetramina (52)	0.0A
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> tetraetilenpentamina (53)	0.0A

**Tabla No. 17**

Compuesto	Evaluación
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> etilendiamina (54)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> dietilentriamina (55)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> trietilentetramina (56)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> tetraetilenpentamina (57)	0.0A

Tabla No. 18

Compuesto	Evaluación
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> etilendiamina (58)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> dietilentriamina (59)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> trietilentetramina (60)	0.0A
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> tetraetilenpentamina (61)	0.0A

Los resultados de estas pruebas nos dan una aproximación cualitativa del funcionamiento de estos dispersantes poliméricos, se observa que presentan una adecuada capacidad como inhibidores de depósitos; sin embargo, la naturaleza de estos resultados impide realizar una discriminación real de los mismos, ya que no nos permite observar ninguna correlación de la capacidad inhibitoria de depósitos de los dispersantes poliméricos, con la estructura química y el peso molecular de los mismos.

#### 4.5.2. Resultados de la evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas en pruebas de banco (motor monocilíndrico)<sup>58</sup>

La capacidad inhibitoria de depósitos por parte de los dispersantes poliméricos, consiste en la evaluación de los depósitos formados en el interior de un motor monocilíndrico de combustión interna de 4 H.P., 4 tiempos, enfriado por aire. Estos depósitos son evaluados principalmente en la válvula de admisión y en forma secundaria en la cámara de combustión.

En el presente estudio, únicamente se realizó la evaluación en válvulas de admisión. La válvula de admisión es pesada al inicio y al final de la prueba, y por diferencia de pesos se obtienen los depósitos formados por la gasolina en estudio. El procedimiento de la prueba se presenta en la parte experimental.

La eficiencia del polímero dispersante se obtiene con la siguiente ecuación:

$$E_A(\%) = \frac{D_A - D_R}{D_R} \times 100$$

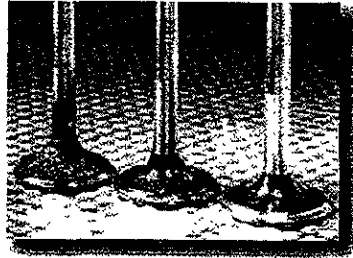
Donde:

$E_A$  = Eficiencia del aditivo (%)

$D_A$  = Depósitos en válvula de admisión formados por la gasolina con aditivo (mg)

$D_R$  = Depósitos en válvula de admisión formados por la gasolina de referencia, sin aditivo, (mg)

La siguiente imagen nos muestra tres diferentes válvulas, la primera es el resultado de una gasolina sin aditivo, la segunda y tercera refleja la capacidad de un aditivo para la inhibición de depósitos, siendo más eficiente en la tercera.



#### 4.5.2.1. Correlación de los resultados de la reducción de depósitos con el número de nitrógenos de los dispersantes poliméricos

En las Tablas No. 19, 20 y 21, se presentan los resultados de las poli(óxido de propilen) aminas, en las pruebas de banco (motor monocilíndrico), así como sus respectivas gráficas.

Tabla No. 19

Compuesto	(%) Reducción de Depósitos
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> etilendiamina (50)	33.8
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> dietilentriamina (51)	56.9
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> trietilentetramina (52)	68.1
Isopropoxipoli(óxido de propilen) <sub>16</sub> tetraetilenpentamina (53)	69.0

Gráfica No. 1. Reducción de depósitos en función del número de nitrógenos en los dispersantes poliméricos (50, 51, 52 y 53)

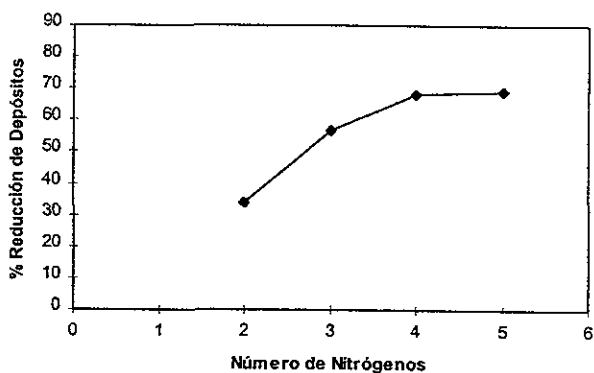


Tabla No. 20

Compuesto	(%) Reducción de Depósitos
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> etilendiamina (54)	33.9
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> diétilentriamina (55)	66.3
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> triétilentetramina (56)	68.9
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>22</sub> tetraétilenpentamina (57)	69.8

Gráfica No. 2. Reducción de depósitos en función del número de nitrógenos en los dispersantes poliméricos (54, 55, 56 y 57)

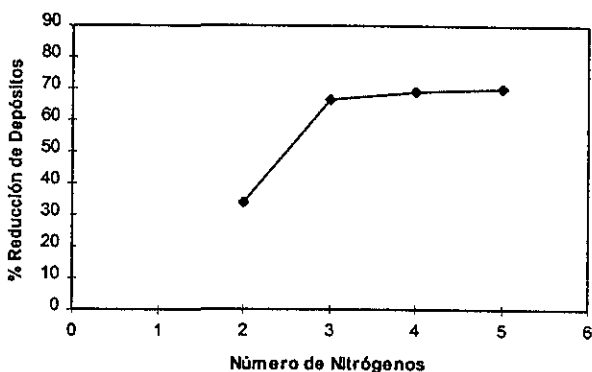
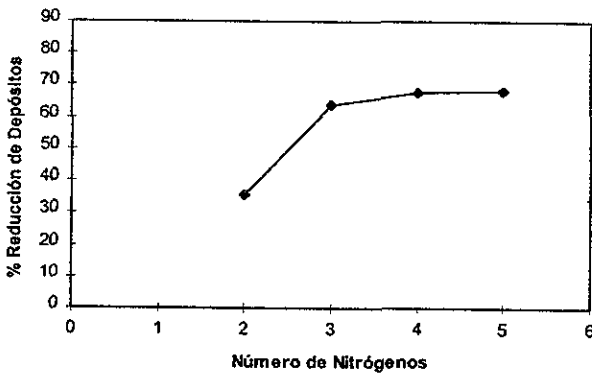


Tabla No. 21

Compuesto	(%) Reducción de Depósitos
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> etilendiamina (58)	35.6
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> dietilentriamina (59)	64.0
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> trietilentetramina (60)	67.7
propoxipoli(óxido de propilen) <sub>31</sub> tetraetilenpentamina (61)	68.3

Gráfica No. 3. Reducción de depósitos en función del número de nitrógenos en los dispersantes poliméricos (58, 59, 60 y 61)



Estas pruebas arrojaron resultados reales y cuantitativos, mismos que permiten observar una clara tendencia en la disminución de depósitos, con el aumento del número de nitrógenos en el dispersante polimérico.

Lo anterior nos lleva a considerar que la eficiencia, en la reducción de depósitos en gasolina, de un dispersante polimérico, es una **función del contenido de nitrógeno** en el mismo.

#### 4.5.2.2. Correlación de los resultados de la reducción de depósitos con la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos

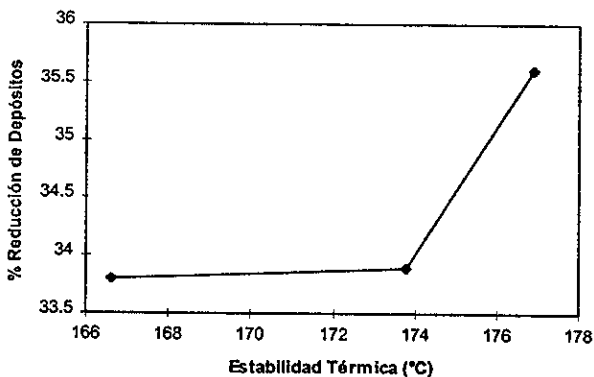
La eficiencia de un dispersante polimérico, de igual forma, esta en función de otras variables, tales como la estabilidad térmica, la concentración del dispersante polimérico en una formulación, la formulación misma, y la dosificación (concentración) del aditivo en la gasolina.

Para estudiar el efecto de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos, en la reducción de depósitos, confrontaremos los resultados de los tres diferentes pesos moleculares de cada una de las poli(óxido de propileno) aminas sintetizadas.

**Tabla No. 22**  
**Resultados de las poli(óxido de propileno) etilendiamina**

Compuesto	Estabilidad Térmica (°C)	(%) Reducción de Depósitos
50	166.6	33.8
54	173.8	33.9
58	176.9	35.6

**Gráfica No. 4.** Reducción de depósitos en función de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos (50, 54 y 58)



**Tabla No. 23**  
**Resultados de las poli(óxido de propileno) dietilentriamina**

Compuesto	Estabilidad Térmica (°C)	(%) Reducción de Depósitos
51	171.4	56.9
55	177.7	66.3
59	188.1	64.0

Gráfica No. 5. Reducción de depósitos en función de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos (51, 55 y 59)

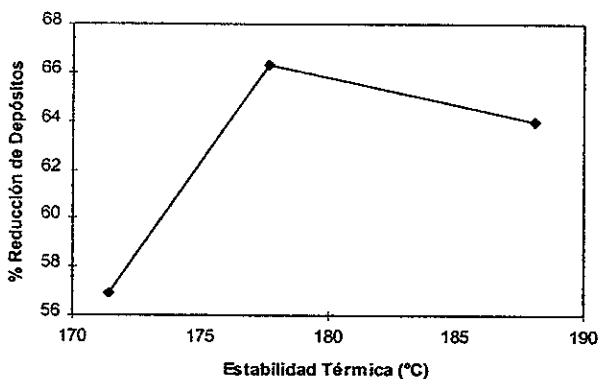
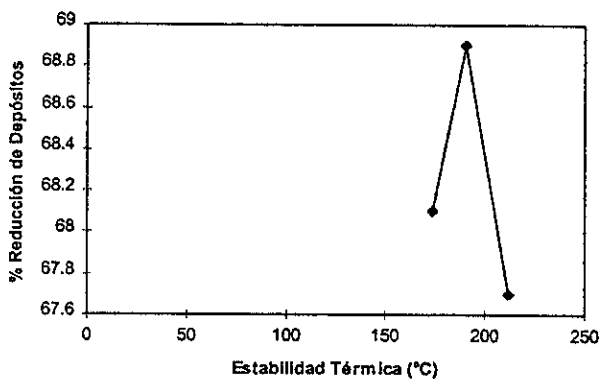


Tabla No. 24  
Resultados de las poli(óxido de propileno) trietilentetramina

Compuesto	Estabilidad Térmica (°C)	(%) Reducción de Depósitos
52	173.8	68.1
56	190.5	68.9
60	211.9	67.7

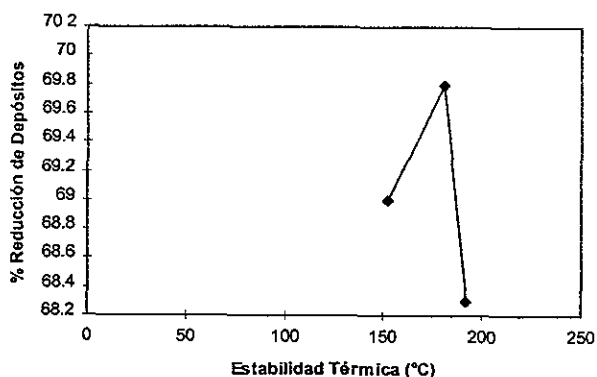
Gráfica No. 6. Reducción de depósitos en función de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos (52, 56 y 60)



**Tabla No. 25**  
**Resultados de las poli(óxido de propilén) tetraetilenpentamina**

Compuesto	Estabilidad Térmica (°C)	(%) Reducción de Depósitos
53	152.4	69.0
57	180.9	69.8
61	191.6	68.3

Gráfica No. 7. Reducción de depósitos en función de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos (53, 57 y 61)



Estos resultados muestran la influencia de la estabilidad térmica de los dispersantes poliméricos sobre la reducción de depósitos. En las gráficas encontramos que una estabilidad térmica superior a la óptima da como resultado una disminución en la reducción de los depósitos, ya que al aumentar el tiempo de vida de estos compuestos en el automotor, impide que estos se eliminen como productos de combustión, dando lugar a la carbonización de los mismos, lo cual incrementa la cantidad de depósitos en el sistema de inducción de combustible de un automotor.



#### 4.6. Resultados teóricos y correlación estructura-actividad de las poli(óxido de propileno) aminas como dispersantes poliméricos en gasolina

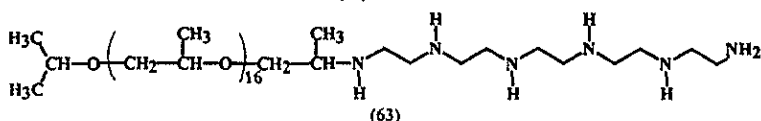
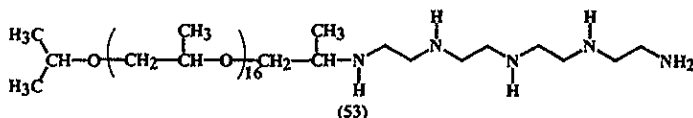
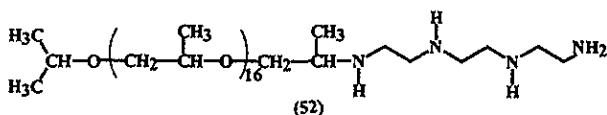
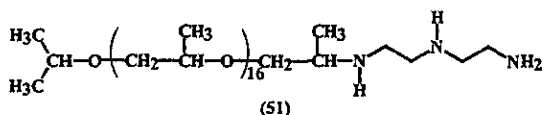
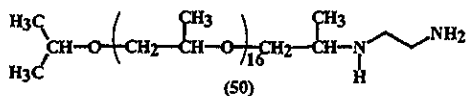
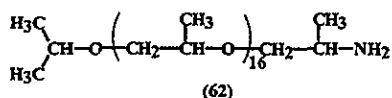
En los últimos años, los métodos teóricos de cálculo<sup>40-42</sup> han avanzado lo suficiente como para proporcionar resultados que concuerdan en alto grado con lo observado experimentalmente.

Los cálculos se realizaron por el método semiempírico AM1<sup>46,47</sup> (Austin Model 1), de Química Cuántica, utilizando el Software HYPERCHEM 5<sup>39</sup> de Modelación Molecular.

Tabla No. 26  
Optimización de Geometría

Compuesto	E(RHF) Kcal/mol	HOMO eV	LUMO eV	$\Delta E$ (P.I.)	St <sup>+</sup> Å <sup>2</sup>
62	-179943.45	-9.888372	1.866652	11.75502	---
50	-192212.12	-9.502237	1.859697	11.36193	96.300
51	-204481.44	-9.481463	1.860778	11.34224	145.100
52	-216750.86	-9.471382	1.861032	11.33241	192.800
53	-229020.25	-9.467201	1.861452	11.32865	261.700
63	-241287.82	-9.448886	1.859162	11.30804	---

\*Area Superficial Total (Å<sup>2</sup>)

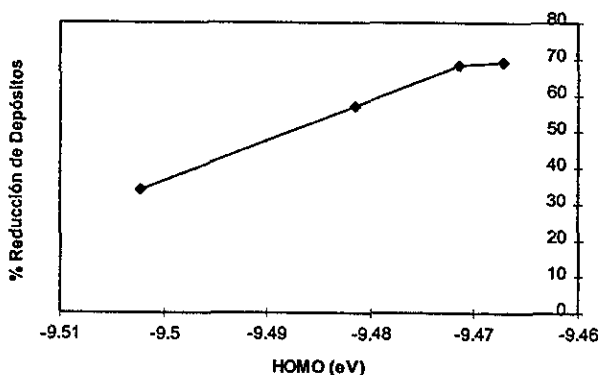


Los estudios de correlación entre la estructura molecular de las poli(óxido de propilen) aminas y su actividad como dispersantes poliméricos en gasolina, se realizaron entre la reducción de depósitos y las energías de los orbitales frontera, así como con el potencial de ionización y el área superficial total<sup>40-42,48</sup>. Las siguientes tablas y gráficas presentan los resultados obtenidos.

**Tabla No. 27**  
Correlación del % de Reducción de Depósitos con las energías del HOMO

Compuesto	HOMO (eV)	(%) Reducción de Depósitos
50	-9.502237	33.8
51	-9.481463	56.9
52	-9.471382	68.1
53	-9.467201	69.0

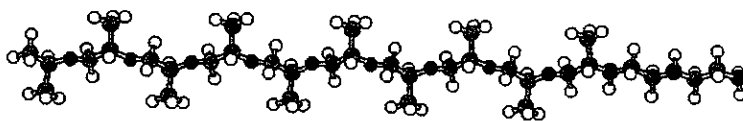
**Gráfica No. 8. % Reducción de Depósitos vs Energías HOMO**



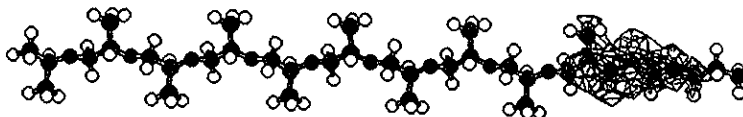
La reducción de depósitos se incrementa con el aumento en la energía del (HOMO)<sup>48</sup>, la mayor contribución al HOMO es por parte de la cadena de la poliamina, como se muestra en las imágenes de una de las estructuras optimizadas de los dispersantes poliméricos. Esto nos hace considerar la parte de la amina como el sitio reactivo frente al ataque de un electrófilo<sup>50</sup>. De acuerdo a esto y a la correlación, reducción de depósitos vs número de nitrógenos, al incrementar el número de nitrógenos en los dispersantes poliméricos, dará como resultado una mayor reducción de depósitos.

Se calcularon los orbitales frontera para poder apreciar la distribución electrónica en este tipo de sistemas, considerando que son capaces de albergar densidad de carga.

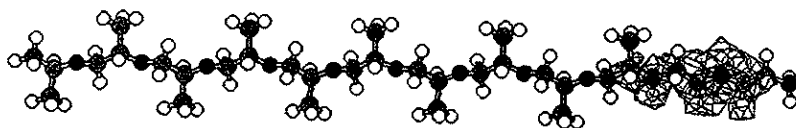
**Molécula optimizada de la isopropoxipoli(óxido de propilen) dietilentriamina**



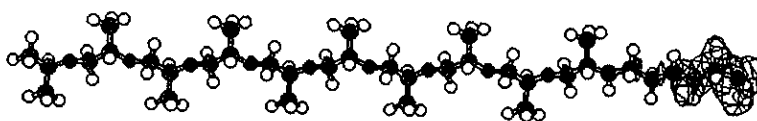
**HOMO 0**



### HOMO 1



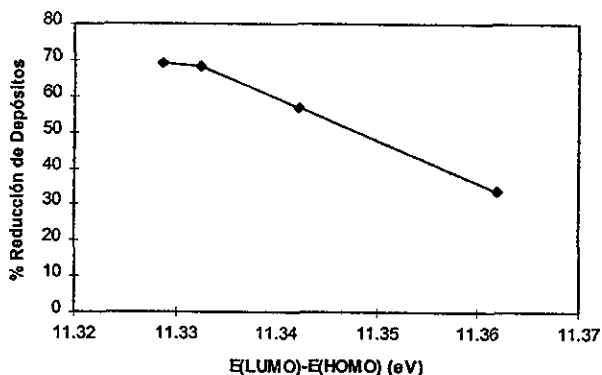
### HOMO 2



**Tabla No. 28**  
**Correlación del % de Reducción de Depósitos con las energías del Potencial de Ionización**

Compuesto	$\Delta E$ (P.I. eV)	(%) Reducción de Depósitos
50	11.36193	33.8
51	11.34224	56.9
52	11.33241	68.1
53	11.32865	69.0

**Gráfica No. 9. % Reducción de Depósitos vs Energías Potencial de Ionización**

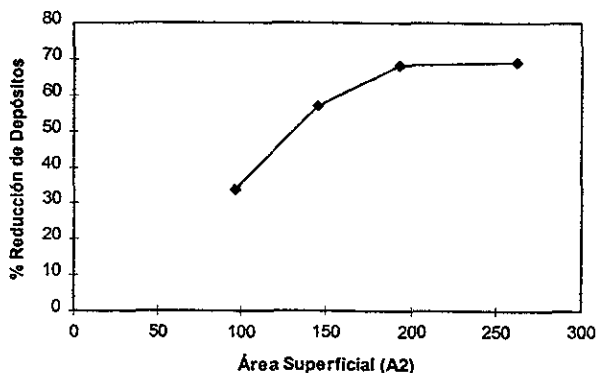


La reducción de depósitos se incrementa con la disminución en la energía del Potencial de Ionización, esto nos habla de una factible promoción electrónica de los orbitales ocupados del electro-donador a orbitales desocupados del electro-aceptor (superficies metálicas del automotor). De esta forma moléculas electrodonadoras, como es el caso de la poliamina en estos dispersantes poliméricos, con bajos potenciales de ionización<sup>48</sup>, se espera que sean buenos inhibidores de depósitos.

Tabla No. 29  
Correlación del % de Reducción de Depósitos con el Área Superficial<sup>48</sup>

Compuesto	S (Å <sup>2</sup> )	(%) Reducción de Depósitos
50	96.300	33.8
51	145.100	56.9
52	192.800	68.1
53	261.700	69.0

Gráfica No. 10. % Reducción de Depósitos vs Área Superficial (Å<sup>2</sup>)



El Área Superficial<sup>48</sup> de la poliamina en los dispersantes poliméricos, es otro de los parámetros que nos permitió realizar una mejor correlación estructura-actividad, como lo muestra la gráfica No. 10, al aumentar el área, se incrementa el % Reducción de Depósitos, lo cual confirma que uno de los parámetros más importantes que determinan la capacidad de inhibición de depósitos, es el número de nitrógenos presentes en los dispersantes poliméricos. Cabe mencionar, que estos nitrógenos deben estar con un mínimo o nulo impedimento estérico; esto es, aminas primarias y secundarias.

La parte de la amina en los dispersantes poliméricos se une a la superficie metálica, con la cadena oleofílica proyectada en el combustible, dando como resultado la formación de una película protectora, que evita la deposición de material carbonaceo.

La película protectora, del dispersante polimérico, solo debe tener un determinado tiempo de vida, el cual es optimizado por su estabilidad térmica, para terminar su vida como productos de combustión.

Un dispersante polimérico con bajo impedimento estérico y una mayor polaridad en la poliamina lineal (incremento en el número de nitrógenos, con una amina primaria terminal), permitirá un contacto más eficiente de la molécula con la superficie metálica, originando un mayor cubrimiento de la misma, incrementando su capacidad como inhibidor de depósitos carbonaceos.

Los depósitos ya formados serán removidos lentamente por los dispersantes poliméricos, dada la mayor polaridad de estos, con respecto a los depósitos de carbono, esto origina que sean desplazados y eliminados completamente de las superficies metálicas.

Para poder calcular las interacciones entre el dispersante polimérico y la superficie metálica, se considera un sistema de reacción entre los mismos. Cuando dos reactivos se aproximan uno al otro, ocurre una perturbación mutua de los orbitales moleculares. La energía total de perturbación<sup>43,44</sup>, es producida por una interacción usualmente acompañada por la formación de una unión química.

La interacción entre el dispersante polimérico y la superficie metálica (átomos de Fe), mediante uniones químicas, se puede estudiar de una forma aproximada<sup>49</sup>, obteniendo la fracción electrónica transferida del HOMO del dispersante polimérico al LUMO del átomo de Hierro,  $\Delta N$ .

El átomo de hierro tiene una configuración electrónica  $3d^8$ , con dos electrones desapareados, los cuales por la interacción entre las dos especies, podrían aparearse dando como resultado un orbital  $3d$  vacío, el cual junto con los orbitales disponibles  $4s$ ,  $4p$  y  $4d$ , tenderán a ser ocupados por los electrones libres de los nitrógenos de las poliaminas en los dispersantes poliméricos, dando lugar a la formación de enlaces covalentes coordinados entre el ligante y el metal.

La transferencia parcial de electrones, en nuestro estudio, se considera solo como una posibilidad, ya que la energía o intensidad de la interacción entre el dispersante polimérico y la superficie metálica no se cuantificó, por lo cual, no podemos afirmar que ocurra tal transferencia electrónica.

Sin embargo consideramos una unión química entre estas dos especies, ya que esta se encuentra presente aún si se logra por interacciones débiles<sup>44</sup>.

De acuerdo a Pearson, las definiciones aproximadas y operacionales del potencial químico electrónico ( $\mu$ ) y la dureza absoluta ( $\eta$ ) de un sistema químico son<sup>50</sup>:

$$-\mu = (I + A) / 2 = \chi$$

$$\eta = (I - A) / 2$$

Donde: **I = Potencial de Ionización**

**A = Afinidad Electrónica**

Asimismo  $(I + A) / 2$  es la electronegatividad de Mulliken para átomos, mientras que para cualquier sistema ( $\chi$ ) es la electronegatividad absoluta.

De acuerdo al Teorema de Koopman, las energías de los orbitales frontera están dadas como<sup>45</sup>:

$$-E_{\text{HOMO}} = I$$

$$-E_{\text{LUMO}} = A$$

Considerando el sistema de reacción, hierro metálico y un dispersante polimérico, el flujo de electrones ocurrirá desde la especie de más bajo valor de electronegatividad  $\chi$  a la especie de más alto valor de electronegatividad  $\chi$ , hasta que se igualen los potenciales químicos. Como una primera aproximación,  $\Delta N$  esta dada por<sup>49</sup>:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{DP}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{DP}})}$$

DP = Dispersante Polimérico [poli(óxido de propilen) amina]

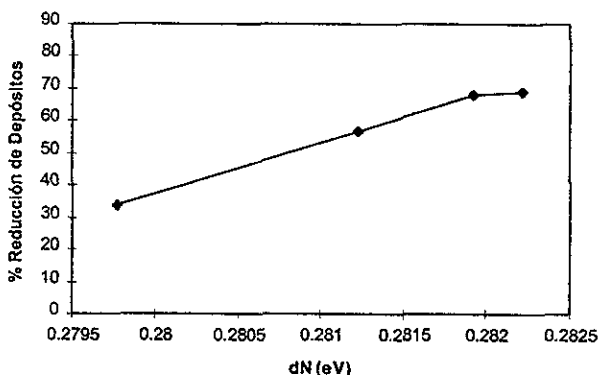
Usando los valores de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO (I y A respectivamente), obtenidos de los cálculos realizados por el método semiempírico AM1 de química cuántica; considerando  $I = A$  para superficies metálicas (metales agregados)<sup>45</sup> y utilizando el valor teórico de  $\chi = 7.0$  eV, para Hierro<sup>49</sup>, se procedió al cálculo de la fracción de electrones transferidos de las polieter aminas al átomo de Hierro  $\Delta N$ .



**Tabla No. 30**  
**Determinación de  $\Delta N$  de las poli(oxido de propilen) aminas**

Compuesto	$\Delta N$	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	% Reducción de Depósitos
50	0.27977	5.68096	3.82127	33.8
51	0.28122	5.67112	3.81034	56.9
52	0.28192	5.66620	3.80514	68.1
53	0.28221	5.66432	3.80287	69.0

**Gráfica No. 11. % Reducción de Depósitos vs  $\Delta N$  (eV)**



Los resultados muestran claramente que el % de inhibición de depósitos (% Reducción de Depósitos), se incrementa con un aumento en el valor de  $\Delta N$ . Otra forma de analizar este fenómeno, es que los electrones de las especies que interaccionan, sincronizan sus movimientos para reducir al mínimo la repulsión electrón-electrón y aumentar al máximo la atracción electrón-núcleo, lo cual indica una penetración de la nube electrónica del átomo de nitrógeno por el átomo de hierro. Esto nos hace considerar que el átomo de nitrógeno se encuentra más cerca del átomo de hierro.

Estas consideraciones aunadas a los resultados obtenidos al analizar la distribución electrónica de la molécula, donde se encontró que la mayor contribución al HOMO es por parte de la cadena de la poliamina, por lo cual se considera a la amina como el sitio reactivo frente al ataque de un electrófilo (superficie metálica), y a los resultados del cálculo del Potencial de Ionización, que nos hablan de una factible promoción electrónica de los orbitales ocupados de la poliamina (electro-donador) a orbitales desocupados del electro-aceptor (superficies metálicas del automotor). Soporta la idea de que la interacción entre el dispersante polimérico y la superficie metálica se incrementa al aumentar el número de nitrógenos en el mismo; esto es, aumenta el número de uniones sobre la superficie metálica, originando una mayor adherencia sobre la misma, lo cual da como resultado un aumento en la capacidad de inhibición de los depósitos.

#### **4.7. Concentración micelar crítica de los dispersantes poliméricos**

La eliminación total de los depósitos, los cuales permanecen suspendidos en la mezcla aire/vapor de combustible, al inhibirse su deposición sobre las superficies metálicas, se realiza a través de la formación de micelas.

Se ha observado que la tensión interfacial sufre cambios importantes en una región de concentraciones, conocida como la concentración micelar crítica (cme). Cuando la concentración del dispersante polimérico excede su concentración micelar crítica, las moléculas del dispersante en exceso se agregan alrededor de las especies iniciadoras de grandes depósitos, formando pequeños aglomerados coloidales conocidos como micelas, lo cual evita que el material pequeño se incremente formando depósitos de alto peso. Estas micelas son arrastradas por la mezcla aire/vapor de combustible, pasando en estado inocuo a través del sistema de inducción del automotor, para ser eliminadas como productos de combustión. Una propiedad importante de las micelas, es su capacidad para solubilizar material insoluble, lo cual da como resultado la fragmentación de depósitos grandes ya formados para su posterior eliminación.

El conocimiento de la concentración micelar crítica, es un factor importante en el diseño de un aditivo, ya que presenta un efecto sinérgico con el mecanismo de interacción entre el dispersante polimérico y la superficie metálica, en la inhibición de los depósitos de sustancias orgánicas.

En la Tabla No. 31, se indican los intervalos de concentración que se asocian con la concentración micelar crítica.

Tabla No. 31

Compuesto	Temperatura (°C)	Intervalo de Concentración en (g/mL)	cmc X 10 <sup>4</sup>
50	23.6	0.00027-0.00032	3.0 ± 0.3
51	23.2	0.00027-0.00032	3.0 ± 0.3
52	23.6	0.00027-0.00032	3.0 ± 0.3
53	23.5	0.00027-0.00032	3.0 ± 0.3
54	23.4	0.00011-0.00032	2.0 ± 0.9
55	23.8	0.00053-0.00085	6.9 ± 1.6
56	23.6	0.00050-0.00058	5.4 ± 0.4
57	23.5	0.00032-0.00053	4.3 ± 1.1
58	23.5	0.00021-0.00027	2.4 ± 0.3
59	23.6	0.00027-0.00030	2.9 ± 0.2
60	23.4	0.00030-0.00050	4.0 ± 1.0
61	23.8	0.00038-0.00032	3.5 ± 0.3

En ningún caso se encontró una tendencia única cuando se analiza la variación en el número de nitrógenos de la poliamina y/o el peso molecular del dispersante polimérico. El intervalo de concentración es de 2.0 a 6.9 X 10<sup>-4</sup> g/mL.

La concentración óptima para el mejor desempeño de un dispersante polimérico, en la reducción de depósitos, deberá estar alrededor de la concentración micelar crítica. Por lo tanto, el intervalo de concentraciones señalado corresponde a las concentraciones óptimas para estos compuestos.

Un aditivo para gasolina esta constituido por varios componentes que son: un dispersante polimérico, un fluidizante o acarreador, un desemulsionante, un inhibidor de corrosión y un disolvente. De acuerdo a esto la formulación es otro de los factores importantes en el diseño de un aditivo.

Así los resultados de este estudio podrán ser aplicados en el desarrollo de nuevos productos de mayor eficiencia y menor costo.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de Infrarrojo (IR) se realizaron en un Espectrofotómetro Perkin-Elmer 559-B de rejilla, en película. Las longitudes de onda de absorción de las bandas características se dan en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (R.M.N.- $^1\text{H}$  a una frecuencia de 500.1 MHz) y de Carbono Trece (R.M.N.- $^{13}\text{C}$  a una frecuencia de 125.7 MHz), se determinaron en un Espectrómetro Bruker DMX500, utilizando Cloroformo Deuterado como disolvente y Tetrametilsilano como referencia interna. Los desplazamientos químicos se dan en ppm, relativas al TMS, utilizando el parámetro  $\delta$ .

Los Pesos Moleculares fueron determinados en un Cromatógrafo de Permeación en Gel, Waters, con detector de índice de refracción y detector Wyatt Technology de dispersión de luz. Se utilizó tolueno como disolvente y estándares de poliestireno de pesos moleculares 162, 440, 551, 1250, 1940 y 4950. Las condiciones de operación fueron 34 °C y un flujo de 1mL/min. Todos los estándares y las muestras fueron filtradas con membranas MILLIPORE, de tamaño de poro de 0.22 y 0.45  $\mu\text{m}$ .

El análisis termogravimétrico se realizó en un instrumento Thermogravimetric Analyzer DUPONT, en atmósfera dinámica de aire (25 mL/min), el intervalo de temperatura para el análisis fue de 25 a 500 °C, con un programa de calentamiento lineal de 10 °C/min. Las pruebas se realizaron a presión atmosférica y con muestras de aproximadamente 10 mg. Las muestras fueron previamente secadas en vacío a 35 °C por 24 horas. La pérdida de masa se registro como % perdido con respecto a la masa inicial.

Las poliaminas: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y tetraetilenpentamina; el bromo y la trifeníl fosfina, fueron obtenidas con grado de pureza absoluta de Aldrich Chem. Comp., y fueron usados tal como se recibieron.

Los poli(óxido de propileno) fueron obtenidos como muestras industriales de las Compañías: BASF, DUPONT, ETHYL y OCTEL.

Los disolventes: cloroformo, hexano, tolueno, éter, acetato de etilo, e isopropanol, se obtuvieron con grado analítico de los laboratorios J. T. Baker.

## 5.1. Síntesis de los bromuros de poli(óxido de propileno)

### Síntesis del bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno)

En un matraz de 100 mL de fondo redondo, de una boca con junta esmerilada 14/20, equipada con un embudo de adición de presión compensada y una barra magnética, se colocaron 10g (9.71 mmol) de isopropoxipoli(óxido de propileno) (39), 3.0524g (11.65 mmol) de trifenilfosfina (42), con 10 mL de cloroformo, la mezcla de reacción se agitó hasta que la solución fue homogénea. La mezcla de reacción se enfrió entre 0 y 10 °C y manteniendo la agitación se le adicionaron 1.864g (11.65 mmol) de bromo (43) en 10 mL de cloroformo; el intermediario bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) oxitriphenilfosfonio (45), empezó a precipitar inmediatamente después de iniciar la adición del bromo. Finalizada la adición, la mezcla de reacción se agitó por 60 minutos manteniendo la temperatura entre 30-40 °C. Al término del tiempo de reacción, la mezcla fue calentada lentamente para eliminar el HBr generado. Posteriormente se montó un equipo de destilación, la mezcla de reacción fue destilada hasta que se eliminó totalmente el disolvente.

El producto se aisló agitando la mezcla de reacción por seis horas con hexano. El residuo 3.3238g, se eliminó por filtración y se identificó por su punto de fusión 156-157°C como óxido de trifenilfosfina (11.95 mmol).

El producto en hexano fue tratado con una solución al 10% de tiosulfato de sodio, se realizaron tres lavados con porciones de 20 mL de esta solución. De esta forma se eliminó el bromo remanente. El disolvente fue eliminado por evaporación al vacío. El bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46), se obtuvo como un líquido amarillo 9.87g, 93% de rendimiento.

**I.R. (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2970-2867; 1455; 1373; 1344; 1109, 1013; 927; 542.

**RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  4.14 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 1.68 (d, 3H), 1.13 (d, 3H), 1.08 (d, 6H).

**RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):**  $\delta$  75.30, 75.14, 74.95; 73.16, 72.75; 17.40, 17.24, 17.12; 67.16; 66.01; 46.99; 22.47; 18.31.

### **Síntesis de los bromuros de propoxipoli(óxido de propileno) (48 y 49)**

La síntesis de estos derivados se llevó a cabo, bajo la misma técnica que para obtener el bromuro de isopropoxi(óxido de propileno) (46).

#### **Síntesis del bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (48)**

Se utilizaron 10g (7.09 mmol) de propoxipoli(óxido de propileno) (40), 2.044g (7.80 mmol) de trifenilfosfina y 1.246g (7.80 mmol) de bromo.

El producto bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (48), se obtuvo como un líquido amarillo, 9.687g, 92% de rendimiento.

**I.R. (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2970-2867; 1454; 1373; 1344; 1109, 1013; 928; 542.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  4.13 (m, 1H), 3.54 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.17 (t, 2H), 1.65 (d, 3H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 0.89 (t, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  75.12, 74.97, 74.78; 73.01, 72.61; 17.13, 17.01; 74.40; 71.14; 66.84; 66.01; 46.88; 22.40; 22.33; 17.91; 13.78.

#### **Síntesis del bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (49)**

Se utilizaron 10g (5.10 mmol) de propoxipoli(óxido de propileno) (41), 1.47g (5.61 mmol) de trifenilfosfina y 0.897g (5.61 mmol) de bromo.

El producto bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (49) se obtuvo como un líquido amarillo, 9.4930g, 92% de rendimiento.

**I.R. (Película,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2969-2870; 1455; 1373; 1343; 1108, 1012; 928; 542.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  4.10 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.17 ppm (t, 2H), 1.64 (d, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.09 (d, 3H), 0.88 (t, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):**  $\delta$  75.45, 75.28, 75.07; 73.30, 72.87; 17.38, 17.26, 16.89; 74.40; 71.26; 67.17; 66.37; 47.22; 22.64; 22.59; 18.03; 14.03.

## 5.2. Síntesis de las poli(óxido de propilen) aminas

### Síntesis de la isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>etilendiamina (50)

En un matraz de 100 mL de fondo redondo, de dos bocas con juntas esmeriladas 14/20, equipado con un refrigerante en posición de reflujo, un septum y una barra magnética, se colocaron 9.0g (8.23 mmol) de bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46) en 25 mL de tolueno, se adicionó lentamente, con agitación, 1.8 mL (0.03 mol) de etilen diamina (35). La mezcla se agitó y se le burbujó nitrógeno durante cinco minutos, se mantuvo en esta atmósfera y se calentó a reflujo por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Para remover el exceso de amina y la sal de amina cuaternaria que pudiera haberse formado, se realizaron dos extracciones con porciones de 10 mL de una solución al 10% de bicarbonato de sodio y 3 extracciones con porciones de 10 mL de una mezcla agua:isopropanol (3:1). El disolvente fue removido por evaporación al vacío. El producto se purificó mediante cromatografía en placa preparativa, cromatoplasmas de silicagel 60 F<sub>254</sub> con espesor de capa de 2 mm, utilizando una mezcla de eluyentes hexano:acetato de etilo 55:45.

La isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>etilendiamina (50), se obtuvo como un líquido amarillo, 6.9344g, 79% de rendimiento. El rendimiento fue calculado tomando como base el peso molecular teórico del producto sintetizado.

El Peso Molecular Promedio fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel: **PM = 1130 Dalton.**

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3484, 1675; 2968-2869; 1457; 1373; 1343; 1109, 1013; 926.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 2.79 (m, 4H), 2.35 (s, 3H), 1.13 (d, 3H), 1.08 (d, 6H), 1.01 (d, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 75.31, 75.15, 74.95; 73.18, 72.77; 17.40, 17.27, 17.16; 67.10; 52.38; 49.35; 41.87; 21.25; 18.35.

### **Síntesis de las poli(óxido de propilen) aminas, derivadas del bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno) (46)**

La síntesis de estos derivados se llevó a cabo, bajo la misma técnica que para obtener la isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>etilendiamina (50).

De esta forma se obtuvieron los siguientes derivados:

**Isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>dietilentriamina (51)**, para la síntesis de este derivado se utilizó como materia prima la dietilentriamina (36), obteniéndose un líquido amarillo con un rendimiento del 80% y un Peso Molecular Promedio PM = 1093 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3482, 1671; 2968-2869; 1457; 1373; 1343; 1109, 1014; 927.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 2.78 (t, 2H), 2.72 (m, 4H), 2.67 (t, 2H), 2.34 (s, 4H), 1.13 (d, 3H), 1.08 (d, 6H), 1.01 (d, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 75.22, 75.12, 74.98; 73.15, 72.73; 17.40, 17.23, 17.11; 67.10; 52.79; 52.07; 49.33; 46.46; 41.54; 21.21.

### **Isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>trietilentetramina (52)**

La síntesis de este derivado (53), se llevó a cabo utilizando como materia prima la trietilentetramina (37). El producto se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 79 % y un Peso Molecular Promedio PM = 1169 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3448, 1664; 2968-2869; 1457; 1373; 1344; 1109, 1013; 927.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 2.80 (m, 12H), 2.34 (s, 5H), 1.13 (d, 3H), 1.08 (d, 6H), 1.01 (d, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 75.25, 75.08, 74.94; 73.11, 72.68; 17.20, 17.15, 17.08; 67.10; 53.09; 52.30; 49.65; 49.23; 46.59; 41.55; 21.41.

### **Isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>tetraetilenpentamina (53)**

Para la obtención de la isopropoxipoli(óxido de propileno)<sub>16</sub>tetraetilenpentamina (53), se utilizó como materia prima la tetraetilenpentamina (38). Este derivado se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 77 % y un Peso Molecular Promedio PM = 1284 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3383, 1653; 2968-2869; 1458; 1373; 1343; 1110, 1014; 927.



RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 2.78 (t, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.73 (m, 12H), 2.35, 2.16 (s, 6H), 1.13 (d, 3H), 1.08 (d, 3H)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.25, 75.08, 74.94; 73.11, 72.68; 17.20, 17.15, 17.08; 67.10; 53.09; 52.30; 49.65; 49.23; 46.59; 41.55; 21.80.

### **Síntesis de las poli(óxido de propilen) aminas, derivadas del bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (48).**

De igual forma la síntesis de estos derivados se llevó a cabo, bajo la misma técnica que para obtener la isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>etilendiamina (50), los compuestos obtenidos son los siguientes:

#### **Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>22</sub>etilendiamina (54)**

Este derivado se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 79%, y un Peso Molecular Promedio PM = 1444 Dalton.

I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>): 3500-3300, 1637; 2969-2860; 1455; 1373; 1343; 1109, 1014; 926.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.32 (m, 1H), 3.18 (t, 2H), 2.78 (t, 2H), 2.66 (t, 2H), 1.89 (s, 3H), 1.55 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.89 (t, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.16, 75.00, 74.80; 73.03, 72.62; 17.39, 17.12, 17.01; 71.20; 66.75; 52.52; 49.56; 41.87; 22.32; 17.90; 13.78.

#### **Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>22</sub>dietilentriamina (55)**

El rendimiento obtenido para este derivado (líquido amarillo) fue del 80 %, con un Peso Molecular Promedio PM = 1485 Dalton.

I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>): 3500-3300, 1637; 2969-2859; 1455; 1373; 1343; 1109, 1014; 926.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.18 (t, 2H), 2.78 (t, 2H), 2.72 (m, 4H), 2.67 (t, 2H), 2.18 (sa, 4H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.89 (t, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.10, 74.94, 74.75; 72.97, 72.58; 17.07, 17.00, 16.96; 71.12; 66.78; 52.45; 51.97; 49.21; 46.36; 41.40; 22.26; 18.12; 13.72.

### **Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>22</sub>trietilentetramina (56)**

Este derivado se obtuvo como un líquido amarillo, con un rendimiento del 79 % y un Peso Molecular Promedio PM = 1593 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3395, 1576; 2971-2866; 1457; 1373; 1344; 1109, 1014; 928.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.30 (m, 1H), 3.17 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.66 (t, 2H), 2.73 (m, 8H), 2.34 (sa, 5H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.87 (t, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 75.15, 74.99, 74.79; 73.02, 72.62; 17.12, 17.00; 71.18; 66.76; 53.01; 52.23; 49.53; 49.11; 49.05; 46.50; 41.50; 22.30; 17.98; 13.76.

### **Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>22</sub>tetraetilenpentamina (57)**

Este derivado se obtuvo como un líquido amarillo, con un rendimiento del 78 % y un Peso Molecular Promedio PM = 1796 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3364, 1561; 2970-2866; 1458; 1373; 1343; 1109, 1014; 927.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.30 (m, 1H), 3.18 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.68 (t, 2H), 2.73 (m, 12H), 2.35 (sa, 6H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.87 (t, 3H).

**RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 75.13, 74.97, 74.78; 73.00, 72.60; 17.09, 16.98; 71.16; 66.67; 52.98; 52.87; 49.11; 48.99; 46.45; 41.42; 22.29; 17.98; 13.75.

### **Síntesis de las poli(óxido de propilen) aminas, derivadas del bromuro de propoxipoli(óxido de propileno) (49)**

La síntesis de estos derivados se llevó a cabo, bajo la misma técnica que para obtener la isopropoxipoli(óxido de propilen)<sub>16</sub>etilendiamina (50), las poli(óxido de propilen) aminas obtenidas son las siguientes:

### **Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>31</sub>etilendiamina (58)**

El rendimiento que se obtuvo para este compuesto (líquido amarillo) fue del 79 %, con un Peso Molecular Promedio PM = 2000 Dalton.

**I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>):** 3375, 1600; 2968-2871; 1454; 1373; 1343; 1108, 1014; 926.

**RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm):** δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.16 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.67 (t, 2H), 2.43 (sa, 3H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.88 (t, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.37, 75.20, 74.99; 73.23, 72.81; 17.31, 17.20, 16.85; 71.41; 67.06; 52.73; 49.77; 41.53; 22.52; 18.09; 13.96.

**Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>31</sub>dietilentriamina (59)**

Este derivado se obtuvo como un líquido amarillo con un rendimiento del 79 % y un Peso Molecular Promedio de PM = 2127 Dalton.

I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>): 3315, 1607; 2968-2870; 1456; 1373; 1342; 1109, 1014; 927.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.17 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.73 (m, 4H), 2.67 (t, 2H), 2.22 (sa, 4H), 1.55 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.88 (t, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.39, 75.22, 75.02; 73.25, 72.83; 17.33, 17.22; 71.44; 67.00; 52.88; 52.29; 49.43; 46.66; 41.71; 22.54; 13.98.

**Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>31</sub>trietilentetramina (60)**

El rendimiento que se obtuvo para este derivado (líquido amarillo) fue del 78 %, con un Peso Molecular Promedio PM = 2505 Dalton.

I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>): 3316, 1581; 2968-2870; 1454; 1373; 1343; 1109, 1013; 927.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.55 (m, 1H), 3.41 (d, 2H), 3.31 (m, 1H), 3.16 (t, 2H), 2.78 (t, 2H), 2.74 (m, 8H), 2.65 (t, 2H), 2.34 (sa, 5H), 1.56 (m, 2H), 1.13 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.88 (t, 3H).

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 75.39, 75.22, 75.01; 73.24, 72.82; 17.32, 17.20; 71.44; 67.07; 53.10; 52.93; 49.49; 49.18; 49.05; 46.44; 41.48; 22.54; 18.09; 13.98.

**Propoxipoli(óxido de propilen)<sub>31</sub>tetraetilenpentamina (61)**

Este compuesto (líquido amarillo) se obtuvo con un rendimiento del 77 % y un Peso Molecular Promedio PM = 2550 Dalton.

I.R. (Película, cm<sup>-1</sup>): 3316, 1581; 2968-2870; 1454; 1373; 1343; 1109, 1013, 927.

### 5.3. Método de laboratorio ISD<sup>57</sup> (Induction System Deposit), para la evaluación de las poli(óxido de propilen) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina

Las pruebas de evaluación se realizan con un equipo ISD (Induction System Deposit), este aparato simula las condiciones de trabajo de un automotor de combustión interna, produce depósitos sobre una superficie metálica caliente, simulando la formación de depósitos perjudiciales sobre las válvulas de admisión y los puertos exteriores de los automotores.

El aparato ISD, es una unidad completa que contiene el equipo necesario de control y requiere únicamente aire comprimido, agua para enfriamiento, electricidad y un lugar ventilado, para ser puesta en operación.

1. Contiene un reservorio o recipiente de vidrio con capacidad para 100 mL de gasolina, capaz de soportar hasta 1 psig.
2. Un sistema de medición de combustible, que mide el flujo del mismo hasta  $2 \pm 0.1$  mL/min.
3. Un sistema para medir aire, capaz de medir flujos de aire a 12 psig.
4. Un atomizador que usa aire para atomizar el combustible y dirigirlo sobre el tubo colector de depósitos.
5. Una chaqueta de enfriamiento de la boquilla del atomizador, que permite el enfriamiento de la misma, con lo cual se evita la evaporación del combustible.
6. Una barra de calentamiento, con un diámetro externo que se ajusta perfectamente al diámetro interno del tubo colector de depósitos, esta barra de calentamiento alcanza una temperatura de 800 °F.
7. Un regulador de temperatura, que controla la temperatura del tubo colector de depósitos.

El tiempo de prueba del ISD consta de 50 minutos/100mL de combustible rociado sobre el tubo colector de depósitos, seguido por 10 minutos de calentamiento húmedo y un breve tiempo de enfriamiento del tubo.

Durante la prueba, el regulador de la presión de combustible se ajusta a 28 pulg. de H<sub>2</sub>O, el regulador de la temperatura se ajusta a 374 °F. La gasolina se dosifica del reservorio de 100 mL, a un atomizador, donde la gasolina se mezcla con aire, el regulador de la presión de aire se ajusta a una presión de 12 psig. que es la adecuada para transportar el combustible en forma de pequeñas gotas, para incidir sobre la superficie metálica del tubo colector\*.

Los depósitos son colectados sobre el tubo caliente de aluminio o acero. Ambos materiales permiten pesar depósitos con una exactitud de  $\pm 0.1$  mg.

\*El tubo colector de depósitos se encuentra a peso constante.

#### 5.4. Método de banco<sup>58</sup> (motor monocilíndrico), para la evaluación de las poli(óxido de propileno) aminas, como dispersantes poliméricos en gasolina

Este procedimiento consiste en la evaluación de los depósitos formados en el interior de un motor monocilíndrico de combustión interna, de 4 H.P., 4 tiempos, enfriado por aire. Estos depósitos son evaluados principalmente en la válvula de admisión y en forma secundaria en la cámara de combustión.

Principalmente se debe verificar el armado del motor (cámara de combustión, guías de las válvulas y carburador), el cual deberá encontrarse completamente limpio. Las válvulas deberán ser verificadas en sus tolerancias de vástagos; calibradas y asentadas, para llevarlas a peso constante.

Esta prueba tiene una duración de 16 horas continuas, en donde la primera hora es considerada como período de estabilización de temperaturas del motor y del carburador, en esta hora se debe carburar el motor a 750 ppm de HC y 4% de CO con gasolina sin aditivo. En las subsecuentes horas de prueba el motor consumirá gasolina con aditivo, si la prueba no es considerada como referencia.

**Tabla No. 32**  
**Condiciones de Operación**

DESCRIPCIÓN	INTERVALO
Temperatura de aire de admisión	$50 \pm 2$ °C
Temperatura de aceite del motor	75 a 90 °C
Temperatura de gases de escape	280 a 470 °C
Velocidad del motor	$2100 \pm 20$ RPM
Consumo de aire	2.0 a 2.1 m <sup>3</sup> / hora
Sistema Blow-by	0.05 a 1.0 m <sup>3</sup> / hora

Las emisiones de hidrocarburos (HC) y de monóxido de carbono (CO), son tomadas cada 4 horas después de la carburación y promediadas al final de la prueba.

El consumo de combustible es de un volumen de 10 litros.

La válvula de admisión es pesada al inicio y al final de la prueba y por diferencia de pesos se obtienen los depósitos formados por la gasolina.

## 6. CONCLUSIONES

1. En los dispersantes poliméricos con una poliamina terminal de cadena lineal, un incremento en el número de nitrógenos, dará como resultado una mayor capacidad como inhibidores de depósitos.
2. De los cálculos realizados se puede establecer que los dispersantes poliméricos con una parte electrodonadora (poliamina), con un bajo potencial de ionización (una mayor energía del HOMO); esto es, una gran densidad electrónica sobre esta parte reactiva, presentaran una alta capacidad de reducción de depósitos.
3. Se estableció que el mecanismo más probable de acción de los dispersantes poliméricos, es por la interacción de la parte polar (poliamina lineal) del polímero mediante uniones químicas con la superficie metálica, formando una película protectora sobre esta superficie, que inhibe la deposición de los precursores de los depósitos y de esta forma se evita el fenómeno de agregación de los mismos, que da como resultado la formación de depósitos de sustancias orgánicas de alto peso molecular. Asimismo los dispersantes poliméricos tienen la capacidad de solubilizar depósitos o sus precursores, mediante la formación de micelas (**cmc**) que los eliminan totalmente, de los sistemas de admisión e inducción de combustible de los automotores, como productos de combustión.
4. La correlación entre la estructura de los dispersantes poliméricos y su capacidad para inhibir la formación de depósitos de sustancias orgánicas, es muy importante, tanto para conocimientos básicos, como para aplicaciones prácticas.
5. Los resultados de este estudio podrán ser aplicados en el desarrollo de nuevos productos de mayor eficiencia y menor costo.
6. El uso de dispersantes poliméricos, da como resultado una mejoría en el motor, relativa a su eficiencia y durabilidad, ya que aumentan la potencia del automotor, la economía del combustible es beneficiada, se evitan problemas de manejabilidad (problemas en el encendido, aceleración, etc.), se disminuye la frecuencia en el mantenimiento del automotor, y se tiene un control efectivo de las emisiones contaminantes, alargándose la vida del automotor.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

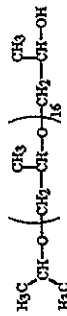
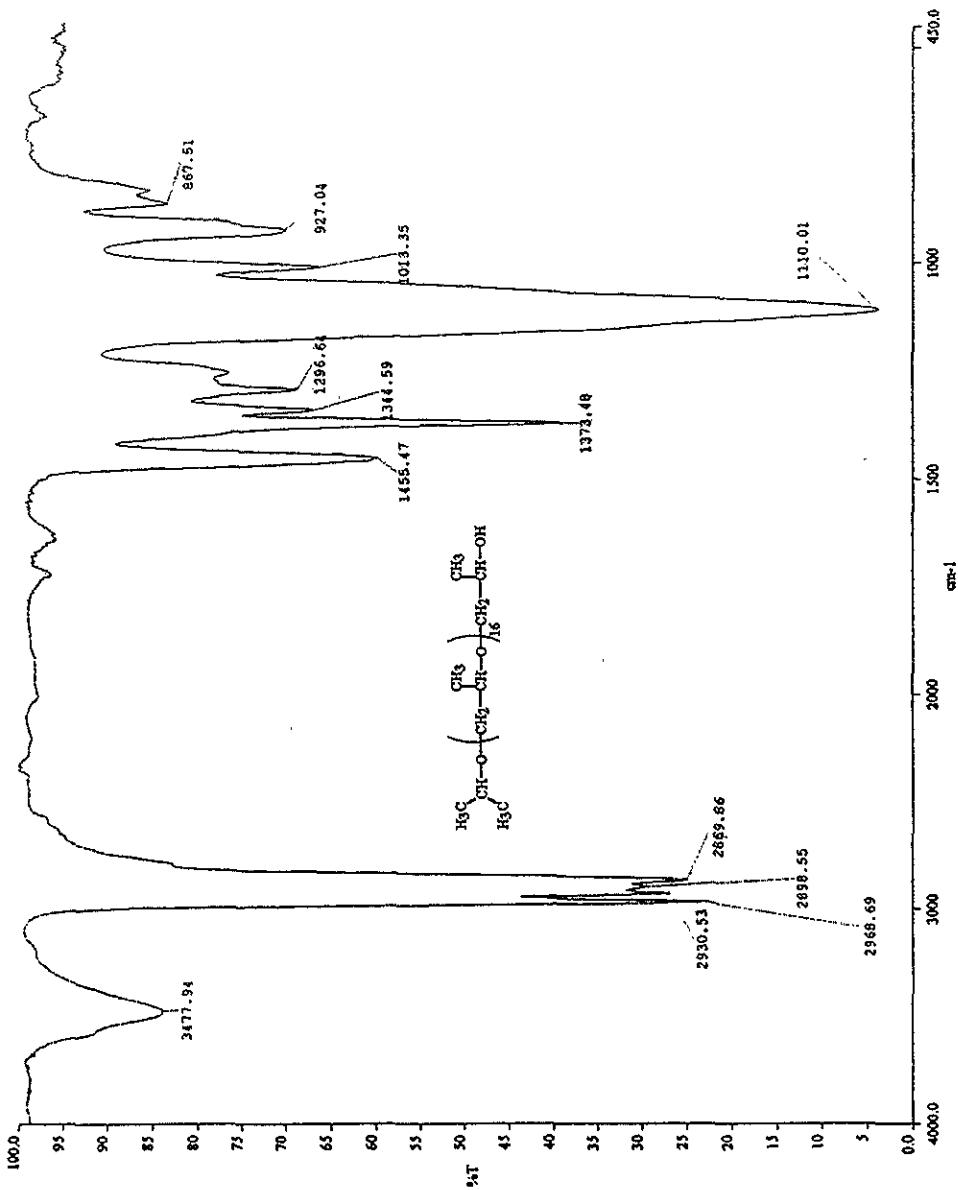
1. Papachristos, M.J., Ingamells, J. C., Richardson, W. L., and Davis, C. E., **Society of Automotive Engineers, 1993**, 1-14.
2. Lepperhoff, G., Schommers, J., and Leonhardt, H., **Society of Automotive Engineers, 1987**, 1-9.
3. Kalghatgi, G. T., **Society of Automotive Engineers, 1990**, 1-29.
4. Bitting, B., Gschwendtner, K. W., Kothe, M., and Ziwick, K.H., **Society of Automotive Engineers, 1987**, 1-20.
5. Tupa, R. C., and Dorer, C. J., **Society of Automotive Engineers, 1990**, 69-99.
6. Daneshgari, P., Borgmann, K., and Job, H., **Automotive Engineers, 1989**, 1-8.
7. Benson, J.D., and Yaccarino, P. A., **Society of Automotive Engineers, 1987**, 562-581.
8. Mason, M., **World Conference on Reformulation Fuels and Refinery Processing, March 21-23, 1995**, San Francisco California.
9. Peyla, R. J., **Fuel Reformulation, 1995**, 58-70.
10. Tupa, R. C., and Koehler, D. E., **Society of Automotive Engineers, 1988**, 1-17.
11. U. S. Pat., 4,604,103 (Aug. 5, 1986), Campbell, C. B. (To Chevron Research Company).
12. Kelemen, S. R., and Maxey, C. T., **Society of Automotive Engineers, 1995**, 83-90.
13. Cumming, W. M., **Lubrication, 1977**, 63, 1-12.
14. Stocky, T. P., Zahalka, T. L., and Udelhofen, J. H., **Fuel Reformulation, 1992**, 54-58.
15. U. S. Pat., 3,443,918 (May. 13, 1969), Kaustky, G. J. (To Chevron Research Company).
16. International Pat., PCT/GB94/01972 (March 23, 1995), Schilowitz, A. M. (To Exxon Research and Engineering Company).
17. Bert, J. A., Gething, J. A., Hansel, T. J., Newhall, H. K., Peyla, R. J., and Voss, D. A., **Society of Automotive Engineers, 1983**, 1-10.
18. Gibbs, L. M., **Oil & Gas Journal, 1989**, 60-65.
19. Keller, G. H., Shimcoski, D. A., and Blatz, F. J., **Society of Automotive Engineers, 1992**, 1-21.
20. Kipp, K. L., Ingamells, J. C., Richardson, W. L., and Davis, C. E., **Society of Automotive Engineers, 1970**, 1-21.
21. Haycock, R. F., **Fuel Additives and the Environment, 1990**, 1-8.
22. U. S. Pat., 4,985,047 (Jan. 15, 1991), Sung, R. L., and Daly, D. T. (To Texaco Inc.).
23. U. S. Pat., 4,332,595 (Jun. 1, 1982), Herbestman, S., Blasotti, J. B., and Brenman, M. F. (To Texaco Inc.).
24. Baiker, A., and Richartz, W., **Tetrahedron Letters, 1977**, 22, 1937-1938.
25. Baiker, A., and Richartz, W., **Helvetica Chimica Acta, 1978**, 61, 1169-1174.
26. International Pat., PCT/US84/01759 (May 9, 1985), Campbell, C. B. (To Chevron Research Company).
27. U. S. Pat., 5,559,270 (Sep. 24, 1996), Koehler, D. E., and Claffey, W. J., (To Petrokleen Ltd.).
28. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1992, Fifth Edition, VCH, pag. 379-579.
29. High Polymers, 1963, V. XIII, John Wiley & Sons., pag. 83-291.

30. Encyclopedia of Chemical Technology, 1994, Fourth Edition, V. 12, John Wiley & Sons., Pag. 271-302, 678-777, 915-959.
31. Steiner, E. C., Pelletier, R. R., and Trucks, R. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 86, 4678-4686.
32. Tani, H., Oguni, N., Lee, K., *Macromolecules*, 1972, 5, 819-820.
33. Inoue, S., Aida, T., Mizuta, R., and Yoshida, Y., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 1073-1079.
34. Schilling, F. C., and Tonelli, A. E., *Macromolecules*, 1986, 19, 1337-1343.
35. Haubenstock, H., Panchalingam, V., and Odian, G., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2789-2799.
36. Rius, C. A., *Curso de Modelación Molecular*, Apuntes, Agosto 1997.
37. Pilar, F. L., *Elementary Quantum*, Second ed., MacGraw-Hill, 1990, pag. 490-509.
38. Atkins, P. W., and Friedman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics*, Third ed., Oxford, 1996, pag. 307-319.
39. Hyperchem Computational Chemistry. Molecular Visualization and Simulation, 1994.
40. Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1463.
41. Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4550-4557.
42. Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3300-3303.
43. Klopman, G., and Hudson, R. F., *Theoret. Chim. Acta*, 1967, 8, 165-174.
44. Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 223-234.
45. Dewar, M. S., and Thiel, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 99, 4899-4917.
46. Dewar, M. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., and Stewart, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3902-3909
47. Dewar, M. S., and Dieter, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 8075-8086.
48. Awad, G. H., Assad, A. N., Gaber, A. M., and Masson, S. S., *Protection of Metals*, 1997, 33, 509-516.
49. Sastri, V. S., and Perumareddi, J. R., *Corrosion*, 1997, 53, 617-622.
50. Pearson, R. G., *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 734.
51. Cason, J., and Correia, J. S., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 3645-3649.
52. Schaefer, J. P., and Weinberg, D. S., *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 2635-2639.
53. Weiss, R. G., and Snyder, E. I., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 403-406.
54. Cooper, A. R., *Determination of Molecular Weight*, John Willey & Sons, New York, 1989.
55. Mackenzie, R. C., *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, London, 1970, V. 1 y 2.
56. American Society of Testing Materials. ASTM, E1131-93.
57. Southwest Research Institute.
58. Método IMP.

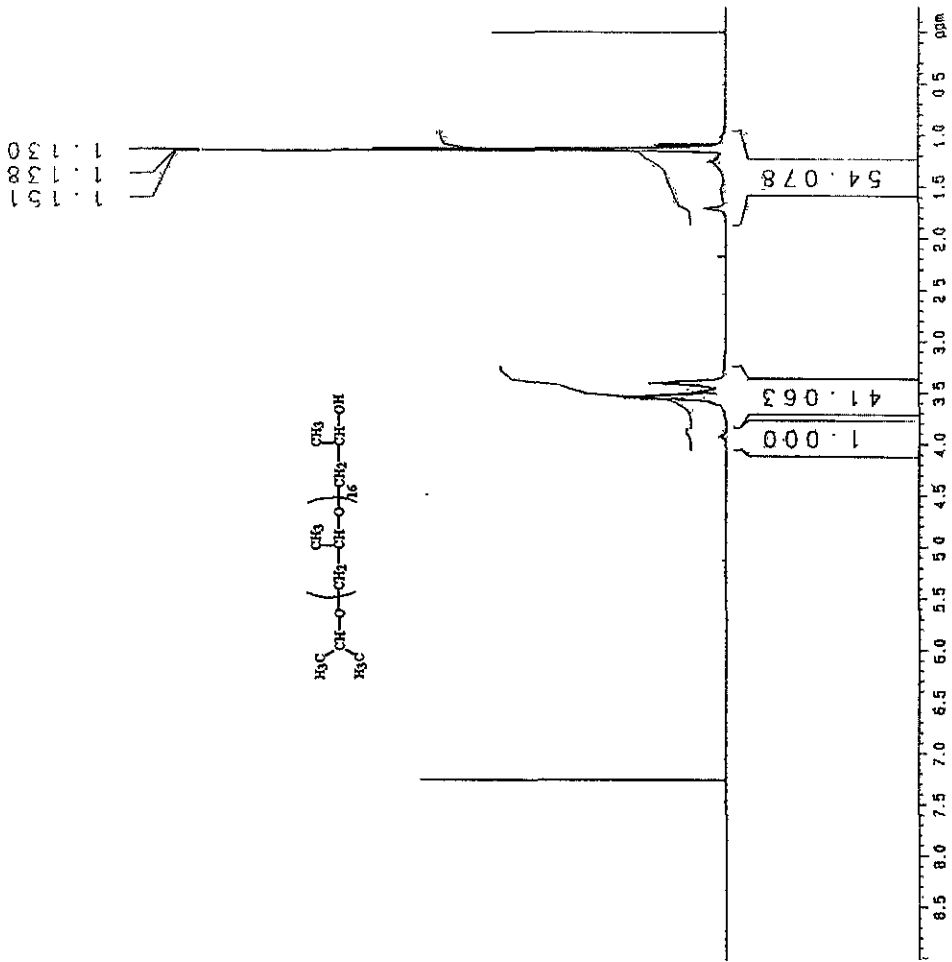


## 8. ESPECTROSCOPIA

1. Espectro No. 1, I.R.; Espectro No. 2, RMN-<sup>1</sup>H; Espectro No. 3, RMN-<sup>13</sup>C; Espectro No. 4, DEPT. **Isopropoxipoli(óxido de propileno)<sub>16</sub>**.
2. Espectro No. 5, I.R.; Espectro No. 6, RMN-<sup>1</sup>H; Espectro No. 7, RMN-<sup>13</sup>C; Espectro No. 8, DEPT. **Bromuro de isopropoxipoli(óxido de propileno)<sub>16</sub>**.
3. Espectro No. 9, I.R.; Espectro No. 10, RMN-<sup>1</sup>H; Espectro No. 11, RMN-<sup>13</sup>C; Espectro No. 12, DEPT. **Isopropoxipoli(óxido de propileno)<sub>16</sub> dietilentriamina**.

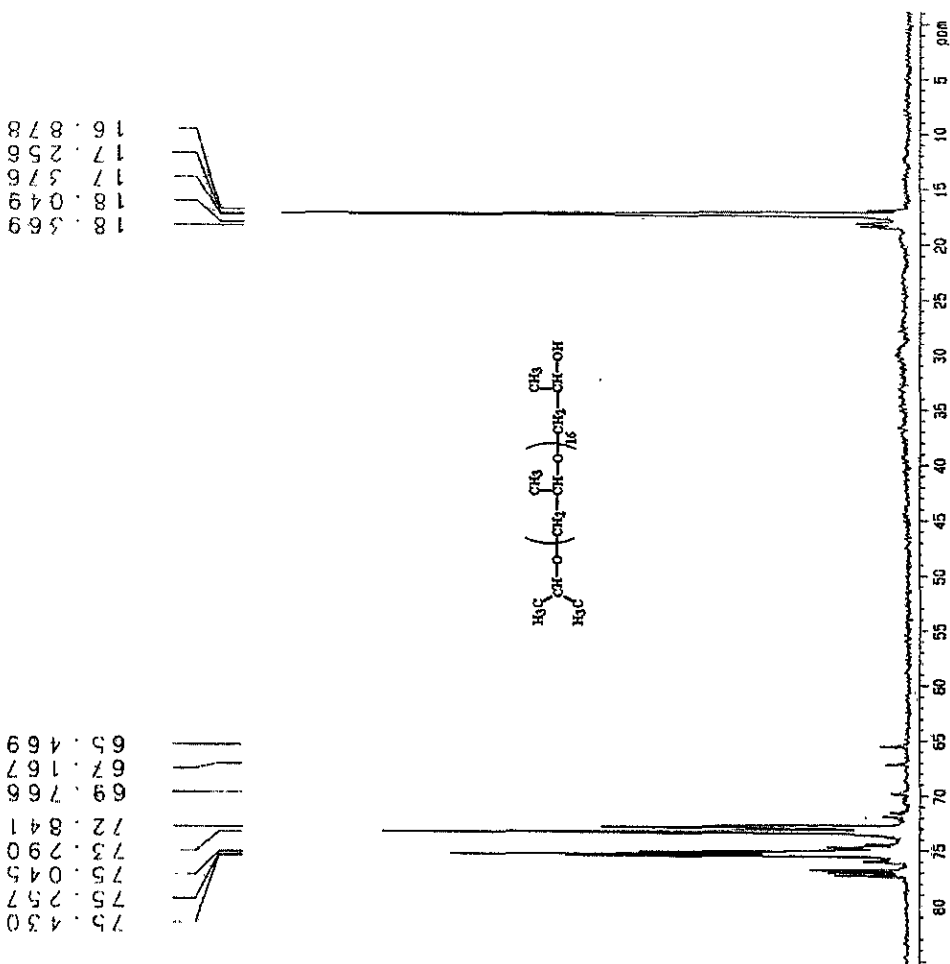


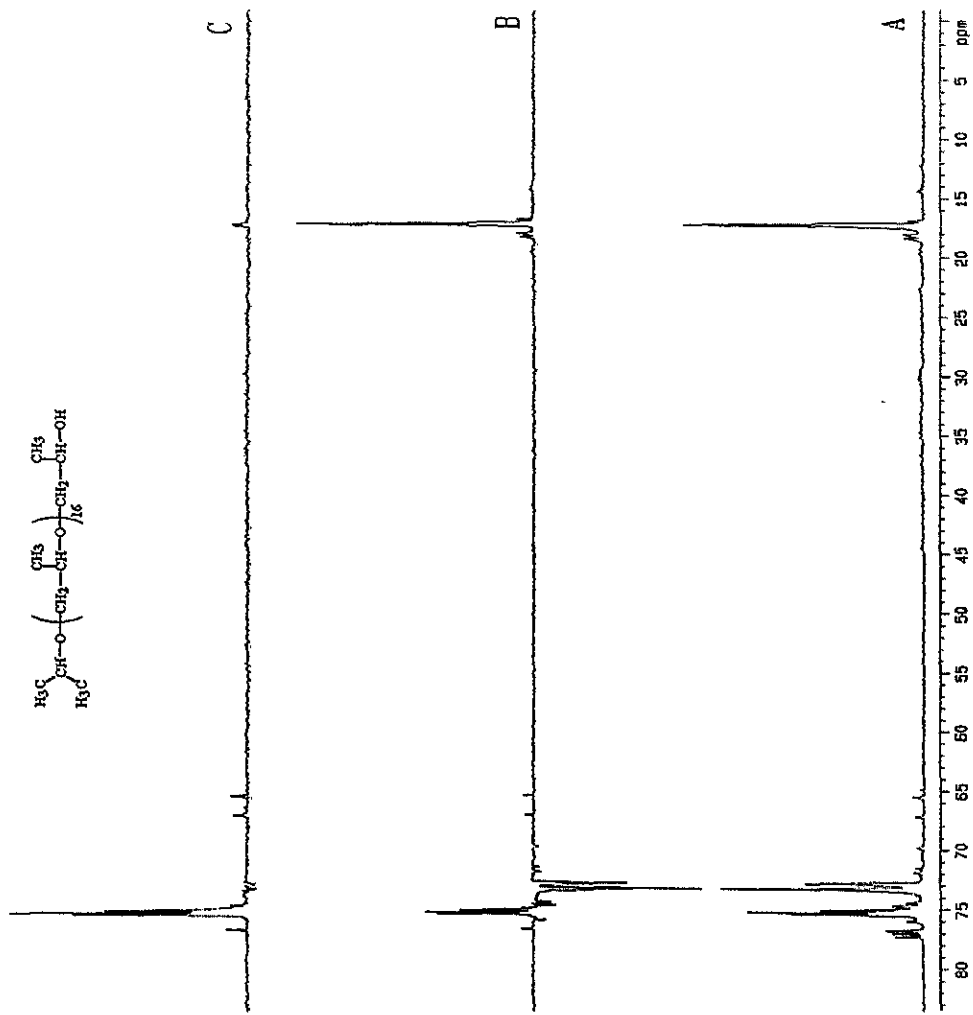
ESPECTRO No. 1



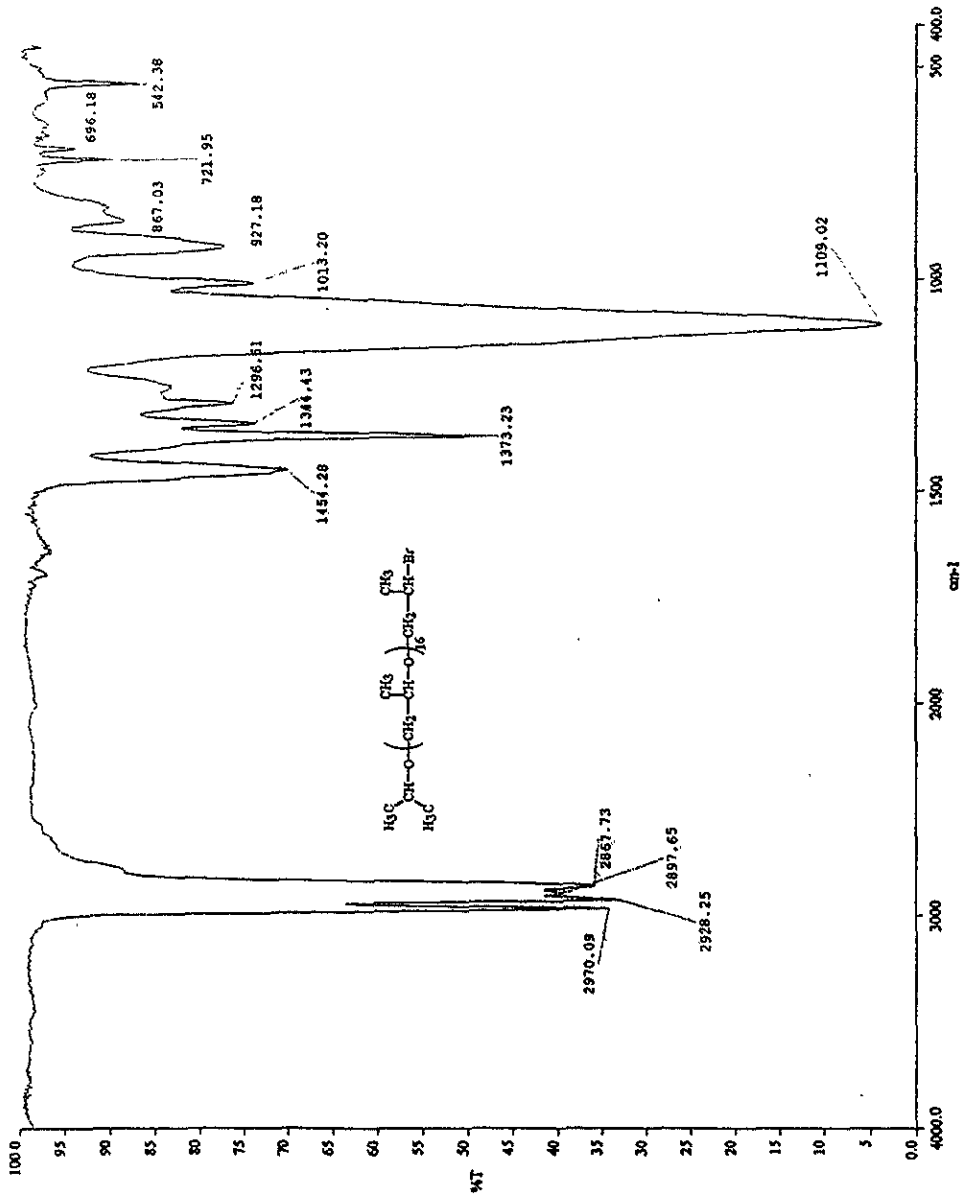
ESPECTRO No. 2

ESPECTRO No. 3



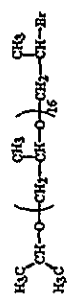
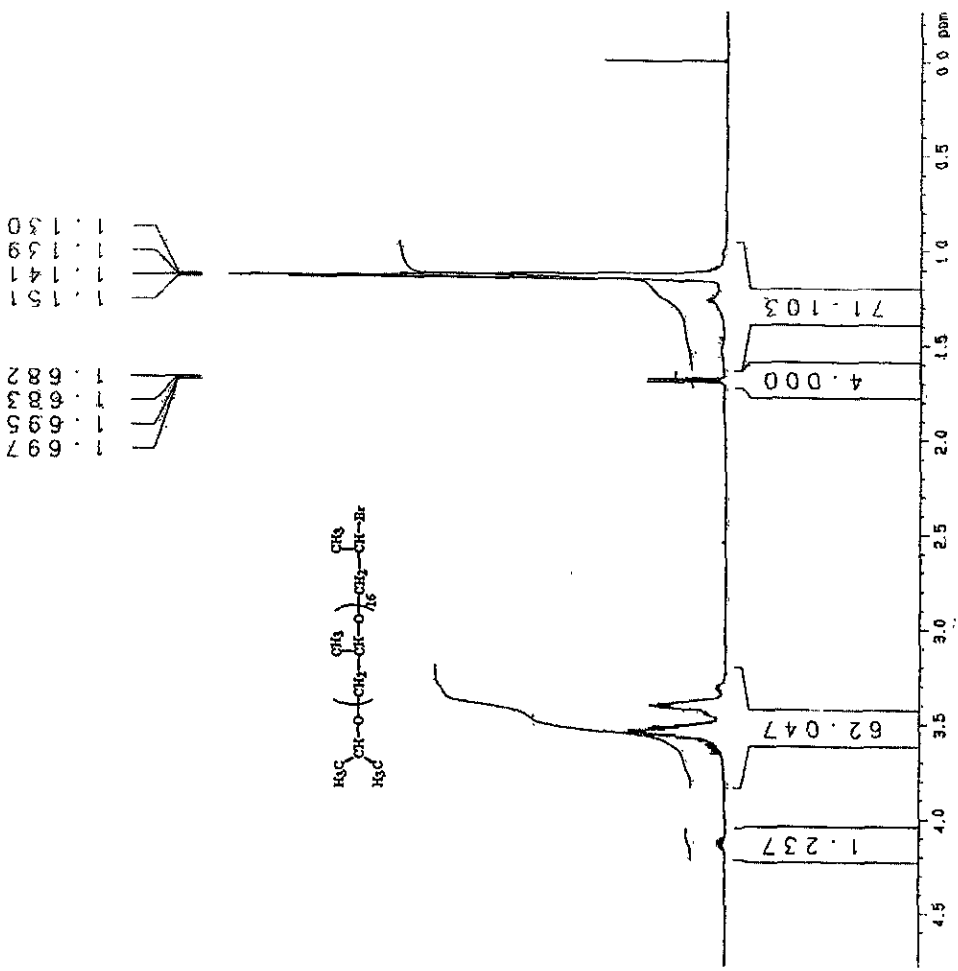


ESPECTRO No. 4



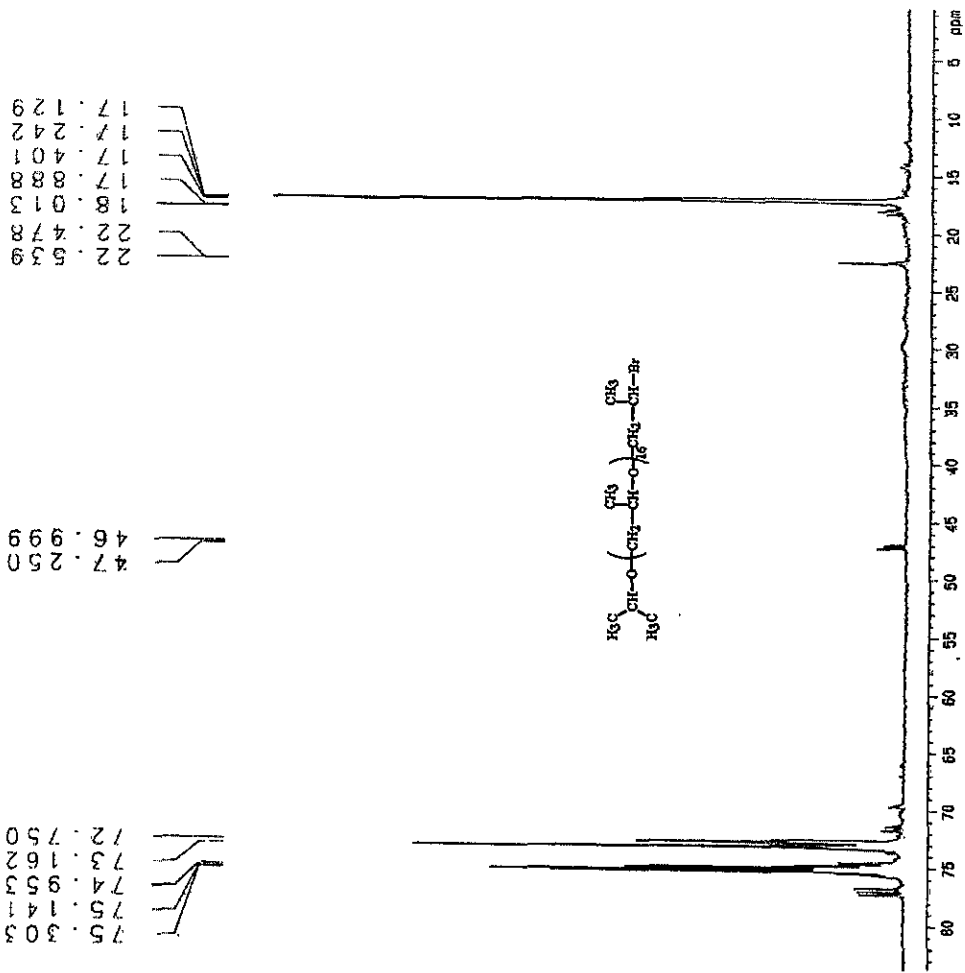
ESPECTRO No. 5

ESPECTRO No. 9

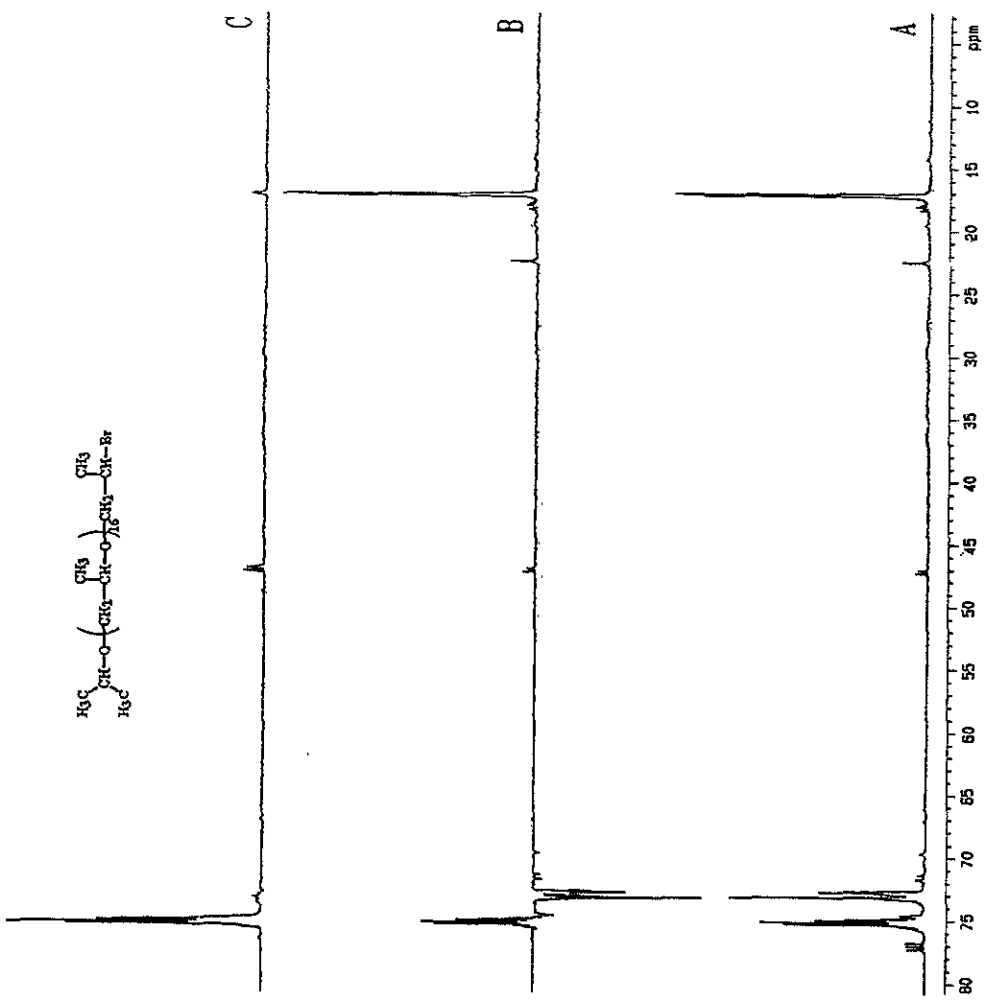
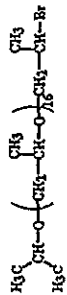


- |    |    |    |
|----|----|----|
| 1. | 1. | 1. |
| 0. | 0. | 0. |
| 3. | 3. | 3. |
| 9. | 9. | 9. |
| 1. | 1. | 1. |
| 5. | 5. | 5. |
| 1. | 1. | 1. |
| 3. | 3. | 3. |
| 9. | 9. | 9. |
| 0. | 0. | 0. |

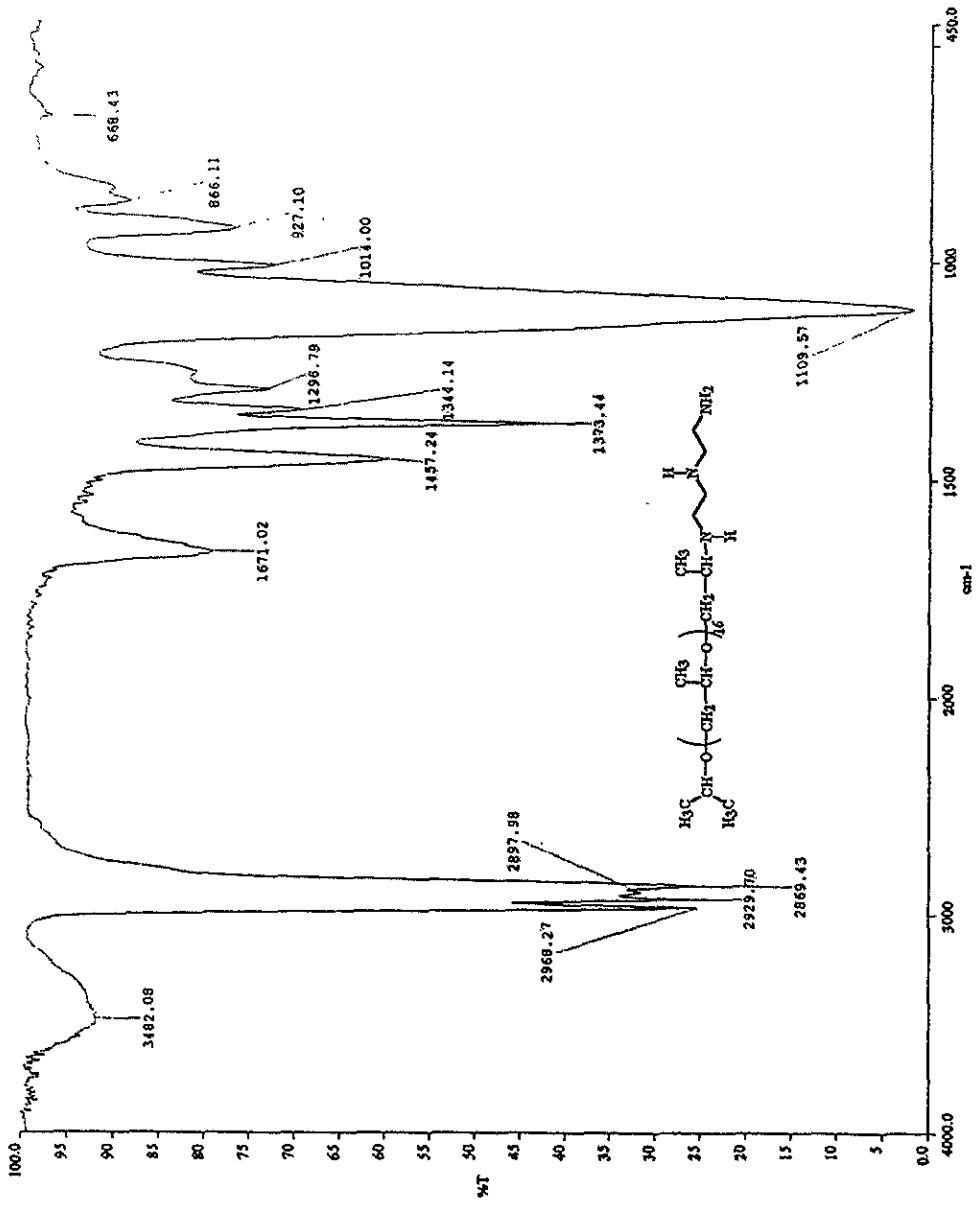
ESPECTRO No. 7







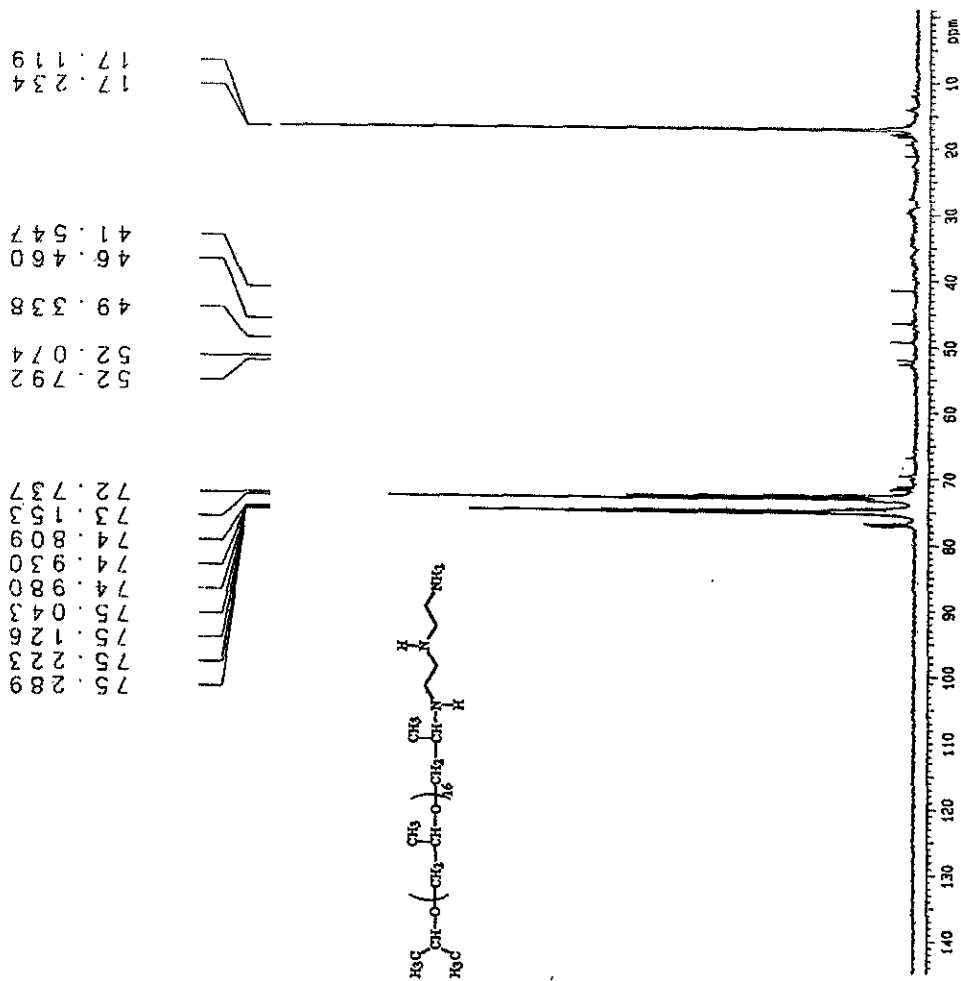
ESPECTRO No. 8

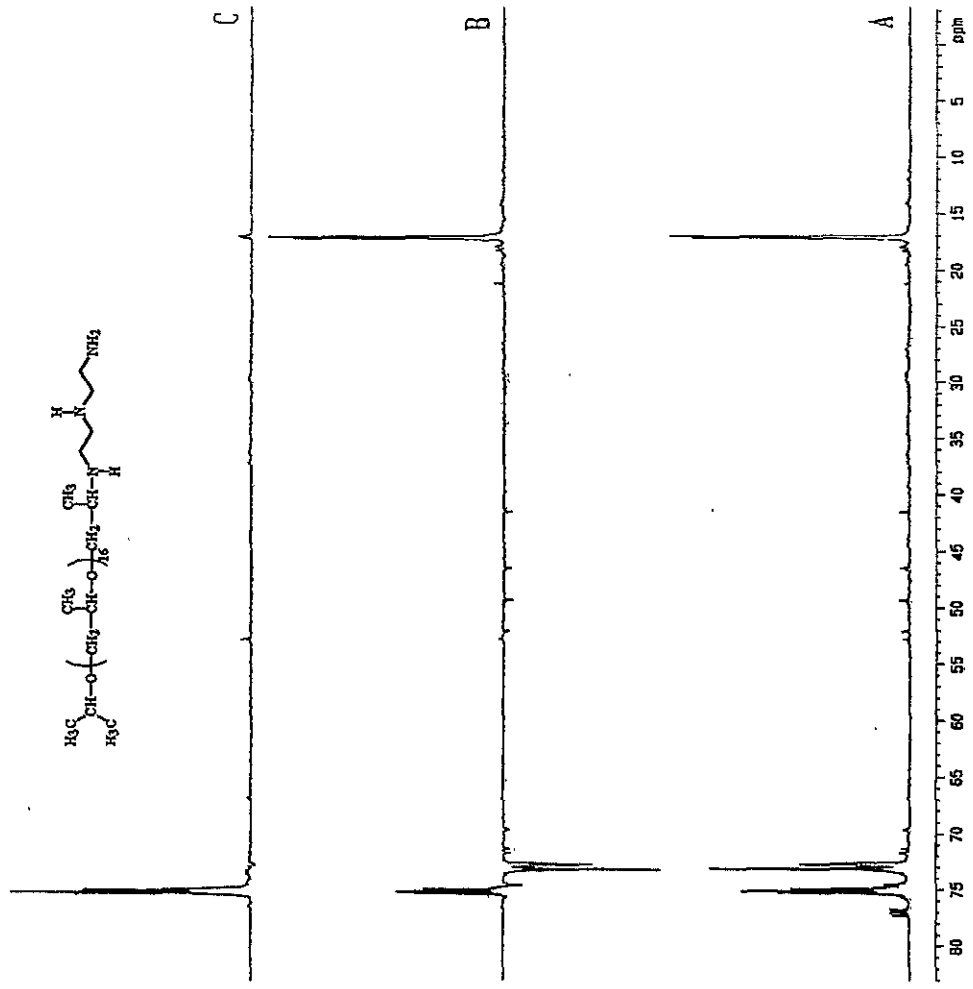
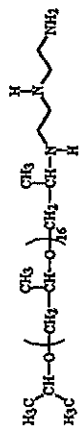


ESPECTRO No. 9



ESPECTRO No. 11





ESPECTRO No. 12