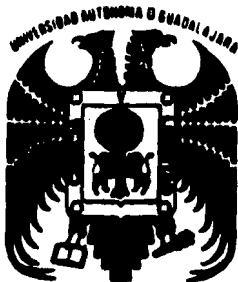


870126

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA**

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**SINTESIS DE POLIMEROS CONTENIENDO EL LIGANDO  
BIDENTADO 2,2'- BIPYRIDINA EN LA  
CADENA PRINCIPAL**

**TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**Q U I M I C O**

**P R E S E N T A**

**MA. DE LOURDES RIVERA CASTRO**

**ASESOR: I.Q. RODOLFO CASILLAS VARGAS**

**GUADALAJARA, JAL. 1985**



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

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

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

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

## CONTENIDO

	PAGINA
INTRODUCCION	2
I. GENERALIDADES	4
II. SINTESIS DEL MONOMERO	8
II-1 REACCION DE DIMERIZACION DE LA GAMA-PICOLINA	10
II-2 REACCION DE OXIDACION DE 4,4'-DIMETIL -2,2'-BIPIRIDINA	15
II-3 REACCION DE SINTESIS DE 4,4'-BIS-(P-NITRO - FENOXICARBONIL)-2,2'-BIPIRIDINA	18
III. REACCIONES DE POLICONDENSACION	24
III-1 POLICONDENSACION INTERFACIAL ENTRE EL BIS-CLORURO DE ACIDO Y DIAMINA	25
III-2 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA POLICONDENSACION INTERFACIAL	26
III-3 POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA	31
III-4 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA	33
IV. CONCLUSION	39
A. APENDICE	40
BIBLIOGRAFIA	44

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
I-1 ESQUEMA DE LA POLICONDENSACION INTERFACIAL	6
II-2 ESTRUCTURA DEL DIMERO. ASIGNACIONES Y SEÑALES DE LOS PROTONES	11
II-3 ESPECTRO IR.DEL DIMERO	12
II-4 ESPECTRO RMN. DEL DIMERO	13
II-5 ESPECTRO IR.DEL DIACIDO	17
II-6 ESPECTRO IR.DEL DIESTER	21
III-7 ESPECTRO IR.DE LA POLIAMIDA OBTENIDA POR POLICONDENSACION INTERFACIAL (HMDA)	28
III-8 ESPECTRO IR.DE LA POLIAMIDA OBTENIDA POR POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA (HMDA)	35
III-9 ESPECTRO IR.DE LA POLIAMIDA OBTENIDA POR POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA (EDA)	36
III-10 ESPECTRO IR.DE LA POLIAMIDA OBTENIDA POR POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA (P-FENILENDIAMINA)	37
A-11 ESQUEMA DEL VISCOSIMETRO DE OSTWALD	42

## LISTA DE TABLAS

TABLA	PAGINA
II-1 REACCIONES DE OXIDACION DE 4,4'-DIMETIL-2,2'-BIPIRIDINA	14
II-2 REACCIONES DE ESTERIFICACION DE 4,4'-BIS-(P-NITROFENOXICARBONIL)-2,2'-BIPIRIDINA	20
II-3 RESULTADOS DE LA PRUEBA CUALITATIVA DE LA SOLUBILIDAD PARA EL DIESTER	22
III-4 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA POLICONDENSACION INTERFACIAL Y LAS MEDICIONES DE LA VISCOSIDAD INHERENTE	29
III-5 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA Y LAS MEDICIONES DE LA VISCOSIDAD INHERENTE	38
A-6 NOMENCLATURA DE LAS VISCOSIDADES DE LAS SOLUCIONES	41

**Agradezco:**

**A mis padres y hermanos,  
especialmente a Paty**

**A Ricardo todo mi cariño**

**Y un gran agradecimiento  
al Dr. Yagi**

## INTRODUCCION

Históricamente se iniciaron los estudios de la síntesis de los polímeros con el deseo de obtener los sustitutos sintéticos de las sustancias naturales en las fibras naturales como; seda, lana, almidón, hules naturales ó resinas naturales. Estos despos han sido realizados con el rápido desarrollo de este campo, así aparecen muchos productos industriales alrededor de nuestra vida, por ejemplo, fibras sintéticas, nylon, poliéster, plásticos, polietileno, PVC, etc... Estas sustancias son de uso general y de gran consumo, siendo sus precios unitarios bajos.

Recientemente, muchos investigadores han estado interesados en la síntesis de polímeros funcionales tales como: intercambio de iones, selección de metales, fotosensibilidad, electroconducción, etc... En otras palabras, se puede decir que los intereses de los investigadores están mas concentrados en la síntesis de sustancias poliméricas con mayor utilidad y demanda.

En éste estudio, se desarrolla la síntesis de un polímero que contiene el ligando 2,2'-bipiridina es el ligando típico para formar complejos con varios metales, por lo tanto, se consideró que éste tipo de polímero tiene aplicación potencial como polímero de quelato, catalizador, también de polímero electroconductor, puesto que Inoue [6], nuestro coinvestigador, descubrió que los complejos de cobre (II) con el ligando 2,2'-bipiridina ó 1,10-fenentrolina muestran alta electroconductibilidad por el tratamiento de tetracianoquinodimetano (TCNQ).

Además, el monómero conteniendo el ligando 2,2'-bipiridina, da un polímero totalmente aromático si se hace reaccionar con otro monómero aromático como p-fenilendiamina, bisfenol A, etc... Se puede esperar alta resistencia y estabilidad a la temperatura para este tipo de polímeros aromáticos.

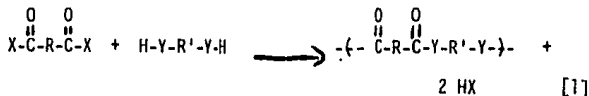


## I. GENERALIDADES

En 1929 W.H. Carothers [ 5 ] sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos: polímeros de adición y polímeros de condensación. Los polímeros de adición son aquellos en los que se incluye a los derivados de los monómeros insaturados de vinilo; el proceso de su obtención es una reacción en cadena que ocurre por formación de una especie propagante o "iniciador". Los polímeros de condensación son aquellos en los que la fórmula molecular de la unidad repetitiva de la cadena de polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero del que está formado, ya que al combinarse los monómeros ocurre la eliminación de alguna molécula simple como agua ó ácido clorhídrico.

Los polímeros de condensación se forman usualmente por la condensación intermolecular de los grupos reactivos, en etapas: las unidades estructurales de los polímeros de condensación están generalmente unidas por grupos funcionales entre unidades. El tipo de producto que se forma está determinado por la funcionalidad de los monómeros. Los monómeros bifuncionales dan polímeros lineales, los monómeros polifuncionales, dan polímeros ramificados ó con estructuras reticulares.

La reacción más importante que ha sido utilizada para la preparación de polímeros de condensación es la reacción entre ácidos dicarboxílicos ó sus derivados y los nucleófilos bifuncionales como: diaminas, dioles, etc... ( Reacción [1] )



En donde:

X = Cl, OR', OH, etc...

Y = NH, -O-, -S-, etc...

Existen diversos métodos de policondensación: p.c. en fusión, - p.c. interfacial y p.c. en solución a baja temperatura.

En este estudio inicialmente se realizó la síntesis del polímero por p.c. interfacial y finalmente por policondensación en solución a baja temperatura. En los párrafos siguientes se dará una breve explicación sobre los métodos.

#### POLICONDENSACION EN FUSION

(W.H. Carothers [ 2 ] )

En este método se realiza la polimerización a una temperatura mayor que el punto de fusión del monómero y también del polímero que se forma. Este método es clásico y todavía se sigue utilizando en las industrias, para la fabricación de nylon ó poliéster.

#### POLICONDENSACION INTERFACIAL

(Morgan [ 5 ] )

Este método fué descubierto por Morgan de la compañía Du Pont. En este método la reacción de un haluro de ácido con una diamina ó con un glicol, avanza rápidamente hasta obtener un polímero de alto peso molecular. La reacción se lleva a cabo en la interfase entre dos líquidos inmiscibles, conteniendo cada uno de ellos uno de los reactivos.

Este método es útil para preparar polímeros termoestables, que se descomponen antes de fundirse. Se disuelve el dicloruro de ácido en un disolvente pesado y denso, además inmiscible con agua como: tetracloruro de carbono  $CCl_4$ , cloroformo  $CHCl_3$  ó diclorometano  $CH_2Cl_2$ .

Se vierte sobre éste una solución de diamina en agua. En la interfase se forma, casi inmediatamente, una capa de poliamida. Debido a la lenta difusión de los reactivos a través de la fase polimétrica, la reacción se detiene. A medida que la interfase se va extrayendo, los reactivos se ponen en contacto nuevamente y se forma más polímero. La figura I-1 esquematiza el proceso

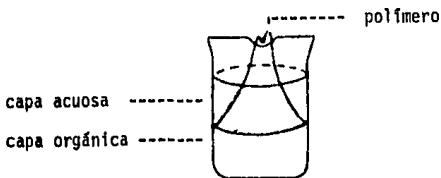


Figura I-1 Esquema de policondensación interfacial

El producto, en algunas ocasiones, puede encontrarse impuro por la fácil hidrólisis del dicloruro de ácido al correspondiente ácido carboxílico, sin embargo, es fácil la obtención del polímero por este método.

#### POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA

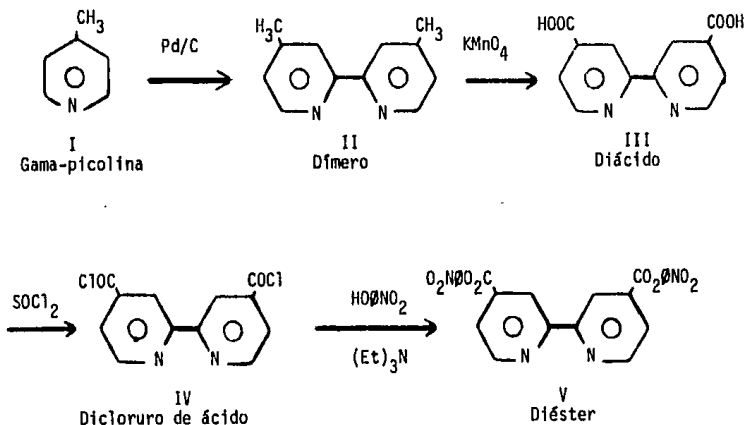
La policondensación interfacial es un proceso heterogéneo y se tienen algunas dificultades en el control de calidad, para la obtención del polímero. Un grupo de investigadores de Du Pont desarrollaron solventes polares aproticos tales como: dimetilformamida (DMF), de metilacetamida (DMAc), hexametilénfosforamida (HMPA), ect...

Estos solventes disuelven a los monómeros y a sus polímeros, -  
siendo posible la policondensación en solución (sistema homogéneo).

En este método se usan dicloruro de ácido ó diéster activado como el componente del diácido. Puesto que el dicloruro de ácido y el éster - activado tienen alta reactividad, esta policondensación se puede realizar a bajas temperaturas.

## II. SINTESIS DEL MONOMERO

El siguiente diagrama representa las reacciones para la obtención del monómero:



Se inició la síntesis con la dimerización de la  $\gamma$ -picolina, dejándola a reflujo con paladio adsorbido sobre carbón como catalizador ( $\text{Pd/C}$ ), durante un periodo de tiempo de diez días.

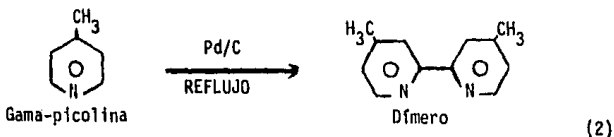
Con la eliminación del catalizador y la destilación de la  $\gamma$ -picolina se obtiene el 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina (II), recristalizándolo de su solución en acetato de etilo.

El producto (II) puro se oxidó con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) en solución acuosa. Por adición de ácido clorhídrico a la capa

acuosa se obtiene 4,4-dicarboxi-2,2'-bipiridina (III). Es un polvo blanco con punto de fusión mayor de 300°C. Este sólido se hizo reaccionar con un exceso de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) dejándolo a reflujo de dicho cho a veinte horas.

El exceso de cloruro de tionilo se eliminó por destilación, el producto se secó mediante vacfo. Inmediatamente se procedió a la reacción de esterificación. Se adicionó una solución de p-nitrofenol y trietilamina disueltos en tetrahidrofurano (THF) seco ( recién destilado de sodio metálico ). Finalmente se obtiene el 4,4'-bis-(p-nitrofenoxycarbonyl)-2,2'-bipiridina (V) (diéster activado). Se recrystaliza para su purificación desde su solución con 1,4-dioxano. La reacción de policondensación entre el diéster activado y la diamina ocurre fácilmente por contener el diéster activado un buen grupo saliente, en esta caso el fenol. De no contener un buen grupo saliente la reacción de policondensación no podrá ocurrir.

## II-1 REACCION DE DIMERIZACION DE LA GAMA-PICOLINA



Se pusieron a reflujo 300 ml de gama-picolina (I), con 15 g de hidróxido de potasio KOH durante ocho horas, para la purificación de la misma. La gama-picolina fue destilada a temperatura constante, dando un punto de ebullición de 134°C

Se utilizaron 250 ml de gama-picolina purificada de esta manera. Se pusieron a reflujo con 15 g de catalizador (Pd/C), con agitación magnética y en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) durante diez días. El catalizador se eliminó por filtración.

La gama-picolina residual se eliminó del filtrado por destilación normal. Se obtuvo la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (II) (dímero) en forma de cristales blancos.

La reacción se realizó con variaciones en el volumen de gama-picolina y con variaciones en los gramos de catalizador, se obtuvieron diversos resultados, el máximo rendimiento obtenido 1.1g dímero/g catalizador, es muy cercano al reportado en la bibliografía [8] consultada para esta reacción, que es de 1.4 g dímero/g catalizador.

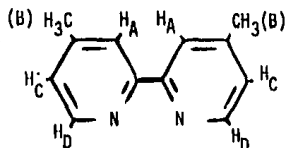
El producto obtenido, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (II) está constituido por cristales regulares, con punto de fusión de 174°C, con sublimación. Es ligeramente soluble en agua. Es soluble en tetrahydrofurano (THF) y éter etílico. Se puede recrystalizar desde su solución de acetato de etilo.

El producto se identificó por sus espectros IR y RMN.

El espectro IR figura II-3, corresponde al dímero, en él aparece una banda de alargamiento C-H aromático en 3040cm<sup>-1</sup> y banda de C-H

flexión fuera de plano en  $815\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura II-2 se indican los tipos diferentes de protones - para el 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina, identificados con su espectro RMN, figura II-4, espectro RMN a 60 MHz del dímero, aparecen en forma definida los cuatro tipos diferentes de protones. El área de integración - corresponde exactamente al número de protones que se espera.



Asignaciones:

- A - 2.3
- B - 6.8
- C - 8.1
- D - 8.35

Figura II-2 ESTRUCTURA DEL DIMERO. ASIGNACIONES Y SEÑALES DE LOS PROTONES



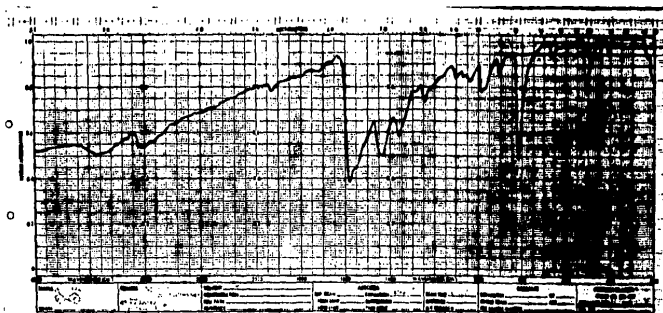
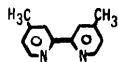
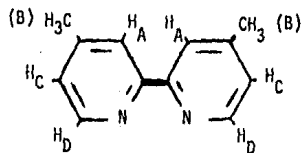


Figura II-3  
Espectro I.R. del dímero





Asignaciones:

- A - 2.3
- B - 6.8
- C - 8.1
- D - 8.35

No. 5

COX<sub>2</sub>

10/10/70

AM:11

Figura II-4 Espectro RMN del dímero

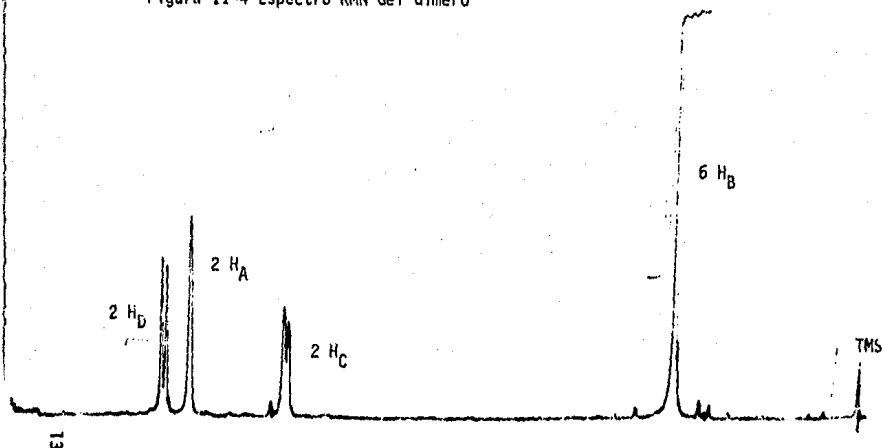
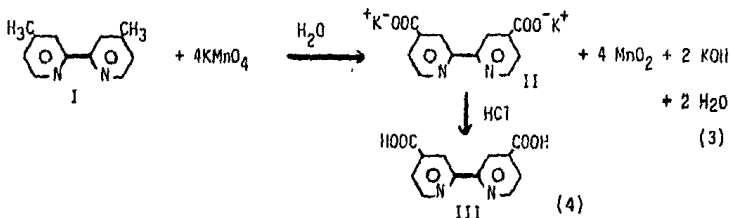


Tabla II-1

## REACCIONES DE OXIDACION DE 4,4'-DIMETIL-2,2'-BIPYRIDINA

<u>Experimento</u>	<u>Dímero</u> mmol	<u>KMnO<sub>4</sub></u> gramos	<u>exceso(%)</u>	<u>Agua</u> ml	<u>Rendimiento</u> (%)
1	8.9	8.0	50	500	49
2	17.7	13.4	20	1100	46
3	17.7	13.4	20	1100	46
4	17.7	13.4	20	1100	52
5	17.7	13.4	20	1100	51

II-2 REACCION DE OXIDACION DE 4,4,-DIMETIL-2,2'-BIPIRIDINA



En un matraz de tres bocas esmeriladas, de dos litros, equipado con agitador mecánico y refrigerante, se colocaron 13.4 g de permanganato de potasio disueltos en un litro de agua destilada. Se adicionaron 3.2 g de dímero (I) y se puso a reflujo por un período de veinticuatro horas, en éste tiempo todo el permanganato de potasio se redujo a dióxido de manganeso y el dímero (I), se oxidó, obteniéndose primeramente, la sal de su ácido (II).

El dímero que no reaccionó, se extrajo del filtrado con éter etílico. La capa acuosa, se acidificó con ácido clorhídrico concentrado, para precipitar un fino sólido, 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina. El sólido se filtró y se lavó con agua destilada fría.

El producto, 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (III) es un polvo blanco, con punto de fusión mayor de  $300^\circ\text{C}$ , insoluble en solventes orgánicos.

La tabla II-1 muestra los resultados obtenidos de las reacciones de oxidación del dímero.

La reacción se realizó primeramente utilizando cantidades estequiométricas, de acuerdo a la reacción [3], el rendimiento fue menor de 20%.

Se utilizó un exceso de permanganato de potasio de 50%, y se obtuvo un rendimiento de 49%

Se reaccionó nuevamente duplicando los reactivos y se utilizó un exceso de permanganato de potasio de 20%. El rendimiento que se obtuvo fue de 46%, se concluyó con ésto, para economizar la reacción, utilizar sólo un exceso de permanganato de potasio de 20%, se obtuvieron resultados de rendimiento de un rango del 46 al 52%.

Se utilizó gran cantidad de agua en todos los casos para lograr mayor solubilidad del dñero.

La bibliografía consultada [ 3 ] no reporta datos del rendimiento obtenido.

En todos los casos, se recuperó dñero sin reaccionar, entre 1 % y 7% del reactivo inicial.

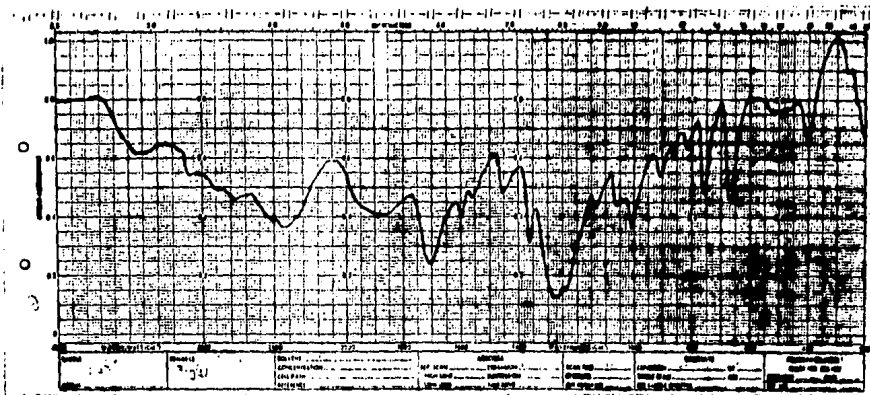
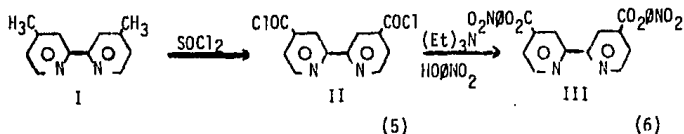


Figura II-5  
Espectro I.R. del diácido



II-3 REACCION DE SINTESIS DE 4,4'-BIS-(p-NITROFENOXICARBONIL)-  
2,2'-BIPIRIDINA



Se dejó a reflujo 1.0 g (4.09mmol) de diácido (I), en 50 ml de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) durante dieciocho a veinte horas. Al inicio, el diácido quedó insoluble, pero después de una ó dos horas, se disolvió, al formarse dicloruro de ácido (II).

El exceso de cloruro de tionilo se eliminó, primeramente, por destilación normal y, finalmente, por aplicación de vacfo durante una hora. Una vez seco el producto (II) se reaccionó con p-nitrofenol - para la reacción B) de esterificación.

Se preparó una solución con 1.4 g (9.9 mmol-20% de exceso) de p-nitrofenol y 1.0 gramos (10.00 mmol- 20% de exceso ) de trietilamina disueltos en 35 ml de tetrahidrofurano (THF) seco (recién destilado con sodio para su secado). Esta solución se adicionó al matraz el cual contiene el dicloruro de ácido (II). La reacción ocurre rápidamente con la formación de un polvo fino. La solución se agita magnéticamente y se calienta por un período de tres horas a 60°C.

Terminada la reacción la solución se enfrió y se separó por - filtración el sólido obtenido. Este sólido se suspendió en 50 ml de - agua destilada para eliminar la sal de trimetilamina formada. El sólido se filtró y se secó en vacfo.

Del filtrado se intentó recuperar más producto, consiguiendo solo bajo rendimiento. El 4,4'-bis-(p-nitrofenoxicarbonil)-2,2'-bipiridina (III) se recristalizó desde su solución de 1,4-dioxano ó anisol.

El producto puro son finas agujas con punto de fusión de rango - entre 285-290°C.

La tabla II-2 muestra los resultados de varias reacciones de esterificación. Inicialmente la reacción se realizó utilizando benceno - como solvente (recién destilado de sodio) y sin adición de trietilamina como aceptador del ácido clorhídrico. El rendimiento que se obtuvo fué de 52%.

Con el fin de aumentar el rendimiento se utilizó trietilamina, - se logró un mayor rendimiento ahora del 65%. En ambos casos se adició p-nitrofenol como sólido sin disolverlo, se observó que el p-nitrofenol tarda tiempo en disolverse.

En el experimento no. 3 se utilizó una mezcla de solventes, benceno-THF (35 y 10 ml respectivamente) el rendimiento fué de 55%. En este caso, se adicionó p-nitrofenol disuelto en el mismo solvente. La - reacción ocurrió más rápidamente aunque el porcentaje de rendimiento se obtuvo muy cercano al anterior.

Finalmente se hicieron las reacciones utilizando como solvente - THF por obtener el producto más puro al usar este solvente, solamente se duplicaron los reactivos, para obtener mayor cantidad de diéster que es la materia prima para la reacción de policondensación. Se obtuvieron resultados, con un rango del 53 al 62% de rendimiento.

Al ocurrir la reacción en todos los casos se observó la forma--- ción del diéster como polvo quedando insoluble en la reacción. Se die--- ron tiempos mínimos de dos horas y máximos de cuatro horas para estar - seguros que la reacción se llevará a cabo completamente.

Se realizó una prueba cualitativa de solubilidades, para el compuesto 4,4'-bis-(p-nitrofenoxicarbonil)-2,2'-bipiridina; los resultados se muestran en la tabla II-2.



Tabla II-2

## REACCIONES DE ESTERIFICACION DE 4,4'-DICARBOXI-2,2'-BIPIRIDINA\*

Experimento	Reactivos			Solvente ml	Condición		Resultados Rendimiento (IV) (%)
	I mmol	II exceso mmol	III exceso mmol		Tiempo hr	Temperatura 'C	
1a	2.05	2.05 20%	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 40	4	Reflujo	52
2a	2.06	5.0 20%	5.0 20%	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> 35	3	"	65
3b	2.05	4.3 11%	5.0 20%	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -THF 35-10	2	50-60	55
4b	2.05	4.9 20%	4.9 20%	THF 40	2	60-65	59
5c	4.10	9.8 20%	9.9 21%	THF 35	3	60	62
6c	8.2	19.7 20%	19.7 20%	THF 70	2	60	53

- a Se adicionó p-nitrofenol sólido  
 b " " " disuelto  
 c " " " y TEA disueltos

\* La reacción química y especificaciones en la siguiente página

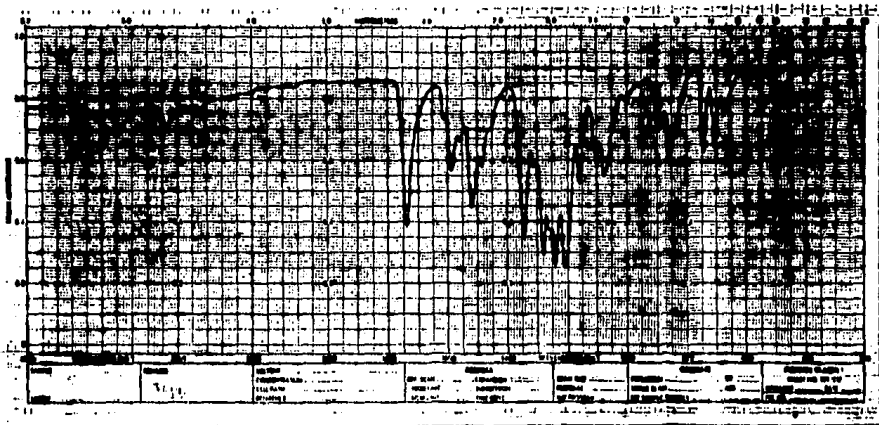
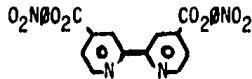


Figura II-6  
Espectro I.R. del diéster



Tábla II-3

RESULTADOS DE LA PRUEBA CUALITATIVA DE SOLUBILIDADES PARA  
EL 4,4'-BIS-(p-NITROFENOXICARBONIL)-2,2'-BIPIRIDINA

SOLVENTE	TEMPERATURA AMBIENTE	TEMPERATURA DE EBULLICION
Benceno	insoluble	insoluble
Diclorometano	"	"
Acetonitrilo	"	"
Piridina	"	"
Dimetilformamida (DMF)	"	"
Tetrahidrofurano (THF)	poco	medio
* Anisol	"	completo
* 1,4-dioxano	"	"
* Dimetilsulfóxido (DMSO)	medio	"
Hexametilfosforamida (HMPA)	completo	"

\* Solvente para recristalización

En base a los resultados reportados en la tabla I1-3, se utiliza ron con éxito el 1,4-dioxano y el anisol como solventes de recristaliza ción. Se utilizó hexametilfosforamida (HMPA) como solvente de policondensación por encontrarse como el único de los solventes probados, que disuelve al diéster a temperatura ambiente.

El 4,4-bis-(p-nitrofenoxicarbonil)-2,2'-bipiridina (diéster acti vado ) se identificó por su espectro IR. figura I1-6

Las bandas principales que lo caracterizan son: la banda de alargamiento carbonilo C=O en  $1740\text{ cm}^{-1}$ , que aparece con gran intensidad. - Las bandas de alargamiento N=O asimétrico y simétrico, que aparecen en  $1520$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

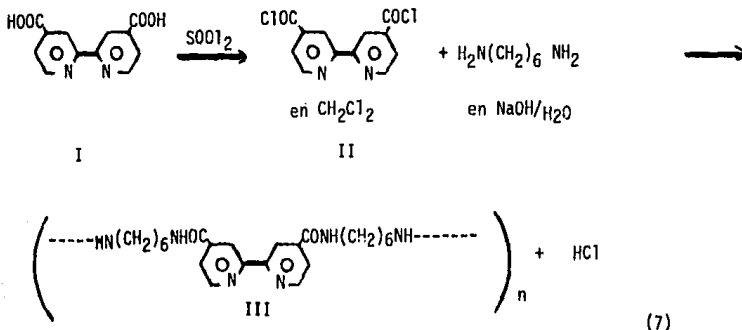
### III REACCIONES DE POLICONDENSACION

En ésta parte del trabajo se presentan las reacciones y resultados de policondensación para la obtención de la policamida.

Se realizó, primeramente, la síntesis de la poliamida por policondensación interfacial entre dicloruro de ácido y diamina. El producto que se obtuvo, presentó características de poliamida, de acuerdo a su espectro IR. Sin embargo, el valor de la viscosidad inherente no es alto. - Esto es debido principalmente a la baja pureza del dicloruro de ácido, ya que no se ha tenido éxito en la separación y purificación del mismo. Otra razón es que, en éste proceso, el dicloruro de ácido puede hidrolizarse rápidamente hasta el diácido carboxílico.

Posteriormente, se procedió a la síntesis de la poliamida por policondensación en solución a baja temperatura, utilizando un diéster activado, obtenido a partir de la reacción del dicloruro de ácido con el compuesto p-nitrofenol, según se explica en el capítulo II-3. Con la purificación del diéster activado y la reacción del mismo con diamina, se logró la poliamida con valor de viscosidad inherente mayor y mejores características.

III-1 REACCION DE POLICONDENSACION INTERFACIAL ENTRE DICLORURO DE ACIDO Y DIAMINA



Se partió de 500 mg (2.05 mmol) de diácido (I) 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, para sintetizar el dicloruro de ácido, como se explica en el capítulo II-2.

En un vaso de precipitados se prepara la capa acuosa (A). Se disuelve una cantidad equimolar de hexametilendiamina (II): 238 mg (2.05 mmol) en 10 ml. de agua destilada. Se adiciona una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio como aceptador de ácido clorhídrico, 164mg (4.1 mmol).

El dicloruro de ácido sintetizado como en capítulo II-2, se disuelve en 10 ml de diclorometano y la solución se coloca en un vaso de precipitados; esta solución corresponde a la capa orgánica (B).

Se adiciona a la capa orgánica (B) gota a gota la capa (A) distribuyéndola uniformemente. Se forma inmediatamente una película entre las fases, que va engrosándose conforme para el tiempo; esta película se va separando cuidadosamente, se lava con suficiente agua destilada, y finalmente, se lava con metanol, se seca en vacío.

### III-2 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA POLICONDENSACION INTERFACIAL

El producto se obtuvo como polvo blanco.

La tabla III-4 muestra los resultados obtenidos de las reacciones de policondensación interfacial. Se utilizaron diferentes diaminas: como etiléndiamina (EDA), hexametiléndiamina (HMDA) y p-feniléndiamina.

Se muestra, como primer resultado, la policondensación entre dicloruro de ácido y (HMDA). Se obtuvo un rendimiento de 50%. La viscosidad inherente fue medida en ácido fórmico, obteniéndose un valor de 0.19 Sin embargo, como se explicará más adelante, el producto se encuentra impuro, se obtuvo mezclado con diácido carboxílico que se produjo por la hidrólisis del dicloruro de ácido.

La reacción se realizó en las mismas condiciones, sólo modificando la diamina. Para la reacción con EDA el rendimiento fue de 25%. Su viscosidad inherente da un valor bajo de 0.06.

En la reacción de policondensación con p-feniléndiamina el producto se se obtuvo en gran cantidad, pero su espectro IR indicó picos de carbono de diácido con gran intensidad. Como se explicará en los párrafos siguientes.

Se realizó el experimento No. 4 reaccionando el dicloruro de ácido nuevamente con (HMDA), se obtuvo un rendimiento del 32%. En todas las reacciones el producto se caracterizó por su espectro IR. La figura III-7 corresponde a el espectro IR de la poliamida del experimento no 1 con HMDA. Se observan los picos específicos de poliamida: aparece en  $3290\text{ cm}^{-1}$ , la banda de alargamiento N-H de amida secundaria. Aparecen las bandas de alargamiento simétrico y asimétrico de metileno  $-\text{CH}_2-$  en  $2915\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Se observa en  $1725\text{ cm}^{-1}$  una banda de intensidad pequeña aproximadamente de 16%, debida al carbonilo de ácido carboxílico formado por la hidrólisis del dicloruro de ácido.

Aparece una banda de alargamiento carbonilo C=O de gran intensidad debida al carbonilo de amida. Se observa una banda de alargamiento anular C-N de anillo en  $1530\text{ cm}^{-1}$

Se observa notablemente que las bandas del producto obtenido son anchas, lo que caracteriza principalmente a los polímeros, debido al movimiento débil que presenta la molécula.

En todas las reacciones policondensación interfacial, se observó la banda carbonilo C=O en  $1725\text{ cm}^{-1}$  con la misma intensidad.

Se probó la solubilidad de los polímeros en varios solventes, consiguiéndolo únicamente en ácido fórmico. En éste mismo solvente se midió la viscosidad inherente.

Los valores de viscosidad inherente son bajos, la poliamida tiene peso molecular pequeño. Por lo tanto, se decidió utilizar el método de policondensación en solución a baja temperatura, utilizando un diéster activado.



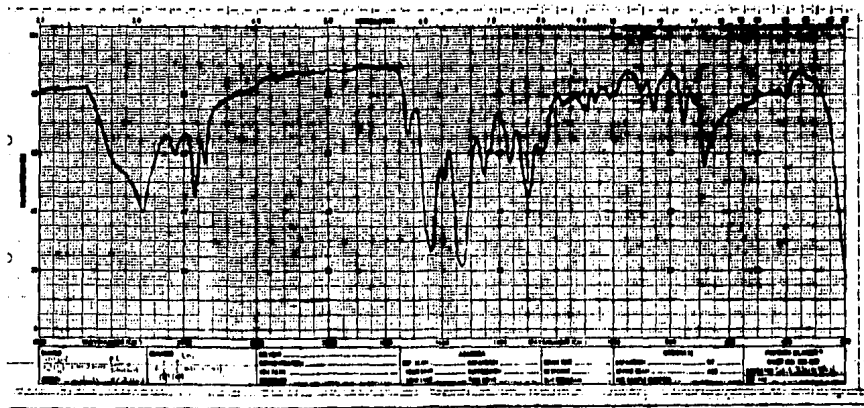


Figura III-7

Espectro I.R. de la poliamida  
obtenida por policondensación  
interfacial (HMMA)

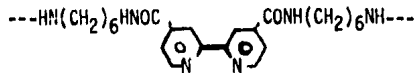




Tabla III-4

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA POLICONDENSACION INTERFACIAL Y MEDICIONES DE LA VISCOSIDAD INHERENTE

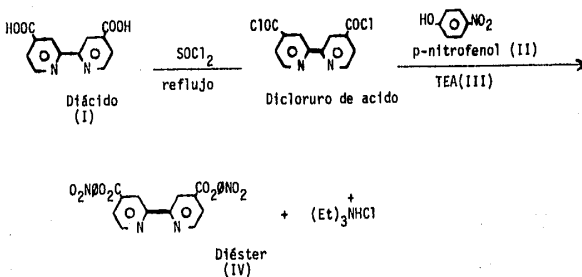
Experimento	Monómeros		Aditivo		Resultados		
	Díácido* 2.05 mmol	Diamina** 2.05 mmol	NaOH 4.1 mmol	Rendimiento (%)	inh <sup>a</sup>	Temperatura °C	Concentración g/dl
1		HMDA(II)	"	50	0.19	25	0.506
2	"	EDA(I)	"	25	0.06	25	0.500
3	"	H <sub>2</sub> N-  -NH <sub>2</sub>	"	98 <sup>b</sup>	-		
4	"	HMDA(II)	"	32	0.01	26	0.500

\* Reacción con SOCl<sub>2</sub> disueltos en 10ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 \*\* disueltos en 10ml de H<sub>2</sub>O

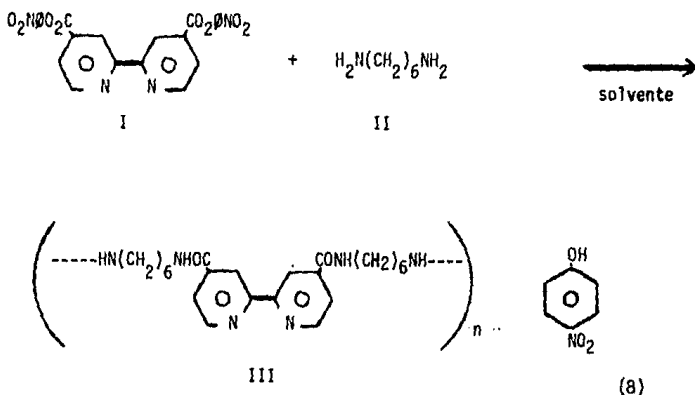
(I) H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>  
 (II) H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>

a En ácido fórmico  
 b Producto crudo.

Reacción química



III-3 REACCION DE POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERA  
TURA ENTRE DIESTER ACTIVADO Y DIAMINA



La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte, bajo corriente de nitrógeno N<sub>2</sub>. En un matraz redondo de 50 ml se disolvieron 93.4 mg (0.80 mmol) de (II) en 3 ml de hexametilénfosforamida (HMPA). El solvente se purificó por destilación a vacío con las condiciones siguientes: 82-83 °C y 3 mm de Hg. El reactivo quedó completamente disuelto se obtuvo una solución homogénea y transparente.

Se adicionaron poco a poco a la solución; 391 mg (0.80 mmol) - de (I). Se observa la rápida eliminación de p-nitrofenol, por la coloración amarilla de la solución. La solución se agita y se calienta un tiempo de veinte a veintidós horas a 60°C, para completar la formación de la poliamida.

Después de éste tiempo, la solución ahora más viscosa y enfriada a una temperatura ambiente, se añadió gota a gota, a un vaso de pre

cipitados con 40 ml de metanol, para precipitar la poliamida formada, - (III). La mezcla se agita por media hora y se calienta a 40-45°C, para evitar que el solvente HMPA quede absorbido en el polímero.

Finalmente, la solución se filtra y se lava con suficiente metanol a 40-45°C. El producto se seca en vacío por una hora.

El producto se obtuvo como polvo gris blanco.

### III-4 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA

La tabla III-5 muestra los resultados obtenidos de varias reacciones de policondensación en solución a baja temperatura.

En el experimento no. 1, se utilizó una solución diluida de monómeros al 1.4% ( g monómeros/100 ml de solvente ), como solvente HMPA.

El producto se obtuvo como polvo blanco, con un rendimiento del 84%. Sin embargo, el dato de viscosidad inherente, medido en ácido fórmico es bajo.

En el experimento no. 2, se utilizó una solución diluida de dimetil acetamida (DMAc) al 1.4%. Se obtuvo un rendimiento del 54%. Se observa baja solubilidad del diéster en DMAc ( ver tabla II-3), se concluye que el rendimiento no fue mayor debido a ésta causa. El valor de viscosidad inherente, medido en ácido fórmico es de 0.16. En ésta reacción se adicionó trietilamina (TEA)

Para la reacción no 3 , utilizando como solvente ácido polifosfórico (PPA) la reacción se llevó a cabo en un tubo sellado y bajo atmósfera de  $N_2$ , entre 90-105°C. El producto que se obtuvo se identificó por su espectro IR y su punto de fusión y, se caracterizó por ser el diéster que se utilizó como monómero. No hubo reacción de policondensación.

Se sugiere utilizar otras condiciones para la obtención del polímero por éste método, como: mayor temperatura de reacción, mayor dilución.

Debido a los resultados obtenidos con los solventes antes mencionados, se utilizó en los experimentos posteriores como solvente HMPA

En las siguientes reacciones se utilizaron soluciones más concentradas. En el caso de la HMDA para el experimento No 4, se utilizó una solu-ción al 8.0%. Se reaccionó por un tiempo de veintidós horas para asegurar la completa reacción de la poliamida. El dato de viscosidad inherente da -

un valor de 0.62, medido en hexametilfosforamida (HMPA).

En la reacción con etiléndiamina (EDA) se utilizó una concentración de 7.6%. El tiempo de reacción fue de 21 horas. El dato de viscosidad inherente medido en HMPA es de 0.72. Este valor es el mas alto obtenido, debido a la facilidad de reacción con EDA. Ya que la molécula de EDA es de menor tamaño.

En la reacción en la que se utilizó p-feniléndiamina, se preparó una solución al 7.9%. El tiempo de reacción fue de 22 horas. La viscosidad inherente dió un valor de 0.44, medido en HMPA.

Los productos se caracterizaron por sus espectros IR.

La figura III-8 corresponde a la poliamida obtenida reaccionando con HMDA. Aparece una banda de alargamiento N-H; (amida secundaria) en  $3280\text{ cm}^{-1}$ . Aparecen las bandas de alargamiento simétrico y asimétrico de metileno  $-\text{CH}_2-$  en  $2915\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Aparece la banda de extensión carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  de amida en  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Aparece una banda de C-N alargamiento anular en  $1530\text{ cm}^{-1}$  de anillo.

Se observa notablemente que las bandas del producto obtenido son anchas, lo que caracteriza principalmente a los polímeros.

Los espectros IR de las poliamidas obtenidas: con EDA figura III-9, y con p-feniléndiamina figura III-10, se han caracterizado y presentan los picos específicos de poliamida, como en el caso de HMDA. La única variación que se observa es la intensidad de las bandas C-H de metileno. En el caso de EDA la intensidad es pequeña y para la poliamida, con p-feniléndiamina las bandas C-H aromático tienen poca intensidad.

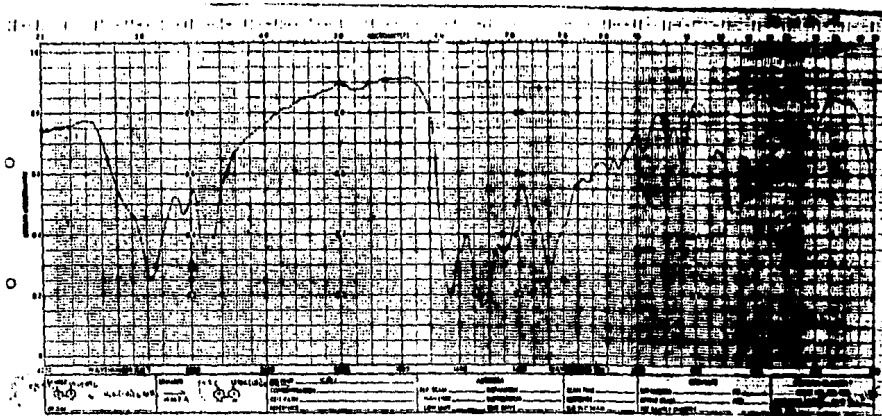
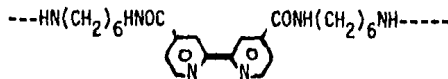


Figura III-8

Espectro I.R. de la poliamida  
obtenida por policondensación en  
solución a baja temperatura (HMDA)





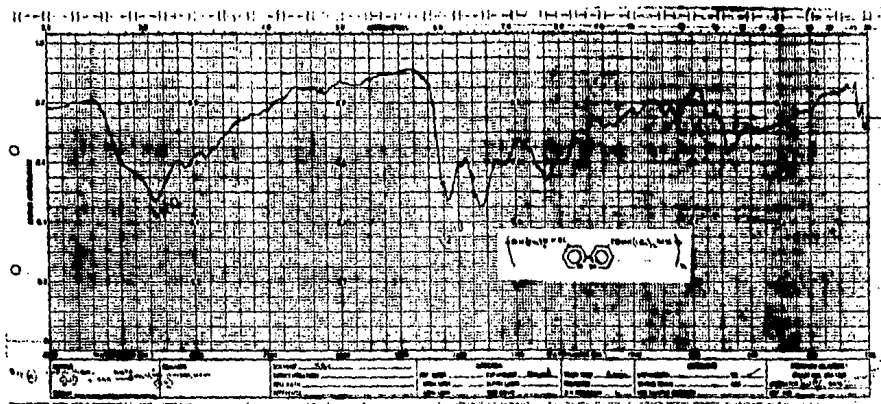
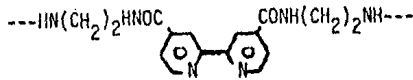


Figura III-9

Espectro I.R. de la poliamida  
obtenida por policondensación en  
solución a baja temperatura (EDA)



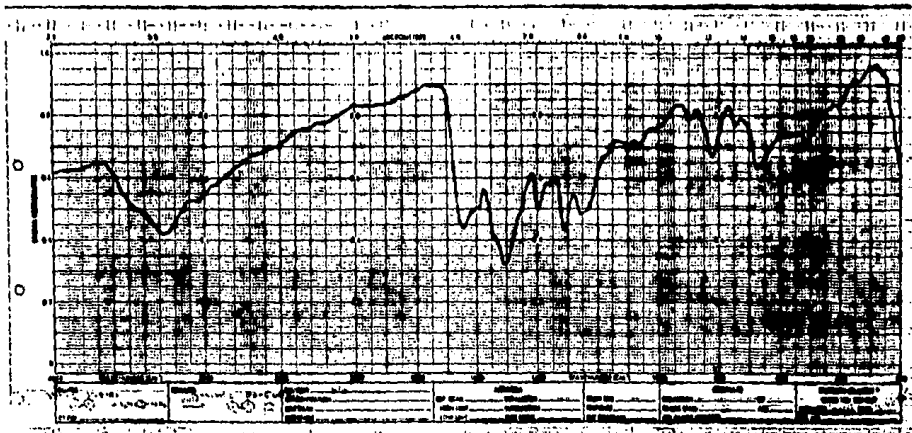


Figura III-10

Espectro I.R. de la poliamida  
 obtenida por policondensación en  
 solución a baja temperatura  
 (p-feniléndiamina)

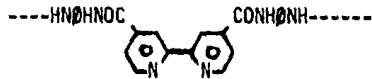


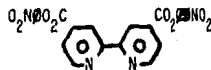
Tabla III-5

## RESULTADOS DE LA POLICONDENSACION EN SOLUCION A BAJA TEMPERATURA

Experimento	Monómeros		Solvente ml	Condición		Resultados			
	Díacido mmol	Diamina mmol		Temp. °C	Tiempo hr	Rendimiento (%)	inh	Temp. °C	concentra- ción g/dl
1	Diéster* 0.5	HMDA(II) 0.5	HMPA 21	70-75	3	84	0.01 <sup>a</sup>	25	0.500
2	" 0.5	HMDA(II) 0.5	DMAc 21	70-75	2	54	0.16 <sup>a</sup>	24	0.500
3	" 0.2	HMDA(II) 0.2	PPA 1.5g	90-105	24	-			
4	" 0.4	HMDA(II) 0.4	HMPA 3	25 55-60	1 21	60	0.62 <sup>b</sup>	25	0.385
5	" 0.56	EDA(I) 0.56	HMPA 4	25 55-60	1 21	72	0.78 <sup>b</sup>	22	0.460
6	" 0.2	" 0.2	HMPA 1.5	25 65-70	1 22	41	0.44 <sup>b</sup>	25	0.318

a inh en ácido fórmico      c Aditivo TEA (1.0mmol)      Diéster\*

b inh en HMPA                      d No se obtuvo poliamida



## CONCLUSIONES

El interés principal de este trabajo fue la síntesis de un nuevo tipo de poliamida, que contenga el ligando 2,2-bipiridina en la cadena principal, para que, una vez logrado, pueda ser utilizado en diversos campos de importancia. Entre los usos principales están: selección de metales, electroconducción, etc...

Pese a las dificultades que se tuvieron por el uso de dicloruro de ácido en la reacción por policondensación interfacial, se logró sintetizar la poliamida con éxito: con la síntesis de el diéster activado, se logró sintetizar la misma poliamida con mejores resultados.

Se tiene gran interés por éste tipo de poliamida sintetizada. - Sus propiedades químicas como la formación de complejos metálicos y físicas como determinación de TG, termorresistencia, etc... están siendo investigadas por nuestros colaboradores.

ESTA TESIS NO DEBE  
SAUR DE LA BIBLIOTECA

## A APENDICE

### DETERMINACION DE VISCOSIDAD

#### GENERALIDADES

La utilidad de la viscosidad de una solución, para determinación del peso molecular de un polímero, ha sido demostrada en sus primeros trabajos por Staundiger (1930) [1]. La viscosidad de una solución es básicamente la medida del tamaño, ó extensión en el espacio, de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales. La simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular, son convenientes, ya que constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Las mediciones de viscosidad de una solución usualmente se realizan comparando el tiempo de flujo ( $t$ ), requerido para que un volumen determinado de solución de polímero pase a través de un tubo capilar, con el correspondiente tiempo de flujo ( $t_0$ ), para el solvente puro. A partir de  $t$ ,  $t_0$  y la concentración del soluto, se obtienen magnitudes cuyas ecuaciones y nombres se dan en la Tabla A-6.

La concentración ( $c$ ) se expresa en gramos por decilitro ( $g/dl$ ,  $g/100ml$  ).

Tabla A-6

NOMENCLATURA DE LAS VISCOSIDADES DE LAS SOLUCIONES [ 1 ]

NOMBRE	ECUACION
VISCOSIDAD RELATIVA	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx \eta/c_0$ (9)
" ESPECIFICA	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ (10)
" REDUCIDA	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$ (11)
" INHERENTE	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r/c)$ (12)
" INTRINSECA	$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = [(\ln \eta_r/c)]_{c \rightarrow 0}$ (13)

La viscosidad de una solución diluida se mide en viscosímetros capilares del tipo Ostwald ó Ubbelohede. Para las mediciones de viscosidad en éste trabajo, se utilizó el viscosímetro de Ostwald, como el de la figura A-11.

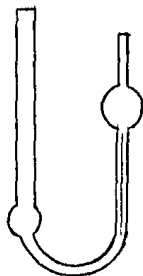


Figura A-11  
Esquema del viscosímetro de Ostwald

Para lograr mayor precisión al medir la viscosidad, deberá utilizarse un baño a temperatura constante, el tiempo de flujo debe ser grande, de preferencia mayor de 100 segundos. La concentración de la solución deberá mantenerse en un rango de viscosidades relativas entre 1.1 y 1.5.

#### INTERPRETACION DE DATOS

Con los tiempos  $t$  y  $t_0$ , obtenidos para la solución y el solvente, y con la concentración de la solución (g/dl) se calculó la viscosidad inherente, de acuerdo a las siguientes ecuaciones (9) y (12).

Viscosidad relativa:  $\eta_v = t/t_0$  (9)

Viscosidad inherente:  $\eta_{inh} = (\ln \eta_v) / c$  (12)

En donde:  $c = \text{g/dl}$

Las viscosidades determinadas en éste trabajo fueron medidas en un baño de agua con temperatura controlada mediante un termostato, man teniendo la temperatura con una variación de 0.05°C .

Se utilizaron para su determinación ácido fórmico y hexametilfosforamida como solventes.



## BIBLIOGRAFIA

- 1) Billmeyer Jr. Fred., Ciencia de los polímeros, Reverté S.A, España, 1978.
- 2) Carothers. W.H., An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers., J. Am. Chem.Soc., 51 2548-2559 (1929).
- 3) Elliot C. Michael y Hershenhart Elise, J.Am.Chem.Soc., 104, 7519-7526, 1982.
- 4) Miller J. David y Morton David S., J. Chem. Soc., Dalton Trans 1983.
- 5) Morgan Paul W. y Stephanie L.K., The Nylon Rope Trick, J.Chem. Educ. 36, 182-184, (1959).
- 6) Motomichi Inoue y Michiko B. Inoue, Inorgánica Chimica Acta, 45, L129-L130, (1980).
- 7) Rodríguez Ferd., Principios de sistemas de polímeros, Manual Moderno, México, 1984.
- 8) Sprintschnik Gerhard, Sprintschnik Hertha W., Kirsch Pierre y Whitten David G., J.Am.Chem.Soc./ 99:15 / 1977.
- 9) Yagi Koji, Rivera C. Ma. de Lourdes, Sociedad Química de México, XIX Congreso Nacional de Química, México, 1984.