



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS  
E INGENIERÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
POLÍMEROS VÍA RADICALES LIBRES  
USANDO XANTATOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

MAYRA CORTÉS HERNÁNDEZ

ASESOR:

DR. HERACLIO LÓPEZ RUIZ

PACHUCA DE SOTO, HGO. DICIEMBRE  
2006

El presente trabajo se llevo acabo en el laboratorio de química orgánica del Centro de investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Bajo la dirección del Dr. Heraclio Lopez Ruiz con el apoyo financiero del proyecto CONACYT “síntesis estereoselectiva de  $\beta$ -lactamas y su aprovechamiento en la síntesis de  $\beta$ -aminoácidos y péptidos “. **Ref: J37412E.** Beca de proyecto de investigación. *Id.* 8259, Programa anual de Investigación 2006. UAEH, **Ref. 66B**

Resultados de este trabajo se presentaron en el XLI Congreso Mexicano de Química del 24 al 28 de Septiembre de 2006 en la ciudad de México. Rev. Soc. Quim. Mex. **2006**, 50, Num. Especial 2, p. 172

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por la oportunidad de vivir y los momentos que me ha regalado.

A mi mamá Profra. Simplicia Hernández Ramírez Y mi papa Prof..  
Gilberto Cortes Salas por su ejemplo, por darme su cariño y apoyo  
incondicional en las buenas y en las malas. GRACIAS

Al Dr. Heraclio López Ruiz y Dra. Susana Rojas Lima que me han  
brindado su apoyo constante y la oportunidad de formar parte de su  
grupo de investigación.

A mi hermano Gilberto, mis hermanas Hyde, Nadia y Arlet por compartir  
malos y buenos momentos (mas buenos que malos), por crecer y aprender  
juntos. El ejemplo de cada uno de ustedes y las cosas que me han  
enseñado, gracias.

A Olaf por hacerme parte de sus travesuras, su sabiduría y alegrarme el  
corazón.

A Casey y Marian por estar presentes en mi mente y corazón:  
¡Recuperemos el tiempo perdido!

A tí, que me diste lo mejor sin darme cuenta... gracias

A mis grandes amigas: Violeta, Miriam, Lety.

A la mejor de las bandas: Gaby, Jaz, Fini, Isa.

A Gilgamesh, Diego, Ricardo, por ser como son: inigualables.

A los chicos del Lab: Vero, Lidia, J. Pablo Hdez., Anahi, Jonh, Liz, Marisol, Ivan, Luis Enrique, Moy, Chris, Cony, Indira y J. Pablo G. M., a cada uno gracias por los momentos, por las enseñanzas y por brindarme su amistad.

A los Drs. Juan y Oscar Coreño por compartir sus conocimientos y apoyarme en este trabajo de tesis.

A los Drs. Noemí Andrade, J. Martín Torres y Elena M. Otazo por su tiempo para mejorar este trabajo de tesis.

A la coordinadora M. en C. Araceli Sierra por su entera disposición que siempre a brindado.

A la generación 2001-2005 de la Lic. En Química por incontables experiencias durante nuestra formación... gracias.



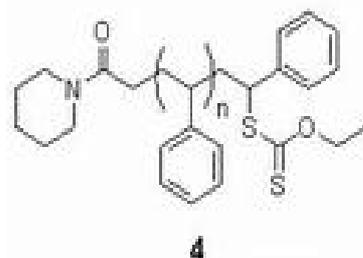
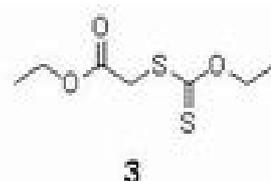
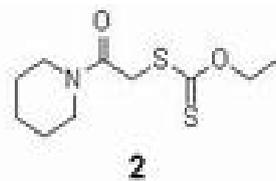
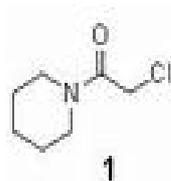
|  |    |
|--|----|
| 5.4.1. Síntesis del polímero <b>4</b> (5 equivalentes) -----                           | 40 |
| 5.4.2. Síntesis del polímero <b>5</b> (10 equivalentes) -----                          | 45 |
| 5.4.3. Síntesis del polímero <b>6</b> (15 equivalentes) -----                          | 50 |
| 5.4.4. Síntesis del polímero <b>7</b> (5 equivalentes) -----                           | 55 |
| 5.4.5. Síntesis del polímero <b>8</b> (10 equivalentes) -----                          | 60 |
| 5.4.6. Síntesis del polímero <b>9</b> (15 equivalentes) -----                          | 64 |
| Análisis comparativo de las propiedades térmicas de los polímeros <b>4, 5 y 6</b> ---- | 68 |
| Análisis comparativo de las propiedades térmicas de los polímeros <b>7, 8 y 9</b> ---- | 69 |
| 6. CONCLUSIONES-----   | 70 |
| 7. PARTE EXPERIMENTAL-----   | 73 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA-----   | 83 |
| 9. APÉNDICE-----   | 85 |

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

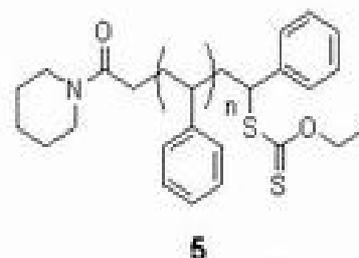
|          |  |
|----------|--|
| AcOEt    | Acetato de etilo                         |
| Bz       | Benzoilo                                 |
| c        | Señal cuádruple                          |
| °C       | Grados Celsius                           |
| $\delta$ | Desplazamiento químico                   |
| DLP      | Peróxido de dilaurilo                    |
| DSC      | Calorimetría Diferencial de Barrido      |
| DSC.der  | Primera derivada del DSC                 |
| E.M.     | Espectrometría de masas                  |
| Et       | Etilo                                    |
| g        | Gramos                                   |
| h        | Hora                                     |
| HETCOR   | HETeronuclear CORrelation                |
| HMBC     | Heteronuclear Multiple Bond Correlation  |
| HMQC     | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence |
| Hz       | Hertz                                    |
| IR       | Infrarrojo                               |
| <i>J</i> | Constante de acoplamiento                |
| m        | Señal múltiple                           |
| mg       | Miligramos                               |
| MHz      | Mega Hertz                               |
| min      | Minutos                                  |
| mL       | Mililitros                               |
| mmol     | Milimol                                  |
| Mn       | Peso molecular promedio numérico         |
| mW       | Miliwatts                                |
| Mw       | Peso molecular promedio en peso          |
| OMe      | Metoxi                                   |

|                     |  |
|---------------------|--|
| PEAD                | Polietileno de alta densidad                     |
| PEBD                | Polietileno de baja densidad                     |
| PET                 | Polietilén Tereftalato                           |
| Ph                  | Fenilo   |
| Piv                 | Pivalato   |
| PP                  | Polipropileno                                    |
| ppm                 | Partes por millón                                |
| PS                  | Poliestireno                                     |
| PVC                 | Poli(cloruro de vinilo)                          |
| RAFT                | Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer |
| RMN <sup>1</sup> H  | Resonancia Magnética Nuclear de protón           |
| RMN <sup>13</sup> C | Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece    |
| s                   | Señal simple                                     |
| t                   | Señal triple                                     |
| t. a.               | Temperatura ambiente                             |
| T                   | Temperatura                                      |
| TGA                 | Análisis termogravimétrico                       |
| TGA.der             | Primera derivada del TGA                         |
| THF                 | Tetrahidrofurano                                 |

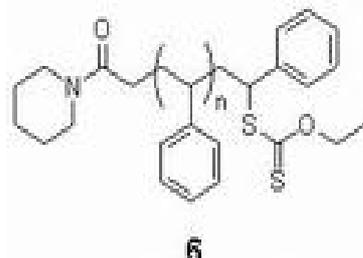
## ÍNDICE DE COMPUESTOS



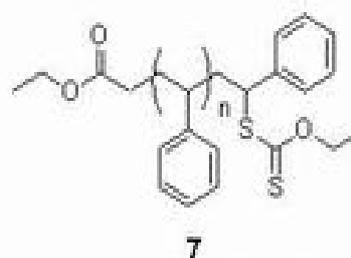
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



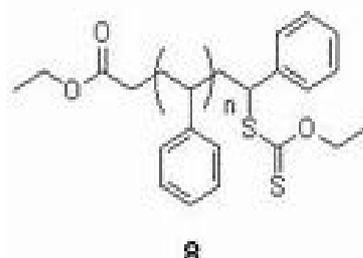
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:10



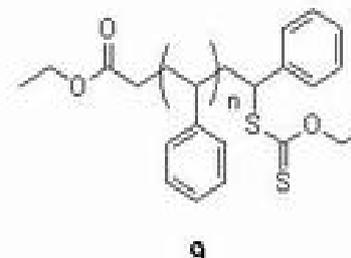
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:15



proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



proporciones molares  
xantato:estireno; 1:10



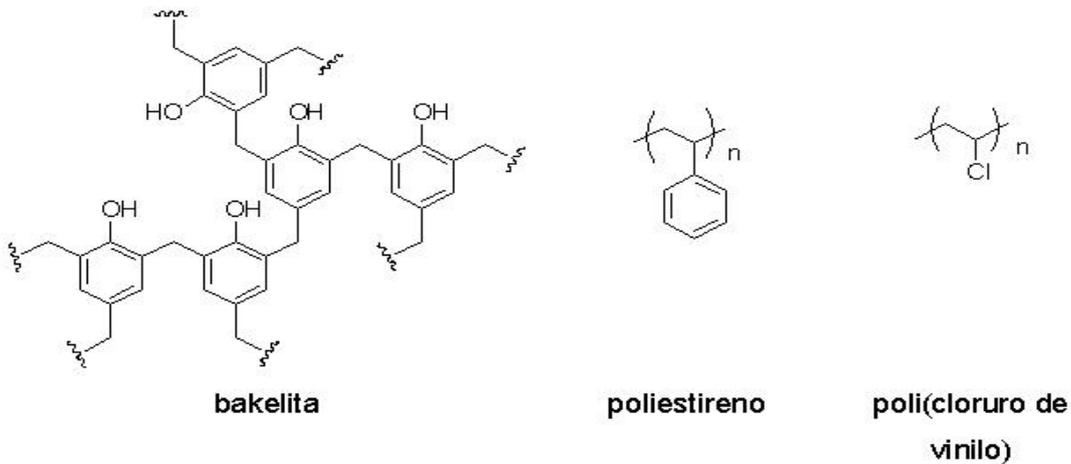
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:15

## 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se encuentran presentes en la materia vegetal, animal y mineral, también los podemos encontrar en el cuerpo humano como en el cabello, uñas, tendones y músculos, asimismo, existen objetos hechos en su totalidad o parcialmente de algún polímero como la ropa, zapatos, lentes, computadoras, partes de automóvil, aviones, barcos, etc. Actualmente, la ciencia de los polímeros está basada en la investigación, pero inicialmente el desarrollo en la tecnología polimérica fue empírico debido a la carencia de conocimientos en esta área.<sup>1</sup>

En 1828 cuando Wöhler sintetizó la urea a partir de un compuesto inorgánico, era poco el progreso en la química orgánica. En 1850 empieza a desarrollarse de forma notable cuando Kekulé propone una técnica para escribir fórmulas estructurales. Sin embargo, los científicos que se dedicaban al estudio de los polímeros, mostraron un talento para realizar descubrimientos empíricos antes que la ciencia fuera desarrollada, por ejemplo, Charles Goodyear mientras hacía experimentos en una fábrica de goma en 1839, accidentalmente dejó caer un trozo de caucho (*Hevea brasiliensis*) mezclada con azufre sobre una estufa caliente. La goma no se derritió pero se quemó ligeramente; este descubrimiento dio lugar al proceso de vulcanización.

Hasta 1907 se habían obtenido materiales poliméricos que utilizaban al menos un ingrediente natural (nitrocelulosa, ebonita, celuloide, fibras de viscosa rayon), pero ese mismo año Leo Baekeland anunció en una sesión de la American Chemical Society la síntesis del primer material polimérico sintético,<sup>1</sup> denominado Bakelita.<sup>2</sup> Mientras que el poli(cloruro de vinilo)<sup>3</sup> fue inicialmente sintetizado por Baumann en 1872, éste fue de interés hasta 1926 cuando B. F. Goodrich descubrió como hacer láminas y adhesivos del poli(cloruro de vinilo). El poliestireno<sup>3</sup> fue formado probablemente por Simon en 1839, pero fue hasta 1930 que la compañía alemana I. G. Farben lo puso en el mercado.<sup>1</sup>



En 1927 la Compañía DuPont decidió iniciar un programa de investigación encabezado por Carothers (el padre de la ciencia polimérica sintética), en el cual no se consideraría algún objetivo comercial. El objetivo de este programa fue el de preparar moléculas de estructura conocida a través de la química orgánica y el de “investigar como las propiedades de estas sustancias dependían de su constitución”. De estos estudios, surgen muchos de los conceptos e ideas de la química polimérica que permanecen actualmente en esta área. Así, los avances de la tecnología polimérica fueron rápidos de 1930 a 1940 por las teorías desarrolladas por Carothers, Staudinger, Mark, y otros científicos.<sup>1</sup>

Asimismo, los catalizadores Ziegler-Natta introducidos en 1953, revolucionaron de inmediato el campo de la química de los polímeros, debido a dos ventajas: los polímeros de Ziegler-Natta son lineales y no presentan ramificaciones y pueden controlar la estereoquímica del polímero para generar formas sindiotácticas, isotácticas y atácticas.<sup>2</sup>

El crecimiento de la industria polimérica es más rápido que el de cualquier otra. En México, los plásticos de mayor uso representan el 80 % del consumo de plásticos; todo el comportamiento de este tipo de polímeros del año 2003 al 2004 se muestra en la tabla 1.<sup>4</sup> En Estados Unidos de América son producidos

cada año aproximadamente 35 millones de toneladas (70 billones de libras) de polímeros sintéticos (Tabla 2 y 3).<sup>1</sup>

**Tabla 1.** Mercado de plásticos de mayor uso en México del 2003 al 2004 (miles de toneladas).

| Concepto    | Año  | PET | PP  | PEAD | PEBD | PVC | PS  |
|-------------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|
| Consumo     | 2003 | 670 | 690 | 639  | 553  | 392 | 350 |
|             | 2004 | 812 | 740 | 658  | 565  | 395 | 358 |
| Producción  | 2003 | 608 | 216 | 160  | 271  | 494 | 364 |
|             | 2004 | 840 | 217 | 165  | 280  | 500 | 353 |
| Importación | 2003 | 76  | 488 | 498  | 307  | 58  | 96  |
|             | 2004 | 50  | 529 | 505  | 290  | 60  | 117 |
| Exportación | 2003 | 14  | 14  | 19   | 25   | 160 | 110 |
|             | 2004 | 78  | 6   | 12   | 5    | 165 | 112 |

**Tabla 2.** Producción de plásticos en los EE.UU. (millones de libras).

| Plástico                     | 1975 | 1980 | 1985 | 1990 | 1994  | 1998  |
|------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| <b>Resinas termoestables</b> |      |      |      |      |       |       |
| Epóxidos                     | 200  | 320  | 390  | 510  | 600   | 640   |
| Poliésteres                  | 800  | 950  | 1200 | 1300 | 1460  | 1710  |
| Ureas                        | 690  | 1200 | 1200 | 1500 | 1890  | 2580  |
| Fenólicas                    | 1100 | 1500 | 2600 | 2900 | 3210  | 3940  |
| <b>Termoplásticos</b>        |      |      |      |      |       |       |
| PEBD                         | 4700 | 7300 | 8900 | 9700 | 12590 | 14800 |
| PEAD                         | 2500 | 4400 | 6700 | 8100 | 10950 | 12920 |
| PS                           | 2700 | 3500 | 4100 | 5000 | 5500  | 6240  |
| Poliamidas                   | 140  | 270  | 400  | -    | -     | 1290  |
| PVC y copolímeros            | 3600 | 5500 | 6800 | 9100 | 10880 | 14500 |
| Poliéster                    | -    | -    | 1300 | 1880 | 3200  | 4400  |

**Tabla 3.** Producción de caucho sintético en los EE.UU. (millones de libras).

| Caucho                 | 1975 | 1980 | 1985 | 1990 | 1994 | 1998 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Estireno-<br>butadieno | 2400 | 2200 | 1600 | 1580 | 1700 | 1920 |
| Polibutadieno          | 580  | 620  | 660  | 890  | 1090 | 1160 |
| Nitrilo                | 120  | 120  | 120  | 120  | 150  | 180  |
| Etileno-<br>propileno  | 160  | 280  | 400  | 420  | 520  | 640  |
| Otros                  | 660  | 840  | 920  | 760  | 920  | 1050 |

Los polímeros juegan un papel importante en la vida del ser humano, gran cantidad de consumidores disfrutan de la comodidad, protección y beneficios de salud que proporcionan estos materiales (elastómeros, fibras, plásticos, adhesivos y películas) y representan un área donde los químicos continúan haciendo contribuciones novedosas.

## 2. GENERALIDADES

### 2.1. POLÍMEROS.

#### 2.1.1. Definición.

La palabra polímero es derivada del griego *poly* y *meros*, que significa muchos y partes, respectivamente.<sup>1</sup> Son una clase de moléculas caracterizadas por sus altos pesos moleculares y por la presencia de unidades estructurales simples que se repiten denominadas monómeros. En muchos casos, especialmente para polímeros sintéticos, se denomina polímero si la adición o eliminación de una o pocas unidades tiene un efecto insignificante en las propiedades moleculares.<sup>5</sup> Por su gran tamaño, los polímeros son frecuentemente conocidos como macromoléculas.<sup>6</sup>

Los polímeros pueden ser homopolímeros, que son hechos a partir de unidades de repetición idénticas; o copolímeros, que se obtienen cuando dos o más unidades repetitivas diferentes se dejan polimerizar juntos. Se pueden definir varios tipos de copolímeros, según la distribución de la unidad repetitiva. Si la unidad repetitiva A se copolimeriza con otra unidad repetitiva B, el polímero puede tener una distribución aleatoria de las dos unidades a través de la cadena, o bien éste podría tener una distribución alternada.<sup>2</sup>

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

homopolímeros

-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-B-B-

copolímero aleatorio

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

copolímero alternado



- Método de síntesis (condensación y adición).

### 2.1.3.1. Origen (naturales y sintéticos).

En la tabla 4 se presenta la clasificación de polímeros de acuerdo a su origen y naturaleza (orgánica, inorgánica y orgánica/inorgánica).

**Tabla 4.** Clases de Polímeros: Naturales y Sintéticos.<sup>1</sup>

| Inorgánico       |                         | Orgánico/<br>Inorgánico | Orgánico         |                         |
|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| Natural          | Sintético               |                         | Natural          | Sintético               |
| Arcillas         | Vidrios                 | Siloxanos               | Proteínas        | Poliétileno             |
| Barro            | fibrosos                | Polifosfaceno           | Ácidos nucleicos | Poliestireno            |
| Ladrillo         | Poli(nitruro de azufre) | Polifosfatos            | Ligninas         | Poliésteres             |
| Rocas            | Poli(nitruro de boro)   | ésteres                 | Polisacáridos    | Poli(cloruro de vinilo) |
| Zirconio         |                         | Polisilanos             | Melaninas        | Policarbonato           |
| Asbestos         |                         | Redes sol gel           | Poliisoprenos    | Polipropileno           |
| Cuarzo           |                         |                         |                  |                         |
| Cerámicas        |                         |                         |                  |                         |
| Grafito/Diamante |                         |                         |                  |                         |

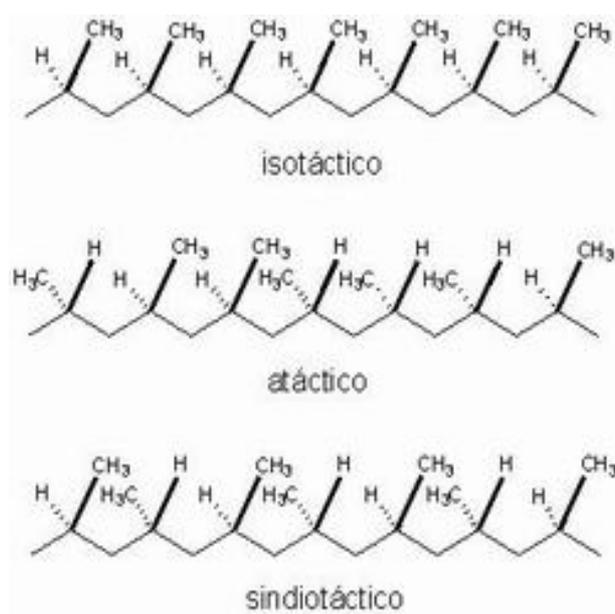
Otra clasificación señala que los polímeros pueden ser de tres tipos:<sup>8</sup>

- Polímeros naturales: provienen directamente del reino vegetal o animal. Por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos, etc.
- Polímeros artificiales: son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales. Ejemplo: nitrocelulosa, ebonita, etc.

- Polímeros sintéticos: son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplo: nylon, polietileno, poli(cloruro de vinilo), etc.

### 2.1.3.2. Estereoquímica (isotácticos, atácticos y sindiotácticos).

La polimerización de un monómero de vinilo sustituido puede llevar a un polímero con numerosos centros estereogénicos en su cadena. Al polimerizar el propileno se obtiene alguno de los tres resultados estereoquímicos, G. Natta ideó el término tacticidad para describir las distintas estructuras posibles (Fig. 1).<sup>2</sup>



**Fig. 1.** Tacticidad del polipropileno

El polímero que tiene todos los grupos metilos del mismo lado del esqueleto hidrocarbonado en zigzag se denomina isotáctico, el que los tiene de manera alternada en sitios opuestos del esqueleto, sindiotáctico y el que los presenta con una orientación aleatoria, atáctico.<sup>2</sup>

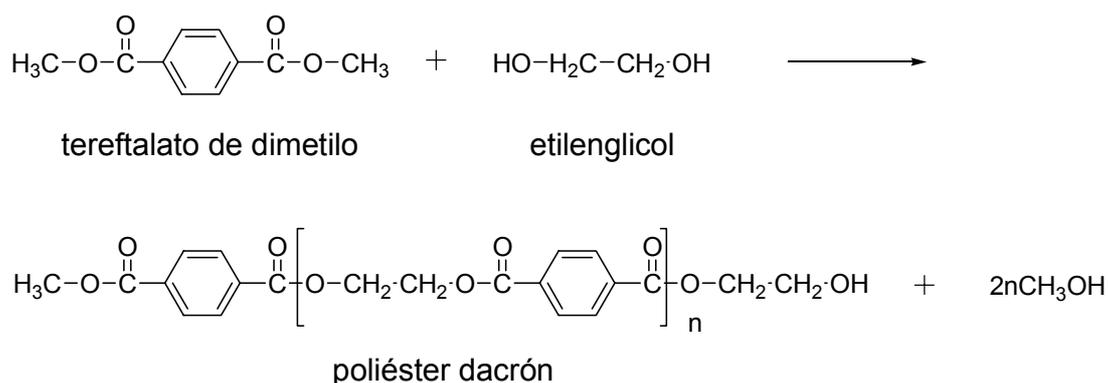
Las tres formas estereoquímicas del propileno tienen algunas propiedades diferentes, las cuales se pueden preparar seleccionando las condiciones de polimerización. Los polímeros atácticos ramificados se generan de una polimerización vía radicales libres, pero el uso de catalizadores especiales Ziegler-Natta, permite la preparación de formas isotácticas y sindiotácticas.<sup>2</sup>

### 2.1.3.3. Método de síntesis (condensación y adición).

En 1929, Carothers, clasificó los polímeros sintéticos dentro de dos clases de acuerdo a su preparación: en polímeros de condensación y polímeros de adición.<sup>3</sup>

#### ➤ Polímeros de condensación.

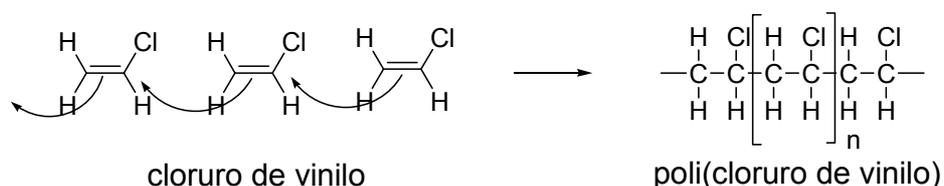
Resultan de la reacción entre dos moléculas y la pérdida generalmente de una molécula pequeña. Las condensaciones más comunes implican la formación de amidas y ésteres. A los polímeros de condensación se les nombra a veces de crecimiento por etapas, el poliéster dacrón es un ejemplo de polímero de condensación (Esquema 1).<sup>9</sup>



**Esquema 1**

➤ Polímeros de adición.

Se producen por la adición rápida de una molécula a la vez a una cadena creciente del polímero, a través de un intermediario reactivo (catión, radical o anión) en el extremo de esa cadena. Los monómeros son, por lo general alquenos, y la polimerización implica adiciones sucesivas a dobles enlaces. A estos polímeros también se les designa de crecimiento en cadena. El PVC es un ejemplo de polímero de adición (Esquema 2).<sup>9</sup>



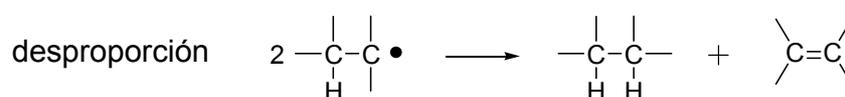
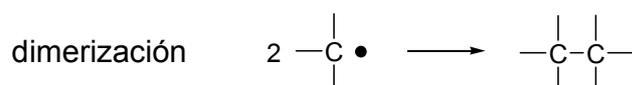
**Esquema 2**

La mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se obtienen por polimerización de radicales libres, este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial.<sup>10</sup>

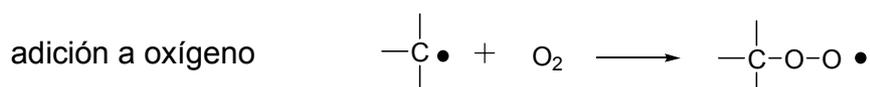
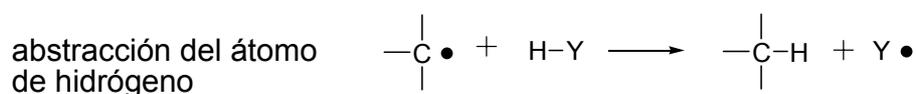
## 2.2. RADICALES LIBRES.

### 2.2.1. Aspectos generales.

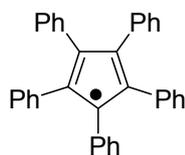
Una reacción de radicales libres es un proceso químico que involucra moléculas con electrones desapareados generadas por la ruptura homolítica de un enlace. Muchos radicales libres orgánicos tienen tiempos de vida cortos, pero ciertos aspectos estructurales aumentan la estabilidad. Los radicales sin una especial estabilización rápidamente se dimerizan o desproporcionan:<sup>11</sup>



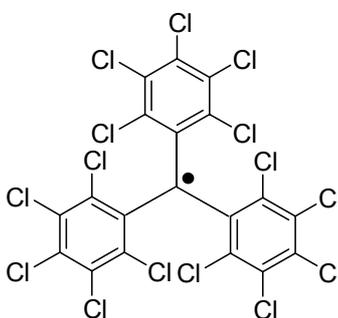
En muchos ejemplos, los radicales libres reaccionan con los átomos de hidrógeno de algunos disolventes, de igual forma con el oxígeno.<sup>11</sup>



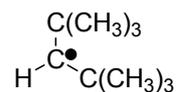
Los radicales que presentan tiempos de vida largos y que son resistentes a la dimerización y a otras rutas son denominados radicales libres estables. Por otra parte, el término radical inerte ha sido sugerido para especies que no son reactivas bajo condiciones ordinarias y térmicamente estables incluso a 300 °C. Los radicales libres persistentes describen especies que tienen un tiempo de vida largo favorecido más por factores cinéticos que por su inherente estabilidad.<sup>11</sup>



radical estable

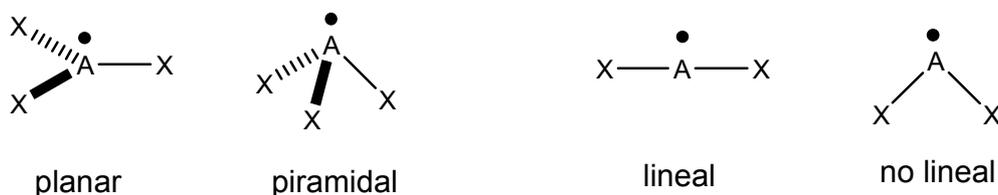


radical inerte



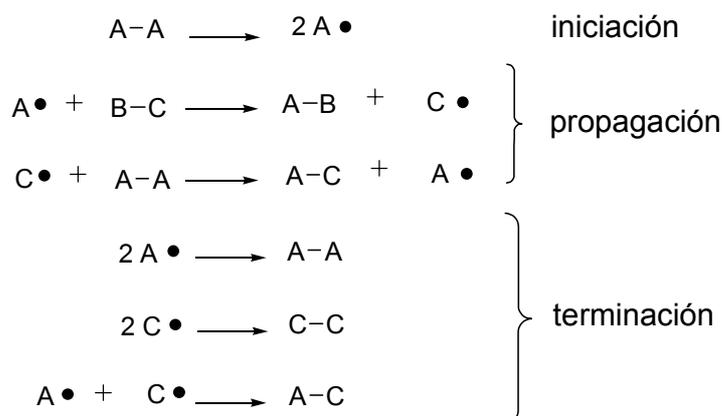
radical persistente

La configuración o geometría del centro radicalario define el arreglo espacial de los átomos directamente enlazados al centro. Un radical,  $AX_3$ , puede ser planar o piramidal y un radical,  $AX_2$ , lineal y en algunos casos no lineal.<sup>12</sup>



### 2.2.2. Principios de la química radicalaria.

Las reacciones de radicales libres son reacciones en cadena, el mecanismo de reacción implica tres pasos: iniciación, propagación y terminación.<sup>11</sup>



El paso en el cual el intermediario reactivo  $A \bullet$  es generado se denomina paso de iniciación; frecuentemente se usan iniciadores químicos para llevar a cabo este primer proceso de homólisis. La fase de propagación muestra una secuencia repetida de dos reacciones, las reacciones en cadena están caracterizadas por una longitud de cadena, la cual es el número de pasos de propagación que se llevan a cabo por la etapa de iniciación. La fase de

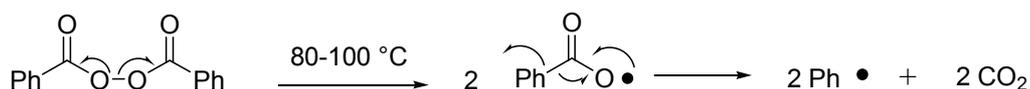
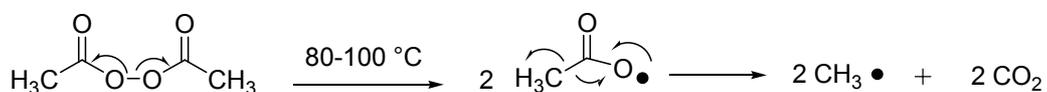
terminación consiste en la destrucción de algunos de los reactivos intermediarios necesarios para la propagación de la cadena (procesos de dimerización y desproporción<sup>2</sup>). Entre más grande sea la frecuencia de los pasos de terminación, más pequeña será la longitud de la cadena.<sup>11,12</sup>

### 2.2.3. Iniciadores.

En la etapa de iniciación para la generación de radicales se recurre a diferentes sistemas involucrando moléculas con enlace débil (peróxidos, compuestos azo u organometálicos), denominados iniciadores. La energía requerida para ejecutar este primer paso de homólisis puede ser suministrado por fotólisis, termólisis o un sistema redox.<sup>12</sup>

Los peróxidos son usados frecuentemente como iniciadores debido a que el enlace O-O presenta una energía de disociación entre 25 y 40 Kcal/mol, por lo tanto la ruptura homolítica ocurre fácilmente vía térmica (50-150 °C) o fotoquímicamente.<sup>12</sup>

Los diacilperóxidos son fuentes de radicales alquilo porque el radical carboxil que se forman primero pierde CO<sub>2</sub> fácilmente. En el caso de los aril peróxidos, los productos pueden ser derivados del radical carboxil o del radical formado por descarboxilación.<sup>12</sup>



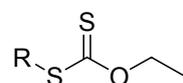
El peróxido de dilaurilo (DLP) se ha usado últimamente como iniciador en diversas reacciones que involucran xantatos, ya que es barato y seguro de

manejar.<sup>13</sup> Este peróxido produce radicales alquilo primarios de cadena larga, la descarboxilación es muy rápida ( $k=10^{10}\text{s}^{-1}$ ).<sup>12</sup>



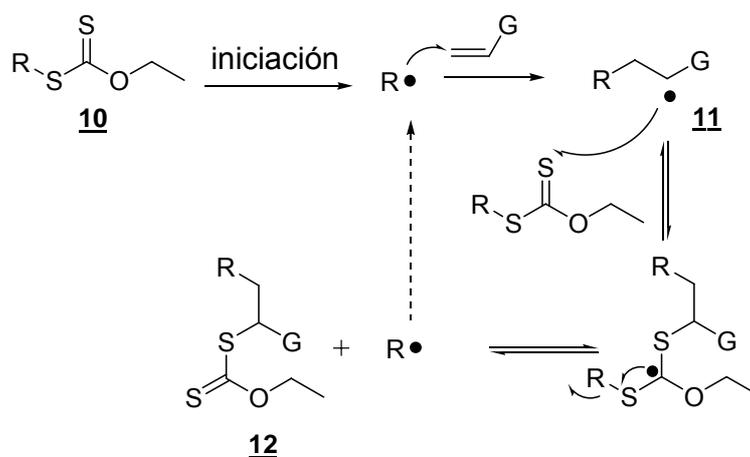
### 2.3. XANTATOS.

Los xantatos, denominados actualmente como ditiocarbonatos, han sido conocidos por casi dos siglos. Las sales de xantatos fueron reportadas en 1822 por Zeise y en comparación con otros grupos funcionales su química había permanecido inexplorada. La primera experiencia con los xantatos fue la eliminación de Chugaev y quizá como intermediario en la manufactura de la viscosa de celulosa. Más tarde la reacción de Barton-McCombie se refería a ellos en una desoxigenación de alcoholes secundarios.<sup>14</sup>



xantato (ditiocarbonato)

Al analizar el comportamiento de las reacciones de los xantatos el equipo de Samir Z. Zard estudió la posibilidad de usar la ruptura de enlaces C-S, para generar un nuevo proceso radicalario. El proceso consiste en una transferencia del grupo xantato mostrado en el esquema 3. El radical  $\text{R}\cdot$  es producido a partir de la ruptura homolítica del enlace C-S del xantato **10** en un paso de iniciación químico o fotoquímico, la adición a una olefina para la formación del aducto **11** y seguido de una adición-fragmentación rápida y reversible, se obtiene un nuevo xantato **12** y la regeneración del radical  $\text{R}\cdot$  en la etapa de propagación.<sup>13,14</sup>



Esquema 3

Los xantatos resultaron ser una fuente conveniente de una variedad de radicales que pueden ser manejados de acuerdo al esquema 3. Una de las ventajas que ofrece este proceso es que los radicales libres tienen un tiempo de vida media largo y por lo tanto son susceptibles de adiciones inter- e intramoleculares.<sup>13,14</sup> La polimerización de radicales libres es novedosa cuando se utiliza como materia de partida a los xantatos.

#### 2.4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE MATERIALES POLIMÉRICOS.

Los materiales poliméricos son susceptibles a los cambios de temperatura, es decir, sus propiedades y comportamiento varían en función de ésta, por lo tanto las técnicas de análisis térmico adquieren especial relevancia en el estudio y caracterización de estos materiales.<sup>15</sup>

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura, y por lo tanto, aportan información para identificar el tipo de plástico, prever las condiciones de transformación,

estudiar las posibilidades de reciclado de los diferentes tipos de materiales y profundizar en los procesos de degradación.<sup>15</sup>

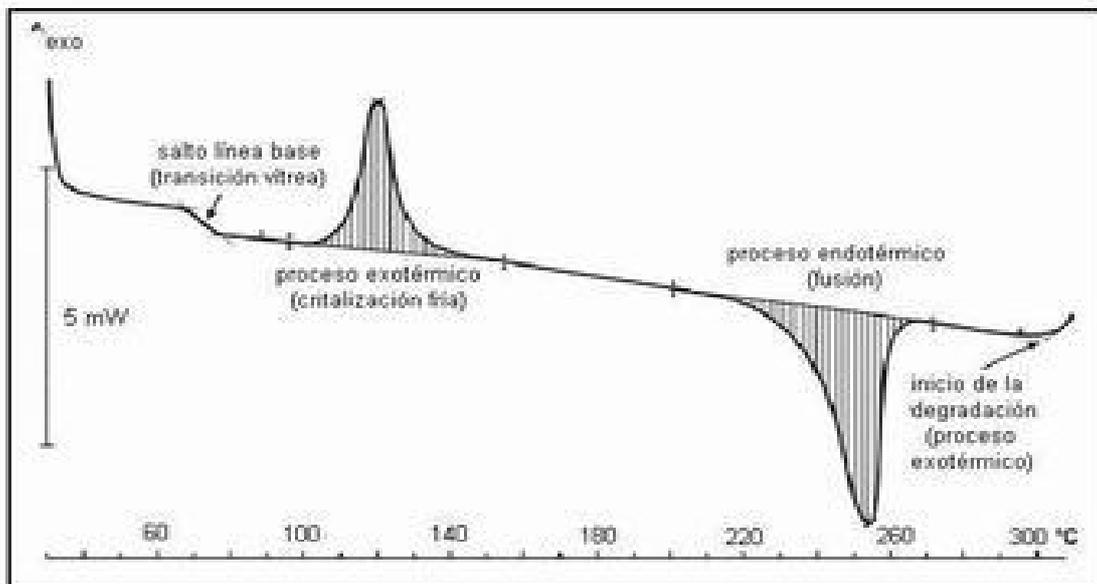
Algunas de las herramientas más importantes y necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés: differential scanning calorimetry) y el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés: thermogravimetric analysis).<sup>10</sup>

#### **2.4.1. Calorimetría Diferencial de Barrido.**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica ideal de caracterización, usada para describir las transiciones de fase (un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor) e identificar cualitativa y cuantitativamente los materiales poliméricos, tiene la ventaja de presentar alta sensibilidad para detectar cambios de entalpía (tan pequeños de aproximadamente 0.01J/g) y tamaños de muestra muy pequeños (aproximadamente 10 mg).<sup>15,16</sup>

Un calorímetro diferencial de barrido mide la diferencia entre el flujo de calor suministrado a una muestra objeto de estudio y el suministrado a una de referencia, expuestas ambas al mismo programa térmico.<sup>15</sup>

La Fig. 2 muestra las transiciones térmicas más relevantes de un termoplástico semicristalino, el polietilén tereftalato (PET) en una curva DSC típica.<sup>15</sup>



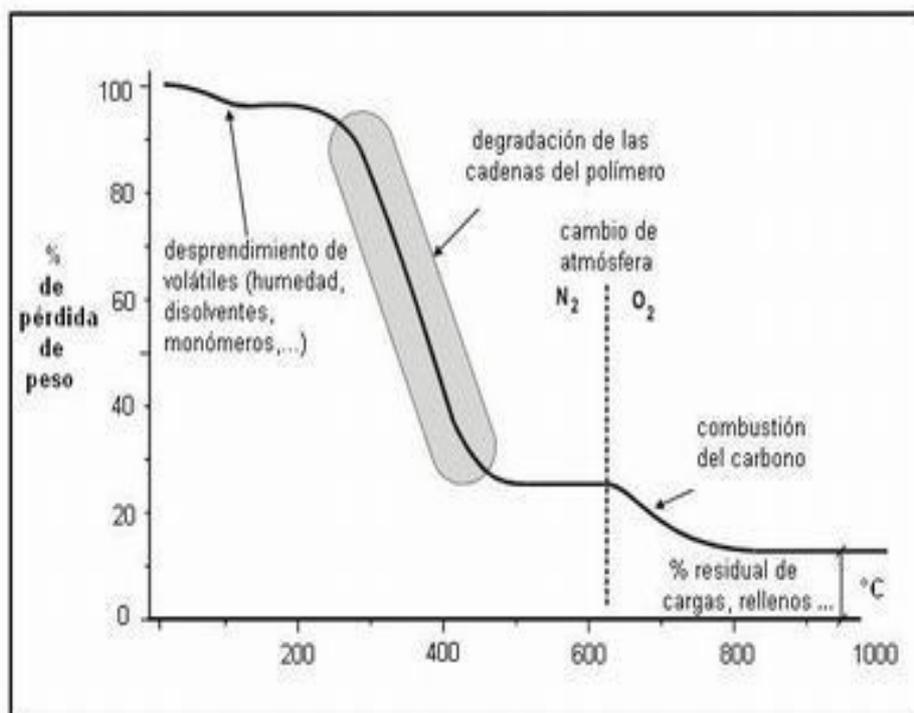
**Fig. 2.** Curva calorimétrica de un termoplástico semicristalino con sus diferentes transiciones térmicas.

#### 2.4.2. Análisis termogravimétrico.

La DSC es una de las técnicas más versátiles para caracterizar materiales plásticos, pero hay algunos aspectos que no resuelve de forma adecuada. Por ejemplo, los procesos de degradación se prevén en la técnica DSC pero no se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de dicho proceso. Una de las técnicas que permiten profundizar en el estudio de los procesos de degradación es el análisis termogravimétrico (TGA).<sup>15</sup>

El TGA es una técnica que se basa en la determinación de la pérdida de masa que experimenta una muestra al ser sometida a un programa térmico, la medición se lleva a cabo en atmósferas perfectamente controladas, habitualmente nitrógeno (condiciones inertes) o bien aire u oxígeno (condiciones oxidativas).<sup>15</sup>

En el TGA se emplea una balanza muy sensible para seguir la variación del peso de un polímero en función del tiempo y la temperatura. La Fig. 3 muestra un ejemplo típico de termograma junto con los fenómenos más habituales que se pueden interpretar en este tipo de gráficos.<sup>15</sup>



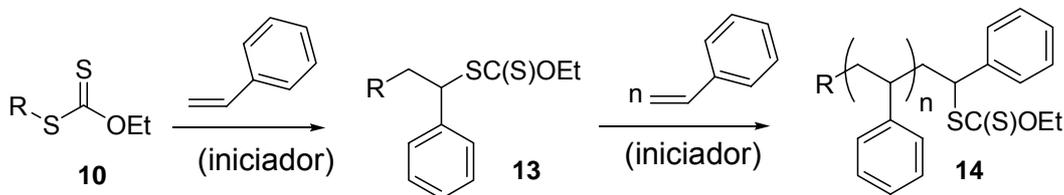
**Fig. 3.** Termograma característico donde se muestran las diferentes transiciones.

El TGA también aporta información como: la pureza de la muestra, su identificación, retención del disolvente, velocidad de reacción y energía de activación.<sup>10</sup>

### 3. ANTECEDENTES

En el área de la química de radicales libres, los xantatos han resultado ser convenientes precursores de una variedad de radicales que pueden adicionarse a olefinas de manera inter- o intramolecular para la creación de enlaces carbono-carbono.<sup>14</sup>

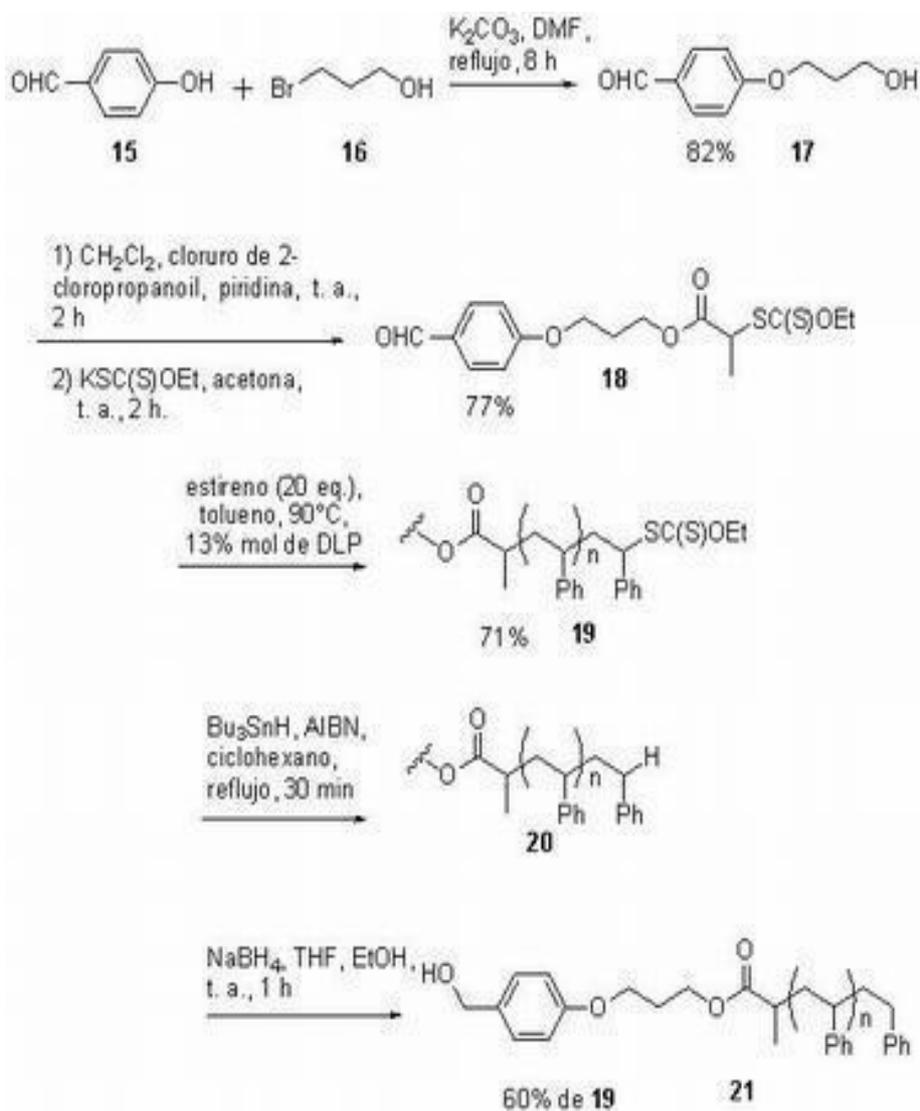
Recientemente, el equipo de Samir Z. Zard ha llevado a cabo reacciones vía intermolecular para preparar oligómeros de estireno solubles, aprovechando la reacción de transferencia de xantato.<sup>17,18</sup> El proceso general se describe en el esquema 4, calentando una mezcla del xantato **10** y estireno en tolueno en presencia de cantidades catalíticas de un iniciador se genera el aducto **13**. Este aducto, conserva el grupo xantato, que puede actuar como punto de partida para adiciones posteriores de estireno, resultando la formación del polímero **14**. Una relación de sustrato:estireno aproximadamente 1:15 provee polvos fácilmente manejables que son solubles en muchos compuestos orgánicos y que pueden ser precipitados en metanol.<sup>18</sup>



**Esquema 4**

La síntesis de un polímero soluble análogo a la resina de Wang fue obtenida como se describe en el esquema 5. Se inició con la condensación del *p*-hidroxibenzaldehído (**15**) con 3-bromopropanol (**16**), el alcohol resultante **17** fue convertido a xantato **18**. Calentando este xantato con 20 equivalentes de estireno en tolueno a 90°C con 13% de DLP, seguido por la eliminación del

disolvente a vacío y la purificación por precipitación en metanol se obtiene el compuesto **19**. Por último se remueve la parte del xantato y se lleva a cabo una reducción para así obtener la resina **21**.<sup>18</sup>

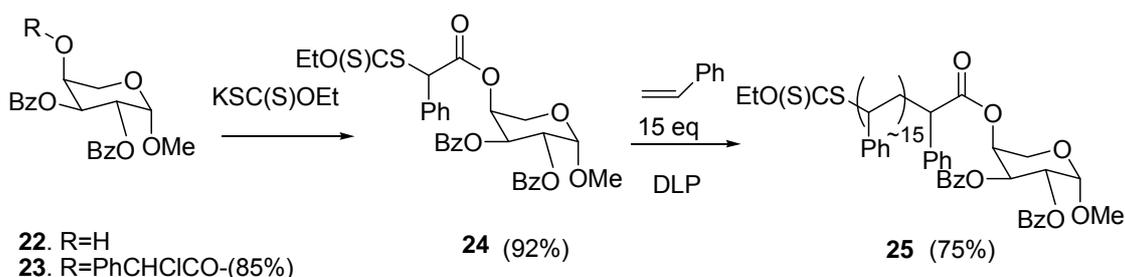


Esquema 5

Es importante señalar que la resina soluble **21** deja un fácil monitoreo de  $^1H$  de las reacciones y preserva las condiciones eficientes de ruptura de la resina de Wang. Zard y colaboradores proponen que esta nueva resina soluble

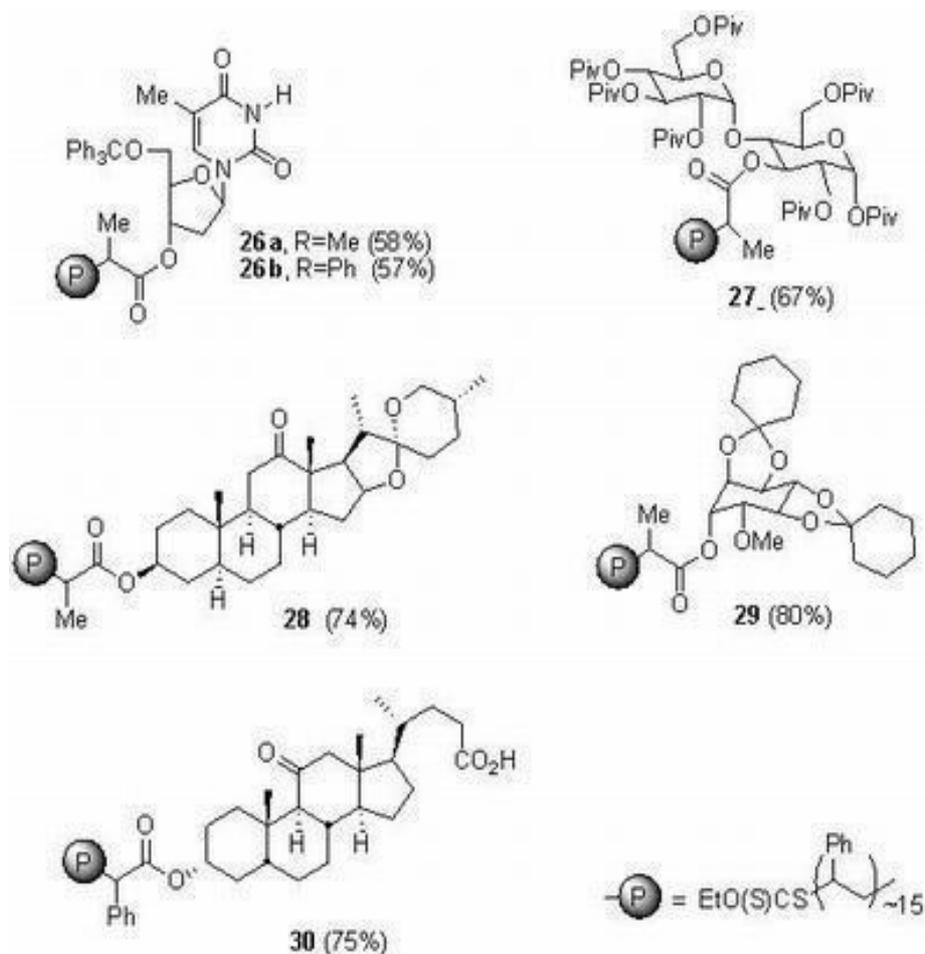
podría ser utilizada exitosamente en muchas otras reacciones ya descritas con la resina de Wang.<sup>18</sup>

Asimismo, se sintetizó el derivado polimérico de la arabinosa **25** (Esquema 6). La preparación del xantato **24** involucra la formación del ester clorofenilacetato (**23**) del grupo hidroxilo libre, seguido por la sustitución del haluro con el O-etil ditiocarbonato de potasio. Calentando el compuesto **24** con 15 equivalentes de estireno en reflujo usando como disolvente tolueno por 18 horas en presencia de 12% de peróxido de dilaurilo (DLP), la purificación se realizó por concentración a presión reducida y precipitación con metanol para obtener el derivado polimérico **25** con un rendimiento del 75% como un polvo blanco.<sup>17</sup>



### Esquema 6

De manera análoga, la polimerización podría llevarse a cabo con varios sustratos de partida, usando derivados de xantatos de fenilacetato o propionato. Las condiciones de polimerización son especialmente suaves y las complejas estructuras con varios grupos funcionales o grupos protectores generalmente encontrados en síntesis orgánica son fácilmente tolerados (Fig. 4). Así, se han preparado fácilmente los nucleósidos (**26**), carbohidratos (**27**), esteroides (**28** y **30**) y ciclitoles (**29**).<sup>14,17</sup>



**Fig. 4.** Compuestos sintetizados utilizando derivados de xantatos.<sup>17</sup>

Otros tipos de sustratos como  $\beta$ -lactamas, aminoácidos y varios grupos aromáticos, heteroaromáticos y derivados heterocíclicos, en principio, podrían ser atacados por la misma ruta.<sup>12,17</sup>

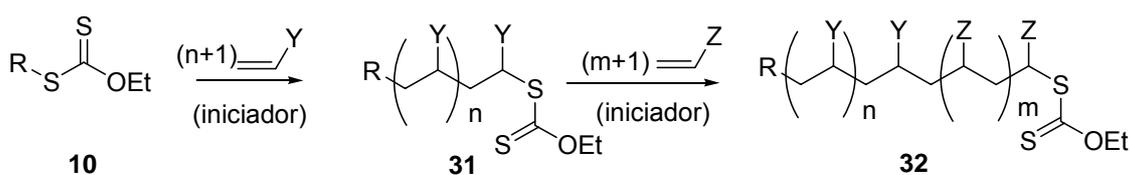
### 3.1. Polimerización viviente.

En 1957 Michael Swarc, obtuvo por vez primera los llamados polímeros vivientes mediante un mecanismo de polimerización aniónica. En la polimerización viviente a diferencia de la polimerización por radicales libres, no existe etapa de terminación y las cadenas poliméricas siguen creciendo

mientras haya moléculas de monómero que puedan adicionarse a la cadena en crecimiento.<sup>19</sup> Además, la etapa de iniciación es rápida comparada con la de propagación.<sup>20</sup>

Una característica importante acerca de los polímeros vivos es la obtención de una baja polidispersidad,  $M_w / M_n$ , es decir, una distribución de pesos moleculares muy estrechos (para la polimerización aniónica viviente  $M_w / M_n = 1.06-1.12$ ). Así también, los polímeros de bloque pueden ser obtenidos mediante esta técnica.<sup>21</sup>

La polimerización viviente o “living polymerization” es un área que se está desarrollando rápidamente en la cual la transferencia de xantatos y derivados relacionados (ejemplos; ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos) esta teniendo un impacto importante. Un ejemplo se describe en el esquema 7, donde el sistema exhibe las características de una polimerización radical viviente controlada, es decir la obtención de una polidispersidad estrecha y la posibilidad de construir copolímeros de bloque. El intercambio rápido del grupo xantato es usualmente más rápido que la adición de un monómero, las cadenas crecen durante el proceso de polimerización, resultando una aproximación del peso molecular.<sup>13</sup>



**Esquema 7**

En el esquema 7, se observa que el polímero **31** podría experimentar una segunda polimerización involucrando otro monómero para obtener la estructura **32**. Este proceso, generara polímeros de bloque interesantes y hasta ahora difícilmente accesibles.<sup>13</sup>

La reacción de transferencia del xantato fue reportada primero con moléculas pequeñas como se describió en el esquema 3, pero gracias a las características de dicho sistema se desarrolló un nuevo sistema generador de polímeros (Esquema 7). Recientemente, se reportó un método de polimerización denominado RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer), el cual permite la síntesis de polímeros con estructuras controladas, pesos moleculares predeterminados y baja polidispersidad para un gran número de monómeros.<sup>22</sup>

La polimerización RAFT está basada en el uso de agentes tiocarbonilto de transferencia de cadena reversible  $RS(C=S)Z$ , donde una alta reactividad del enlace  $C=S$  y un débil enlace  $R-S$  son necesarios para promover una eficiente polimerización RAFT.<sup>22</sup>

En términos generales, el uso de compuestos de xantatos y sus derivados en procesos radicalarios es uno de los métodos más versátiles actualmente en síntesis orgánica.

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis de polímeros de estireno con diferentes proporciones molares xantato:estireno (1:5, 1:10 y 1:15) vía radicales libres, utilizando peróxido de dilaurilo (DLP) como iniciador y tolueno como disolvente. La reacción de polimerización se lleva a cabo a reflujo en atmósfera de nitrógeno y la purificación de los polímeros se logra por precipitación en metanol.

## 4. OBJETIVOS

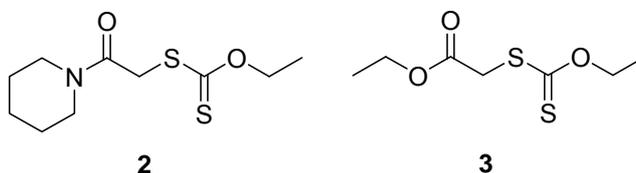
### Objetivo General

Contribuir al desarrollo de la síntesis de polímeros mediante la aportación de una metodología que permita la preparación de polímeros vía radicales libres a partir de xantatos, utilizando estireno como monómero.

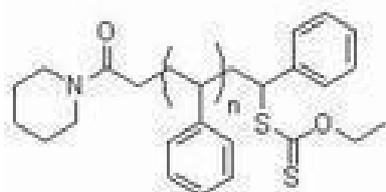
### Objetivos Específicos

Este trabajo de investigación tiene como objetivos:

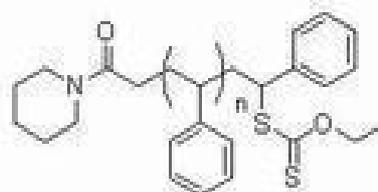
1. Preparar los xantatos **2** y **3** usando la metodología desarrollada en el grupo de investigación, a partir de la sal de O-etil ditiocarbonato de potasio con 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**) y el bromoacetato de etilo (**36**).



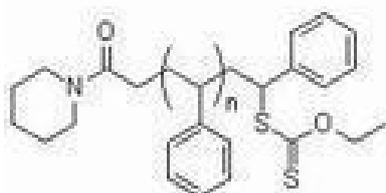
2. Llevar a cabo la síntesis de los polímeros de estireno con diferentes proporciones molares de xantato:estireno (1:5, 1:10 y 1:15) vía radicales libres a partir del xantato **2** (**4-6**) y del **3** (**7-9**), utilizando como iniciador el DLP y tolueno como disolvente.



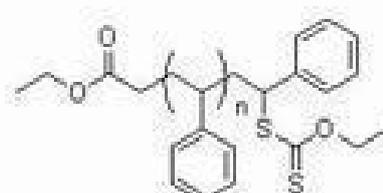
**4**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



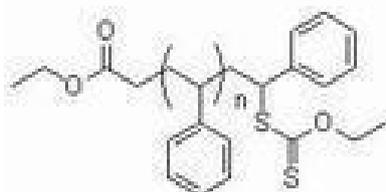
**5**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1: 10



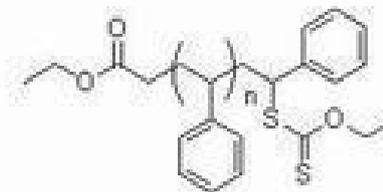
**6**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:15



**7**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



**8**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:10



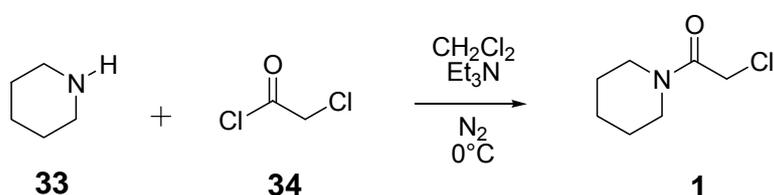
**9**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:15

3. Caracterizar los polímeros obtenidos mediante espectroscopia RMN de protón ( $^1\text{H}$ ) e infrarrojo (IR).
4. Efectuar un análisis térmico de los polímeros sintetizados mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La síntesis de los polímeros de estireno (**4-9**) involucra inicialmente la preparación de los xantatos **2** y **3**, mediante una reacción de sustitución nucleofílica entre los compuestos 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**) y el bromoacetato de etilo (**36**) y la sal *O*-etilnitrocarbonato de potasio (**35**).

### 5.1. Síntesis de la 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**)



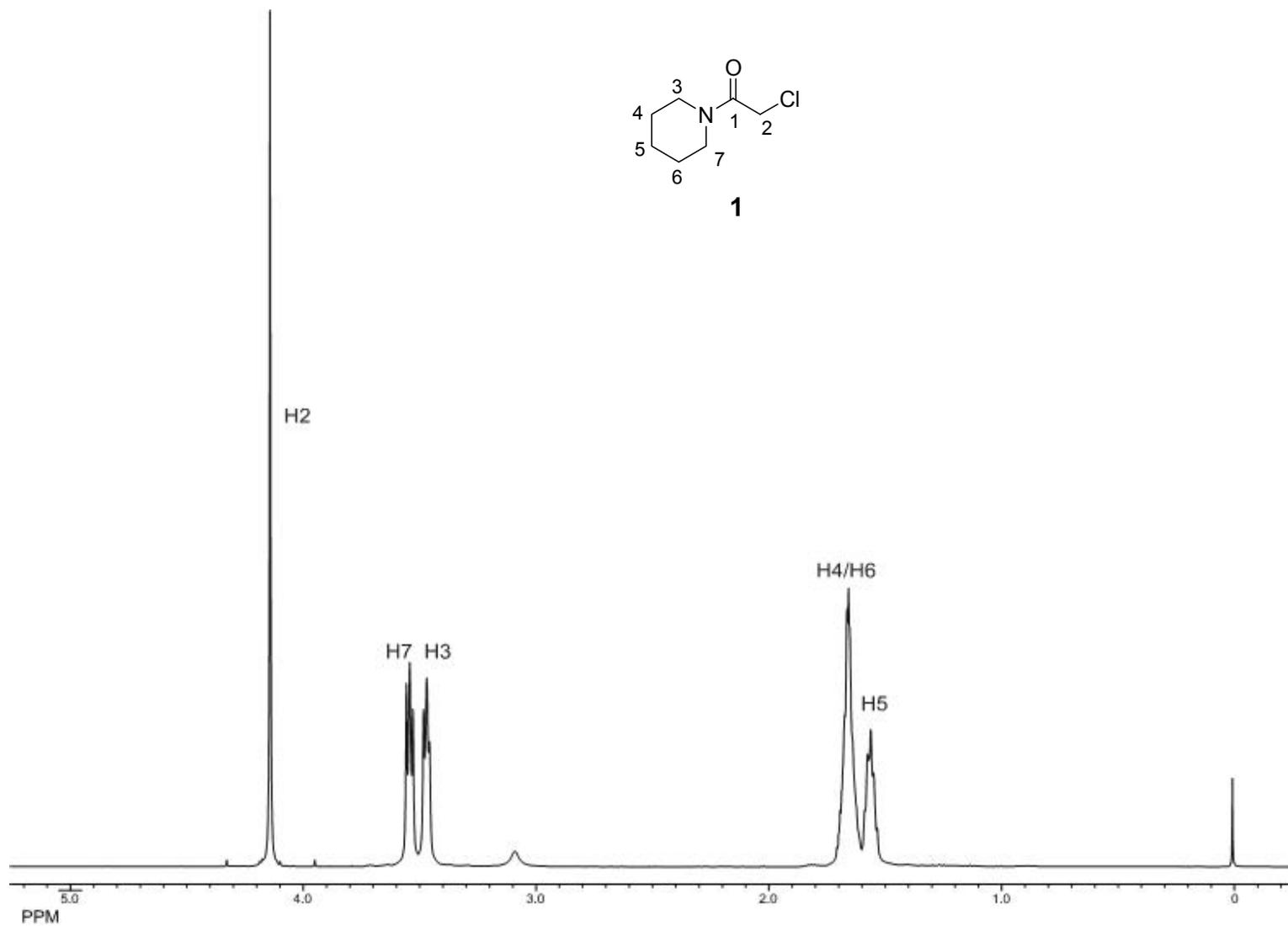
**Esquema 8**

La síntesis de la 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**) (Esquema 8) se logró a través de una sustitución nucleofílica al hacer reaccionar un equivalente del cloruro de cloroacetilo (**34**) con un equivalente de la piperidina (**33**), usando diclorometano como disolvente y tres equivalentes de la  $\text{Et}_3\text{N}$  para evitar la formación de la sal de la piperidina. La reacción se realizó a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y en atmósfera de nitrógeno; se observó la formación del compuesto **1** por cromatografía en capa fina en un tiempo de 2 horas, el cual posteriormente se extrajo con diclorometano de la fase acuosa, se secó con cloruro de calcio anhidro y se evaporó el disolvente. El producto **1** se purificó por cromatografía en sílice de gel usando una fase móvil hexano:AcOEt (90:10). Se obtuvo un compuesto amarillo aceitoso con un rendimiento del 50%. El producto **1** se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR y espectrometría de masas.

La asignación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1** (Figuras 5 y 6) se inició partiendo de los desplazamientos químicos de la piperidina (**33**). El

espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1** (Figura 5); se observa una señal simple en 4.12 ppm que integra para 2H de H2, en 3.45 y 3.52 ppm se localizaron dos señales múltiples que integran para 2H de H3 y H7 respectivamente; asimismo, una señal múltiple en 1.64 ppm que integran para 4H de H4 y H6. En 1.54 ppm se observó otra señal múltiple que integra para 2H de H5.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1** en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 6) se observó una señal en 164.6 ppm para C1, en 41.1 ppm se encontró la señal para C2, dos señales en 47.2 y 43.1 ppm correspondientes a C3 y C7, una señal en 26.1 ppm y otra en 24.1 ppm de C4 y C6, en 25.2 ppm una señal para C5.



**Fig. 5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de **1**.

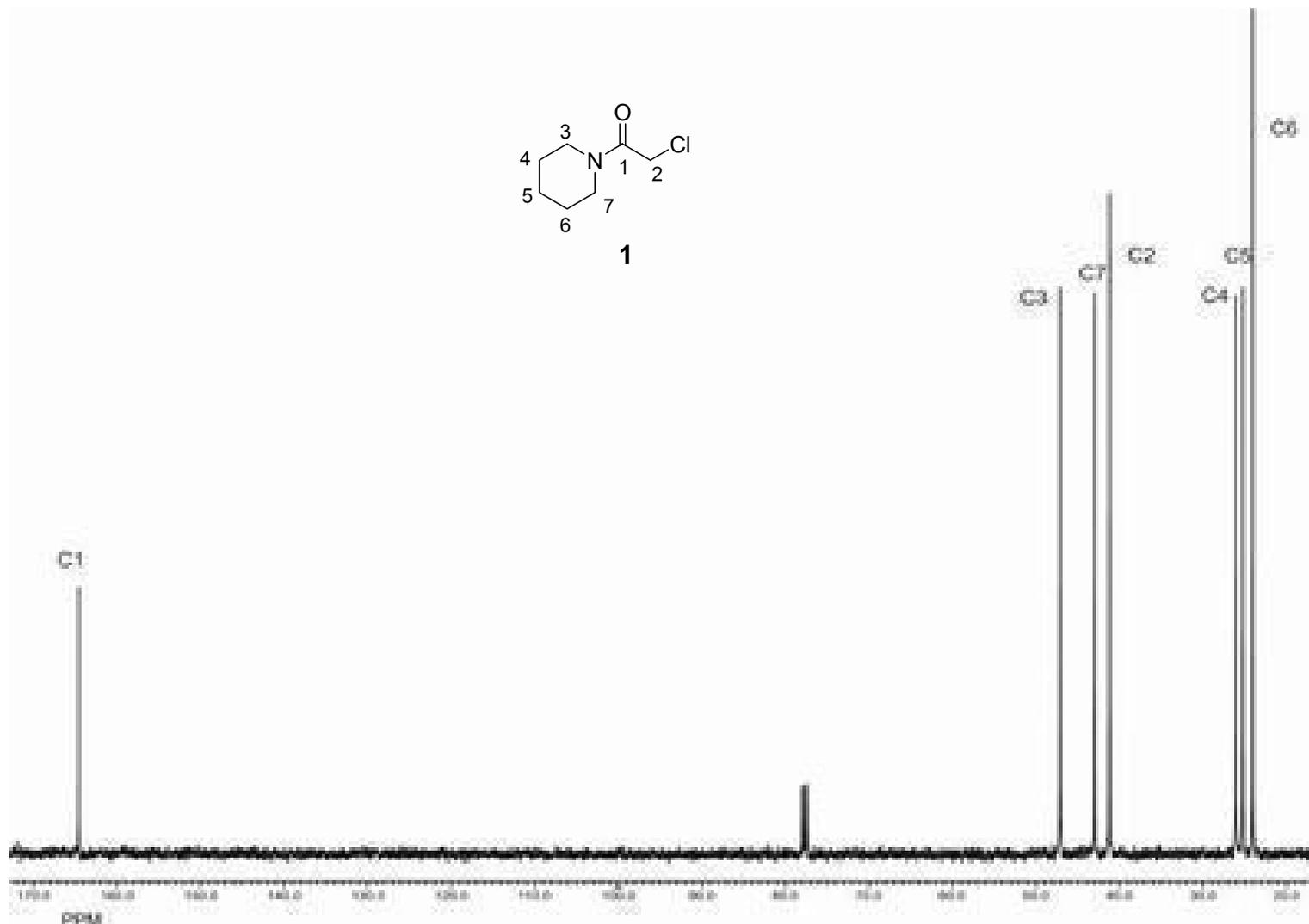
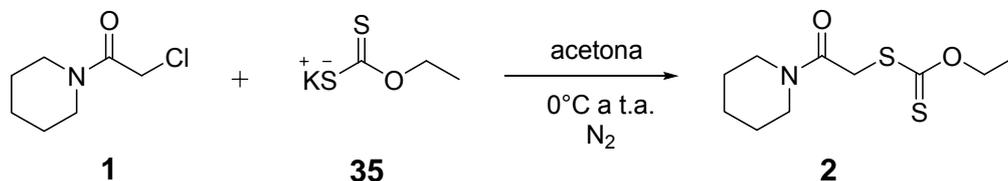


Fig. 6. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de **1**.

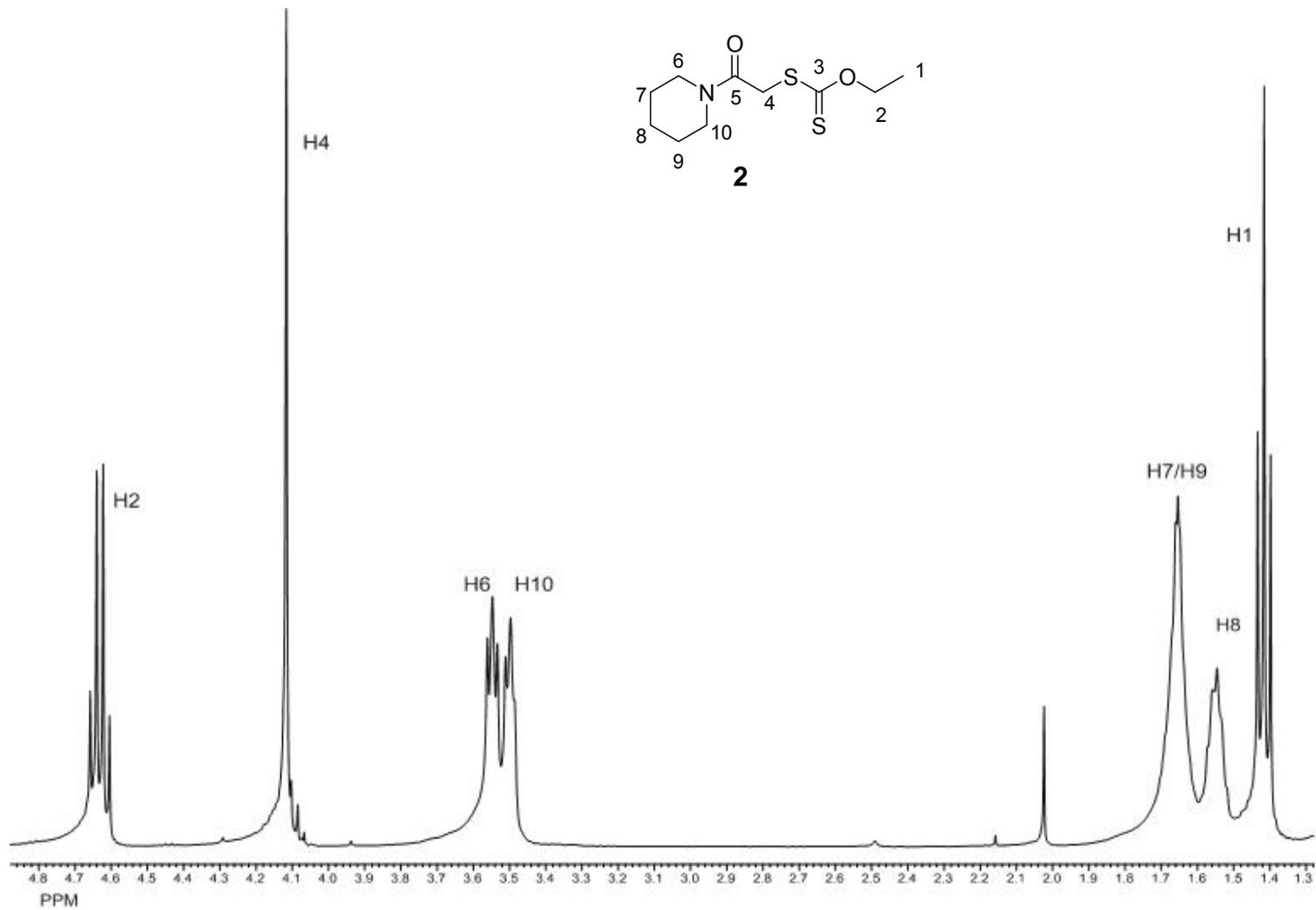
5.2. Síntesis de *O*-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il)etilditiocarbonato (**2**)

Esquema 9

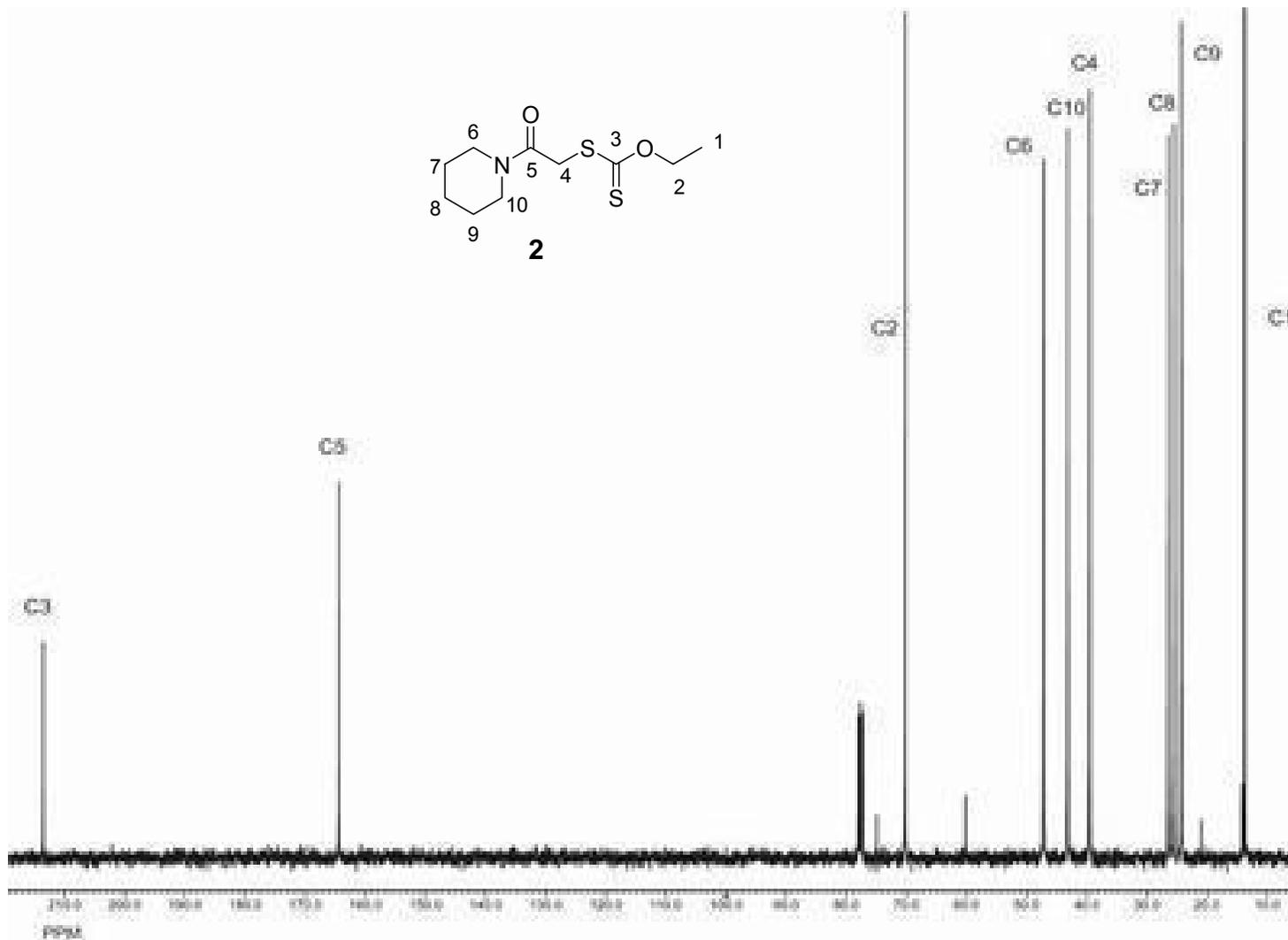
La reacción de un equivalente del compuesto **1**, con dos equivalentes de *O*-etilditiocarbonato de potasio (**35**) dio lugar a la formación del *O*-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il)etilditiocarbonato (**2**) (Esquema 9), usando como disolvente acetona, en agitación constante y en atmósfera de nitrógeno, iniciando a una temperatura de 0 °C hasta temperatura ambiente durante 2 h. Posteriormente la fase orgánica se extrajo con diclorometano y una solución saturada de cloruro de amonio y se secó con cloruro de calcio anhidro para después evaporar el disolvente a presión reducida. El producto **2** se purificó con una fase móvil hexano:AcOEt (90:10) por cromatografía en sílica gel, obteniéndose un sólido amarillo con un punto de fusión de 42-45 °C y un rendimiento del 91%. El producto se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, IR y espectrometría de masas.

La asignación de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se realizó por comparación con los desplazamientos de la materia prima **1** y con la ayuda del experimento HETCOR (ver Apéndice). El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del xantato **2** en CDCl<sub>3</sub> (Figura 7) mostró una señal cuádruple que integra para 2H a 4.63 ppm con una *J* = 7.1 Hz de H<sub>2</sub>, una señal triple en 1.42 ppm que integra para 3H con una *J* = 7.1 Hz de H<sub>1</sub>, se observó una señal simple en 4.12 ppm que integra para 2H de H<sub>4</sub> y las señales características de los metilenos del heterociclo (H<sub>6</sub>-H<sub>10</sub>).

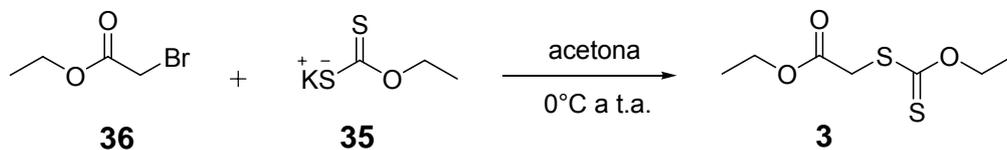
El espectro de  $^{13}\text{C}$  para el producto **2** en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 8) reveló una señal característica de los xantatos en 213.1 ppm correspondiente a C3, en 163.9 ppm una señal para C5, en 69.7 ppm una señal para C2, en 46.7 y 42.7 ppm señales de C6 y C10, se observó una señal en 39.0 ppm asignada a C4, en 25.0 ppm se localizó la señal correspondiente a C8 y en 25.9 y 23.8 ppm las señales de C7 y C9.



**Fig. 7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de **2**.



**Fig. 8.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de **2**.

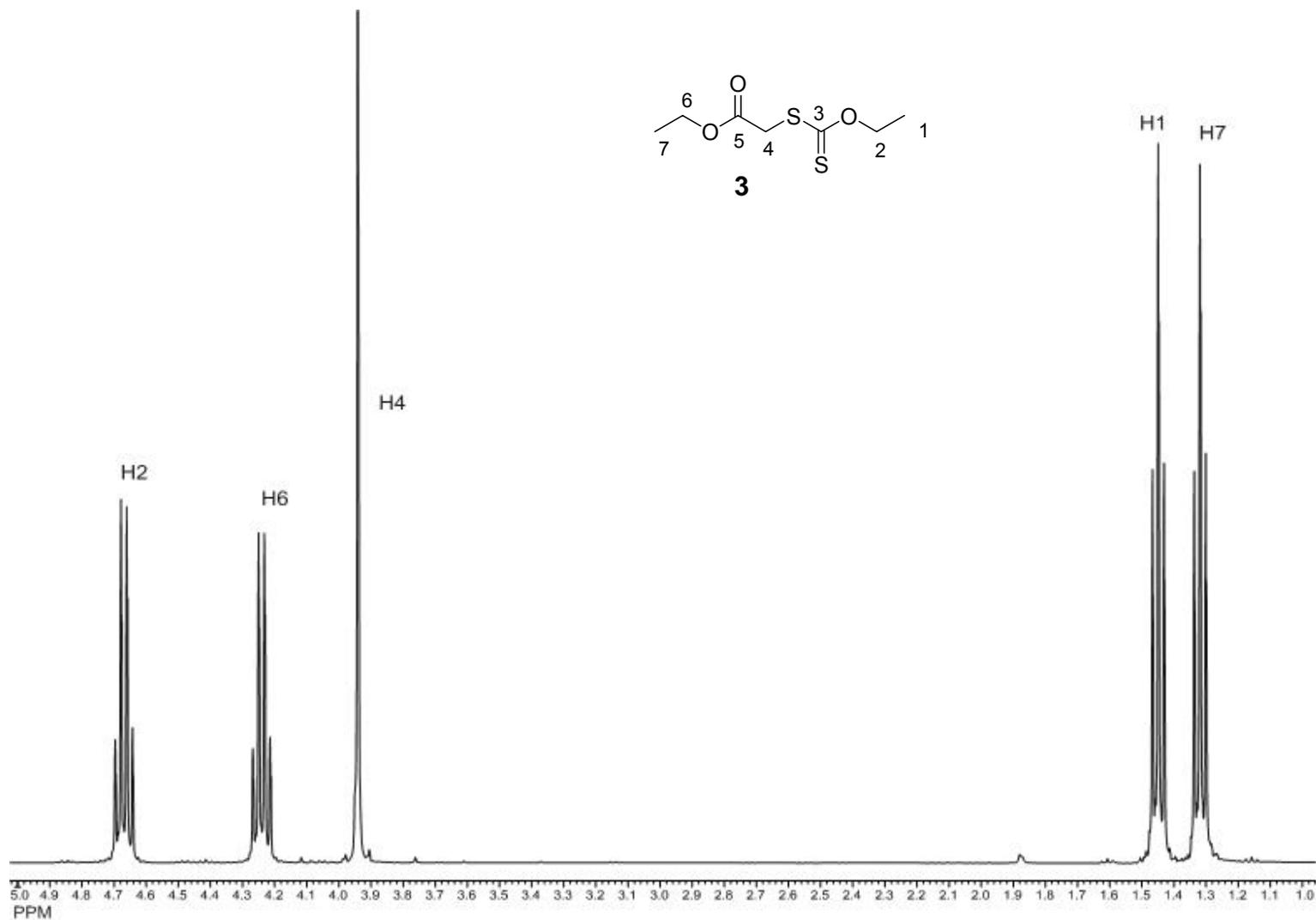
5.3. Síntesis de etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo (**3**)

Esquema 10

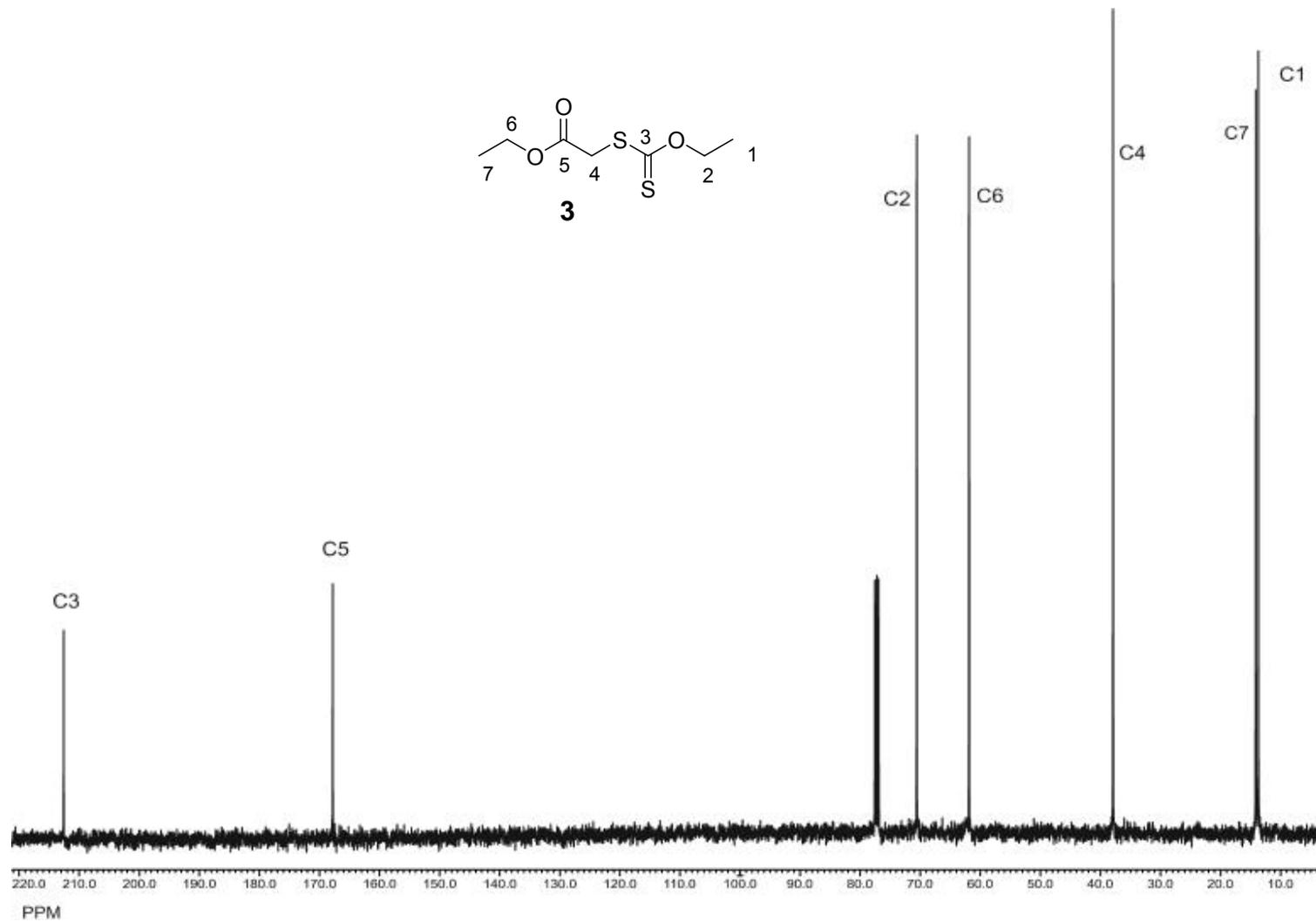
El compuesto **3** se obtuvo de la reacción de 1 equivalente de la sal de xantato **35** con 2 equivalentes del bromoacetato de etilo (**36**) (Esquema 10), usando como disolvente acetona y bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción se inició a una temperatura de 0 °C hasta temperatura ambiente, se siguió por cromatografía en capa fina observando la formación del compuesto **3** en un tiempo de 90 min. Posteriormente se evaporó la acetona del crudo de reacción, se prosiguió a extraer la fase orgánica con diclorometano y finalmente se secó con cloruro de calcio anhidro. El compuesto **3** se purificó por cromatografía en columna de sílica gel usando como eluyente una mezcla de hexano:AcOEt (90:10), obteniéndose un aceite amarillo en rendimiento cuantitativo. El etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR y espectrometría de masas.

La asignación de los espectros de RMN tanto de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizó con la ayuda de los experimentos HMQC y HMBC (ver Apéndice). El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del xantato **3** (Figura 9) exhibió una señal cuádruple que integra para 2H en 4.65 ppm con  $J = 7.0$  Hz de H2 y que se encuentra acoplada con una señal triple en 1.43 ppm de H1 ( $J = 7.0$  Hz). Asimismo, se localizó una señal triple en 1.30 ppm que integra para 3H y una señal cuádruple en 4.22 ppm que integra para 2H, ambas con  $J = 7.3$  Hz de H7 y H6 respectivamente y una señal simple para H4 que integra para 2H en 3.92 ppm.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto **3** (Figura 10) se observó en 70.6, 61.9 y 37.9 ppm las señales para C2, C6 y C4 respectivamente, en 14.2 ppm una señal para C7 y en 13.7 ppm una señal de C1. Se localizó en 212.6 ppm una señal para el grupo tiocarbonilo C3 y en 167.8 ppm la señal del grupo C5



**Fig. 9.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> de **3**.



**Fig. 10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  de **3**.

#### 5.4. Síntesis de los polímeros 4-9.

La caracterización en solución de los polímeros **4-9** se realizó por RMN de  $^1\text{H}$ , en estado sólido por espectroscopia de infrarrojo (IR), mientras que su comportamiento térmico fue analizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Todos los experimentos tanto de DSC y TGA fueron corridos desde 25 °C hasta 550 °C a una velocidad de 10 °C/min, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

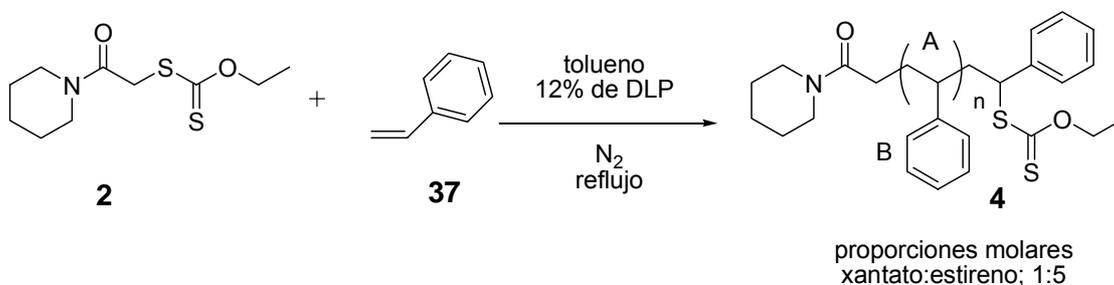
**IR.** Las bandas particulares de la cadena principal del poliestireno que se observaron en los polímeros **4-9** se resumen en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Asignación de las bandas de absorción para los polímeros **4-9**.

| Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Identificación  |
|---------------------------------------|---|
| 3025                                  | C-H aromático vibración de tensión                    |
| 2921                                  | C-H del $\text{CH}_2$ vibración de tensión asimétrica |
| 2849                                  | C-H del $\text{CH}_2$ vibración de tensión simétrica  |
| 1600                                  | C-C vibración de tensión del anillo en el plano       |
| 1493                                  | C-C vibración de tensión del anillo en el plano       |
| 1452                                  | C-H vibración de tensión del anillo en el plano       |
| 1028                                  | C-H vibración de flexión del anillo en el plano       |
| 906                                   | C-H vibración de flexión fuera del plano              |
| 756                                   | C-H vibración de flexión fuera del plano              |
| 693                                   | C-H vibración de flexión fuera del plano              |

La banda C=S se localizó en  $1050 \text{ cm}^{-1}$ .

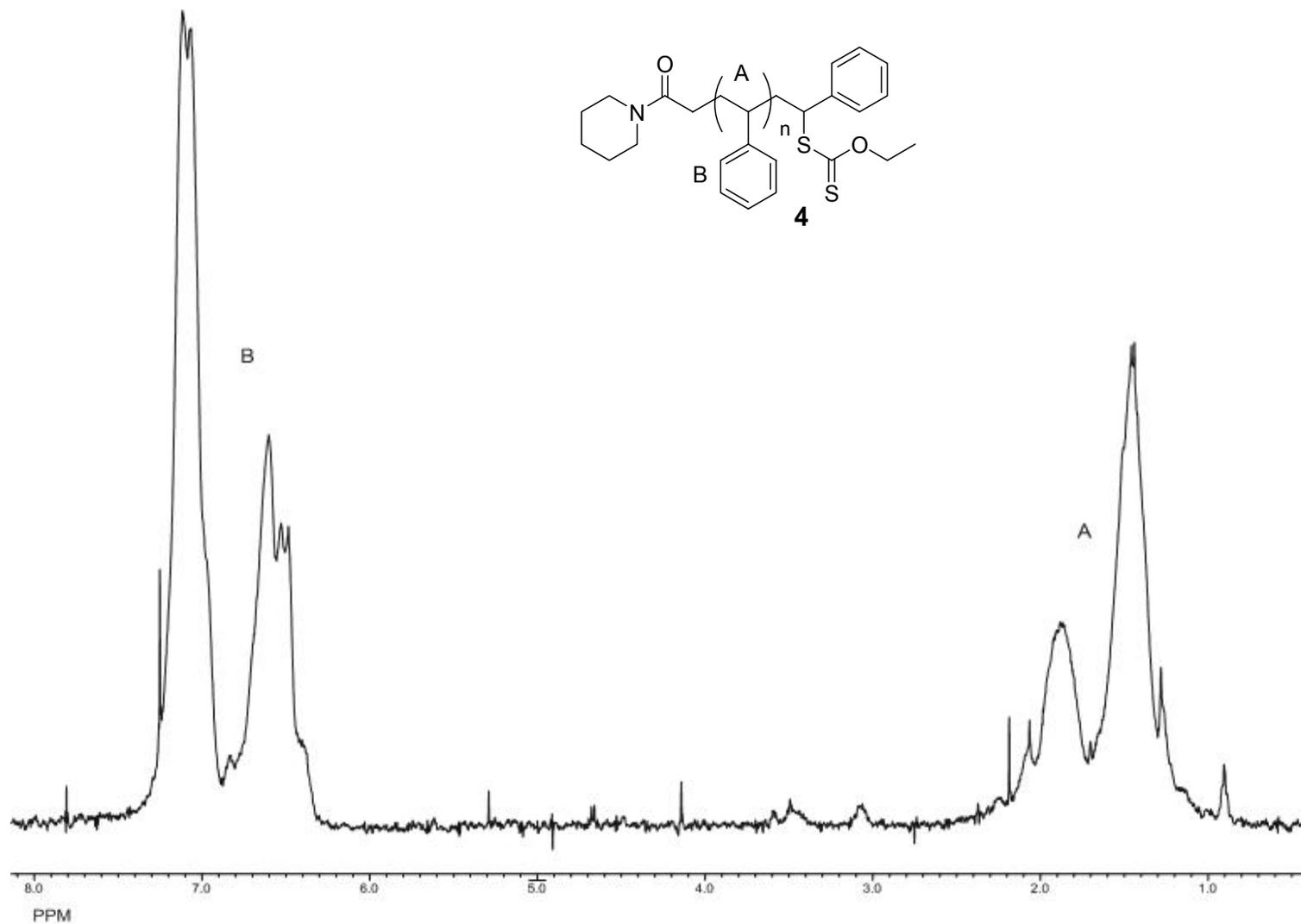
## 5.4.1. Síntesis y caracterización del polímero 4 (5 equivalentes).



Esquema 11

La síntesis del polímero **4** (Esquema 11) se efectuó al hacer reaccionar 1 equivalente del compuesto **2** con 5 equivalentes de estireno (**37**) en un matraz de dos bocas provisto de un agitador magnético y un refrigerante, usando tolueno como disolvente. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se desgasificó bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 min; posteriormente se inició la adición del 12 % mol de DLP disuelto en 5 mL tolueno durante 6 h. utilizando una bomba de inyección controlada, al término de la reacción se evaporó el tolueno a presión reducida. Posteriormente se purificó el compuesto **4** por precipitación en metanol, agitando y calentando de 50 a 60 °C durante 30 minutos para finalmente filtrar el producto a vacío. El polímero **4** se obtuvo 0.14 g como un polvo blanco con una masa de 0.14 g y se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (TGA y DSC).

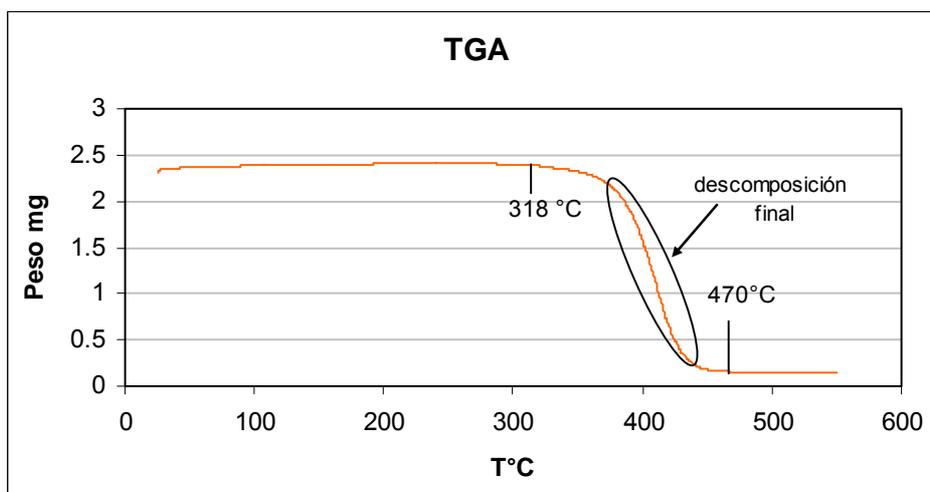
**RMN de  $^1\text{H}$ .** El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 11) mostró para la cadena principal del poliestireno en 6.20-7.50 ppm una señal múltiple correspondiente a los protones aromáticos asignados como **B** y en 2.30-1.00 ppm se observó otra señal múltiple para los protones alifáticos **A**.



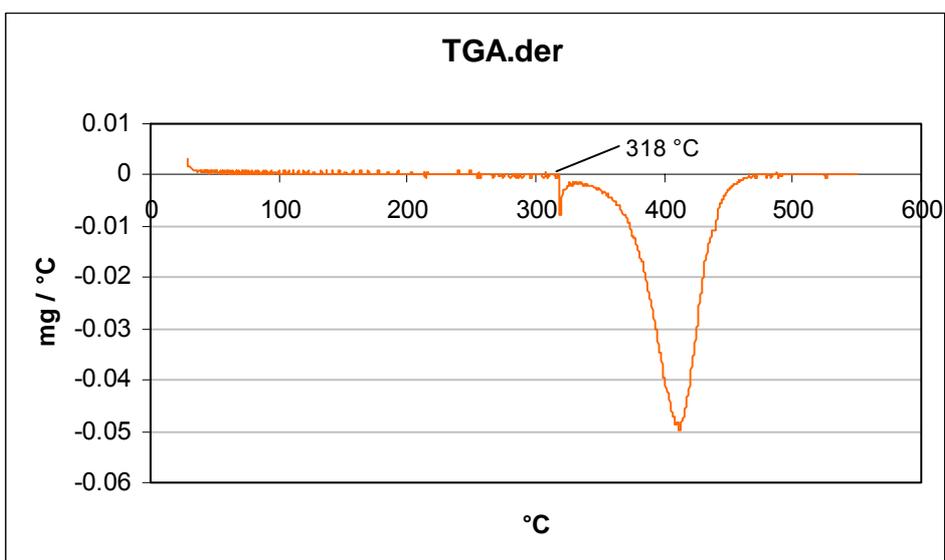
**Fig. 11.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) en  $\text{CDCl}_3$  del polímero **4**.

**Análisis térmico (TGA y DSC).**

En el análisis termogravimétrico (TGA) para el polímero **4** se dedujo que el inicio de la pérdida de peso fue a 318 °C (Gráfica 1a) y la caída más pronunciada de la curva generalmente corresponde al proceso de degradación de la cadena polimérica. La temperatura a 318 °C se asignó con la ayuda de la gráfica de la primera derivada del TGA (Gráfica 1b).

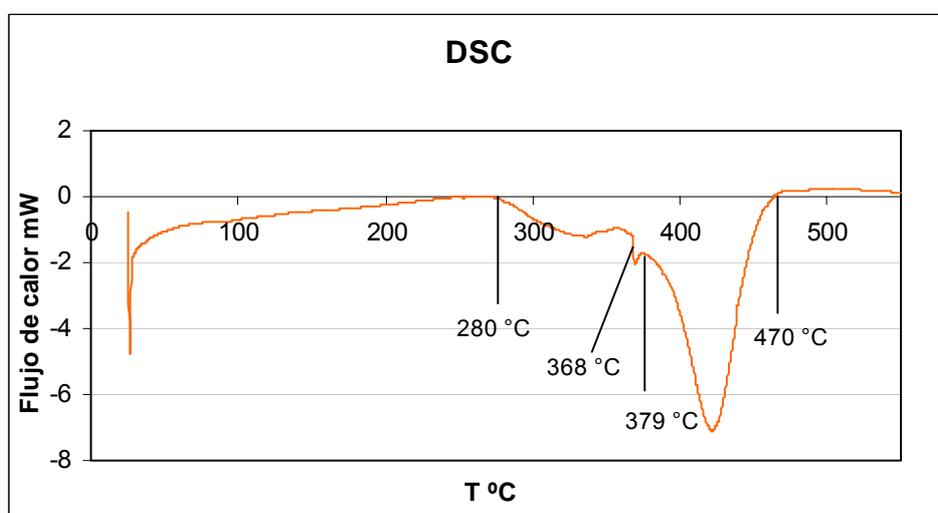


**Gráfica 1a.** Curva de TGA correspondiente al polímero **4**.



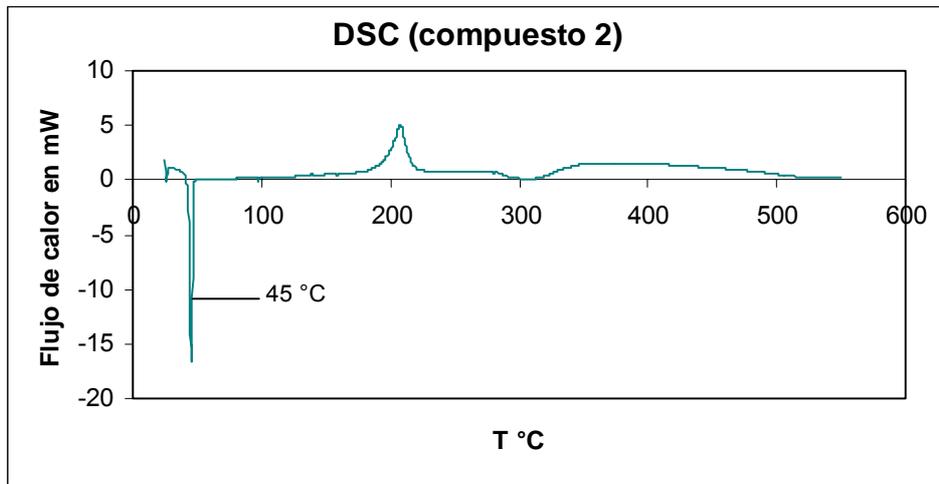
**Gráfica 1b.** Curva TGA ( $\Delta m/\Delta T$  vs T) del polímero **4**.

La curva de DSC (Gráfica 2a) mostró 3 endotermas: la primera inició a 280 °C la cual se encuentra sobrepuesto con el comienzo de la pérdida de peso, la segunda se observó bien definida a 368 °C, mientras que el último que está asociado a la descomposición final del polímero inició en 379 °C y finalizó a 470 °C. La asignación de las temperaturas se realizó con la ayuda de la Gráfica 2b (ver Apéndice).



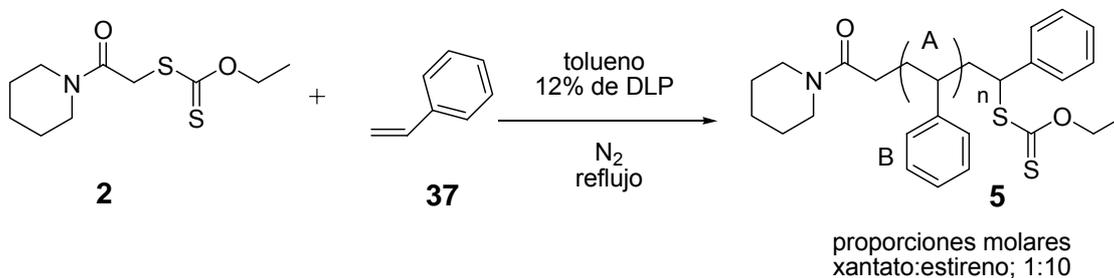
**Gráfica 2a.** Curva DSC correspondiente al polímero 4.

Se requirió del análisis del xantato de partida (compuesto 2) por DSC (Gráfica A) para descartar la posibilidad de que los procesos endotérmicos de la Gráfica 2a pudieran corresponder a la materia prima. Al comparar las gráficas de DSC de la materia prima con la del polímero no se encontró traslape ni sobreposición de picos y se concluyó que el compuesto obtenido 4 no contiene la materia prima. En la Gráfica A se observó un proceso endotérmico en 45 °C correspondiente al punto de fusión del compuesto 2.



**Gráfica A.**

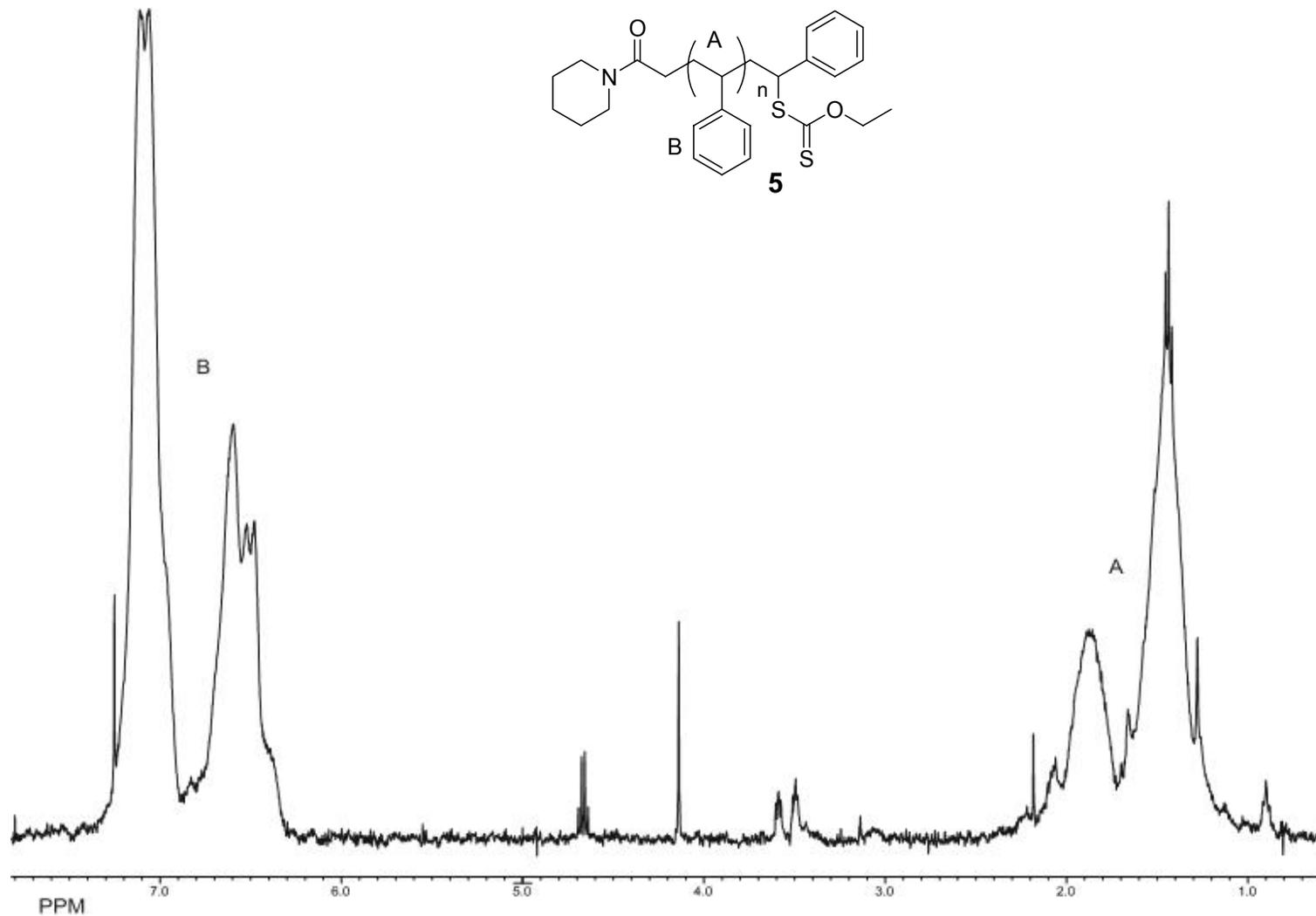
## 5.4.2. Síntesis del polímero 5 (10 equivalentes).



## Esquema 12

En un matraz redondo de dos bocas equipado con un refrigerante y agitador magnético, se sintetizó el polímero **5** (Esquema 12); al hacer reaccionar 1 equivalente del xantato **2** con 10 equivalentes de estireno (**37**) y tolueno como disolvente, los cuales se calentaron a reflujo en un medio desoxigenado bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 min. Después se comenzó la adición del iniciador (12 % mol de DLP disuelto en 10 mL de tolueno) en un tiempo de 12 horas, empleando una bomba de inyección controlada, al final de la transformación se evaporó el disolvente. Se procedió a precipitar el producto **5** con metanol para su purificación, calentando de 50 a 60 °C y agitando durante 30 min. para luego filtrar al vacío, obteniéndose un polvo blanco con una masa de 0.31 g. El producto **5** se caracterizó por métodos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (DSC y TGA).

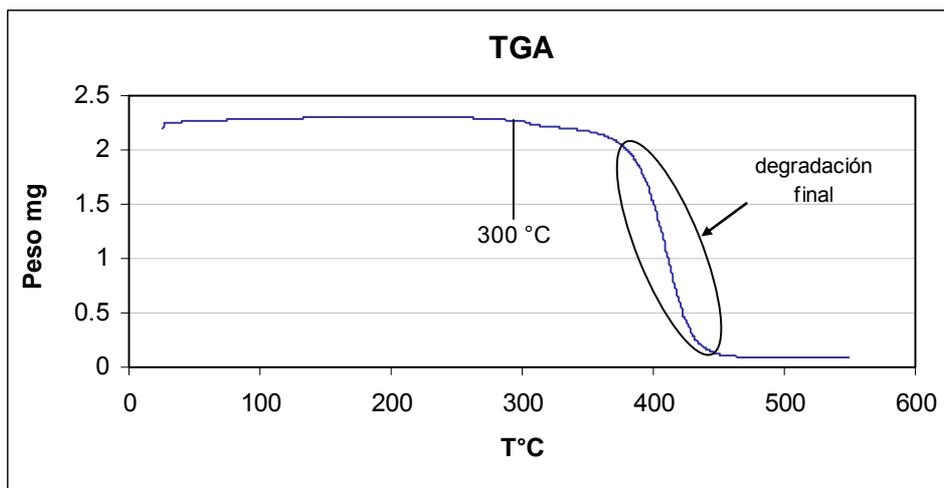
**RMN de  $^1\text{H}$ .** El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 12) del polímero **5** mostró para la cadena principal del oligómero una señal múltiple para los hidrógenos aromáticos **B** de 6.20 a 7.50 ppm y una señal múltiple de 1.00-2.30 ppm para los hidrógenos alifáticos **A**.



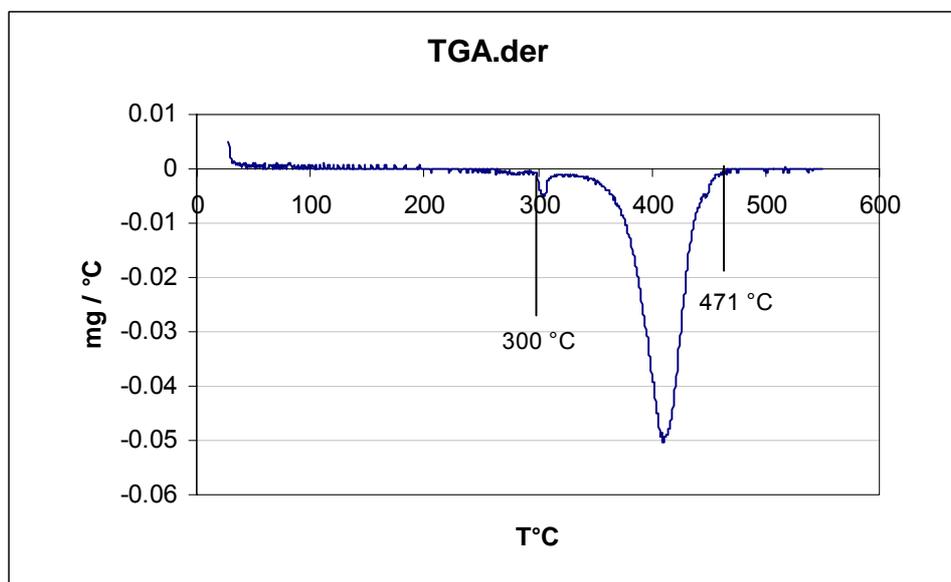
**Fig. 12.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> del polímero **5**.

**Análisis térmico (TGA y DSC)**

La curva normal del TGA (Gráfica 3a) no muestra con claridad la temperatura de inicio de pérdida de peso del polímero **5**, consecuentemente se recurrió a calcular y graficar la primera derivada del termograma de TGA (Gráfica 3b), en la cual se observó que el proceso empieza a 300 °C y finalizó en 471 °C.

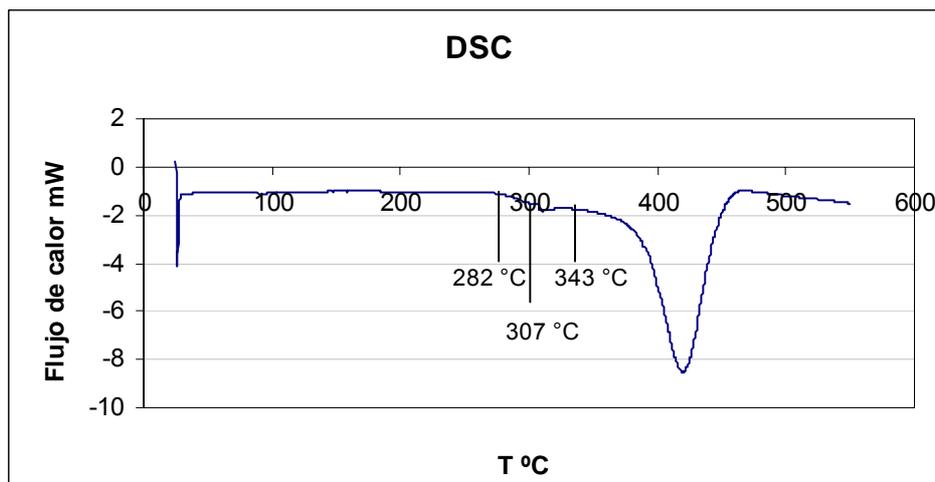


**Gráfica 3a.** Curva TGA para el polímero **5**



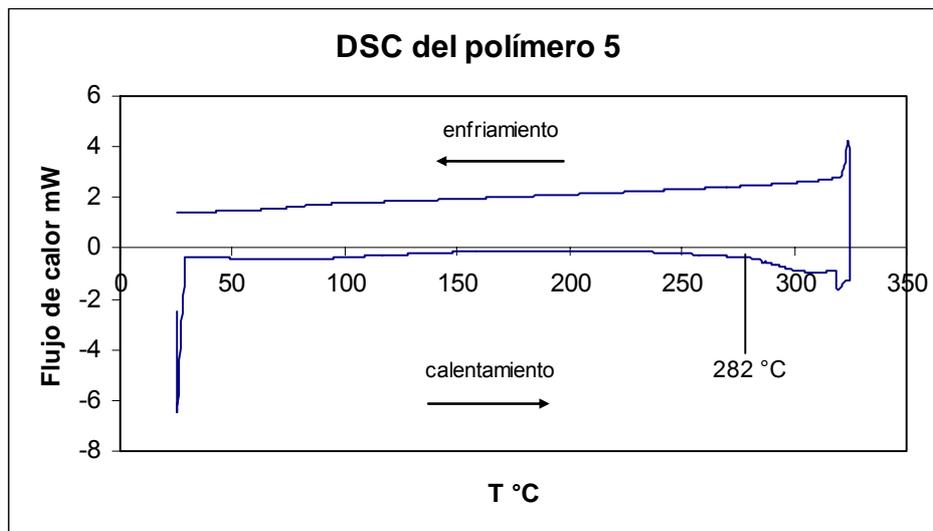
**Gráfica 3b.** Curva TGA ( $\Delta m/\Delta T$  vs T) del polímero **5**

En los termogramas de DSC (Gráficas 4a y 4b (ver Apéndice)), se apreciaron tres procesos endotérmicos, el primero a 282 °C no muy bien definido pero que está sobrepuesto al comienzo de la pérdida de peso, el otro inicia 307 °C y el último a 343 °C que está asociado con la degradación final de la cadena polimérica.



**Gráfica 4a.** Curva DSC del polímero 5

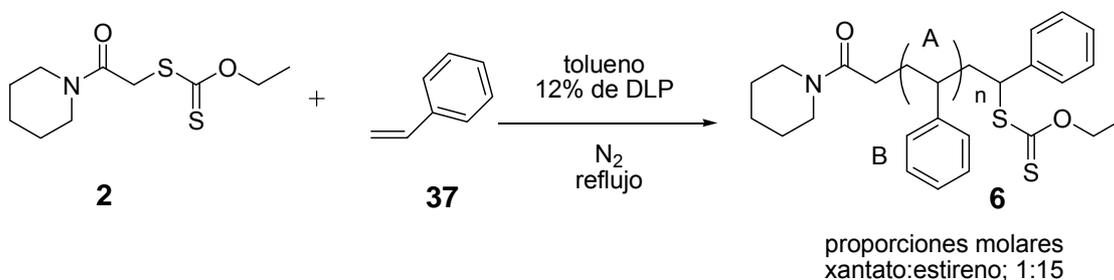
Se realizó un tercer experimento de DSC corrido desde 25 °C hasta 325 °C completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento (Gráfica 4c) que aportara información sobre los endotermas registrados en la gráfica 4a. Se observó que los procesos son irreversibles y por lo tanto no se pueden asociar a una reacción de ordenamiento de cadena pero se propone que es el proceso de degradación de los extremos de la cadena polimérica.



**Gráfica 4c.**

Asimismo, se analizó el xantato de partida (compuesto **2**) por DSC (Gráfica A) para descartar la posibilidad que los procesos endotérmicos pudieran corresponder a la materia prima. Al comparar las gráficas de DSC de la materia prima con la del polímero no se encontró coincidencia de picos y se puede concluir que el compuesto obtenido **5** no la contiene.

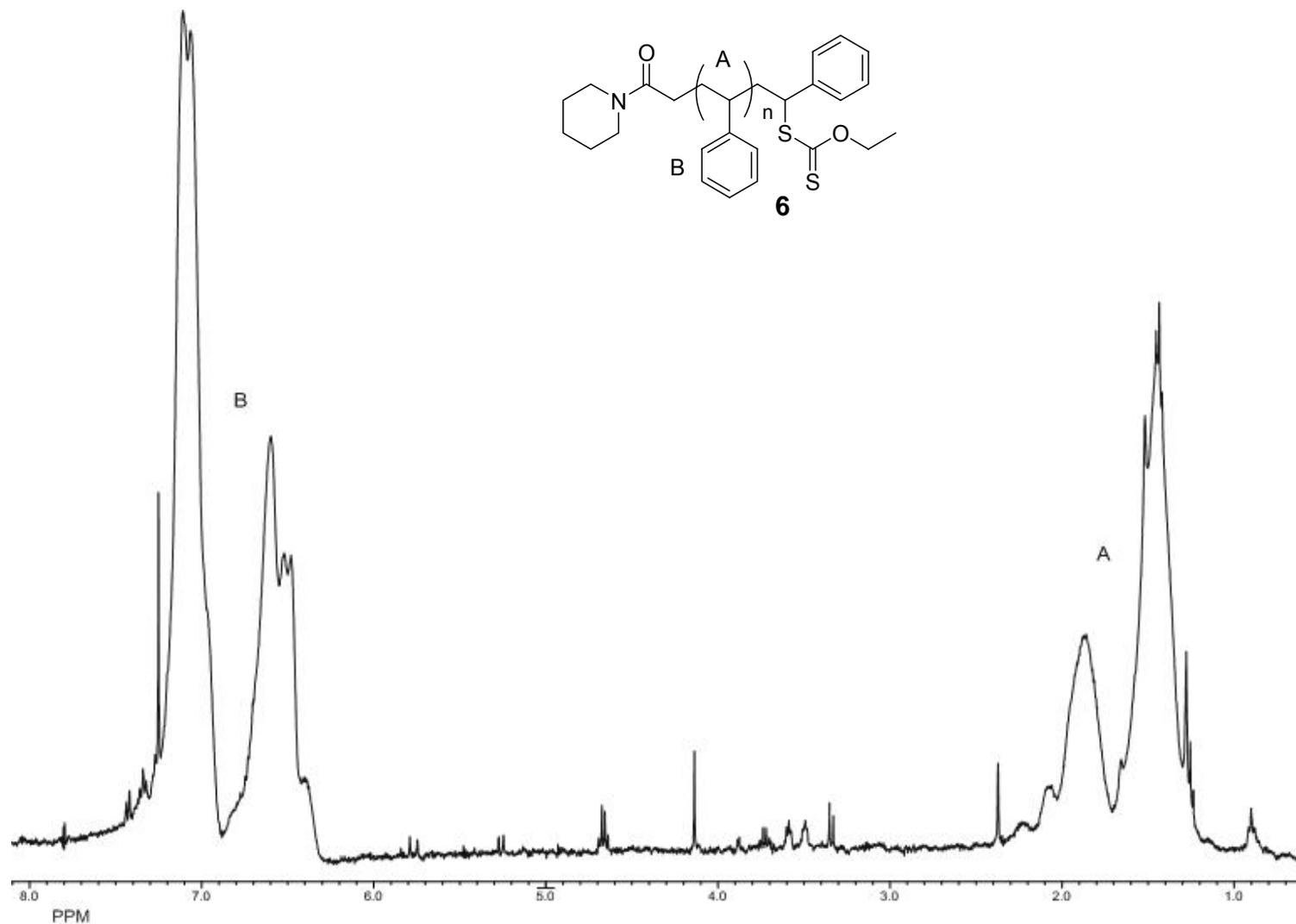
## 5.4.3. Síntesis del polímero 6 (15 equivalentes).



## Esquema 13

El polímero **6** se obtuvo de forma similar a los polímeros **4-5** (Esquema 13). Se mezcló 1 equivalente del reactivo **2** con 15 equivalentes de estireno **37** en tolueno usado como disolvente a reflujo y cuyo sistema desoxygenado bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 min.; posteriormente se adicionó 12 % mol de DLP (disuelto en 10 mL de tolueno) durante 18 h., utilizando una bomba de inyección controlada; al término de la reacción el disolvente se evaporó a presión reducida. La purificación del polímero **6** se realizó usando metanol a 50-60 °C durante 30 min.; finalmente el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida. El polímero se obtuvo como un polvo blanco con una masa de 0.32 g. El polímero **6** se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (TGA y DSC).

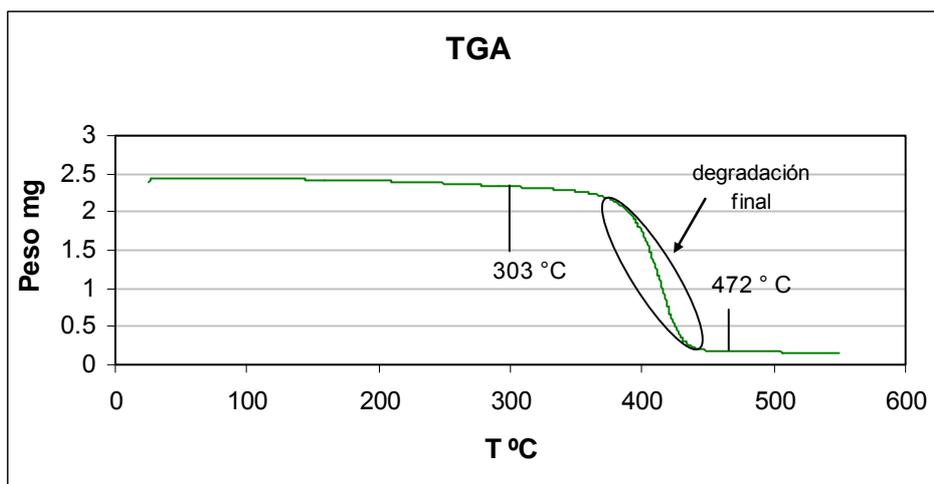
**RMN de  $^1\text{H}$ .** El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 13) del polímero **6** mostró la señal ancha característica de los hidrógenos aromáticos de 6.20 a 7.50 ppm (**B**) y otra señal múltiple para los hidrógenos alifáticos de 1.00 a 2.30 ppm (**A**) de la cadena principal polimérica.



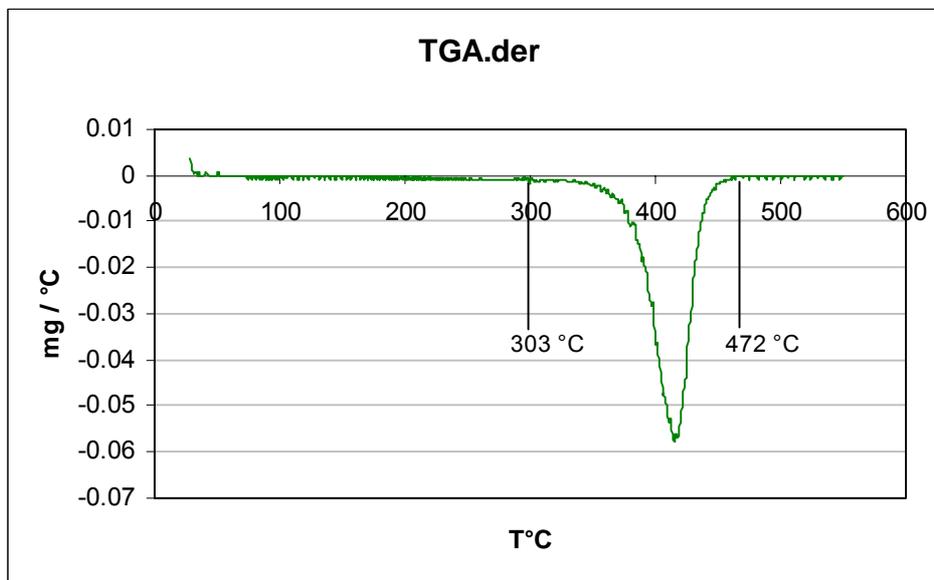
**Fig. 13.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> del polímero **6**.

**Análisis térmico (TGA y DSC)**

Las curvas de TGA (Gráfica 5a y 5b ) mostraron que a 303 °C el polímero 6 empezó a perder peso y este proceso finalizó a 472 °C indicando la degradación de sus cadenas. La asignación de las temperaturas se realizó con la graficación de  $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T.

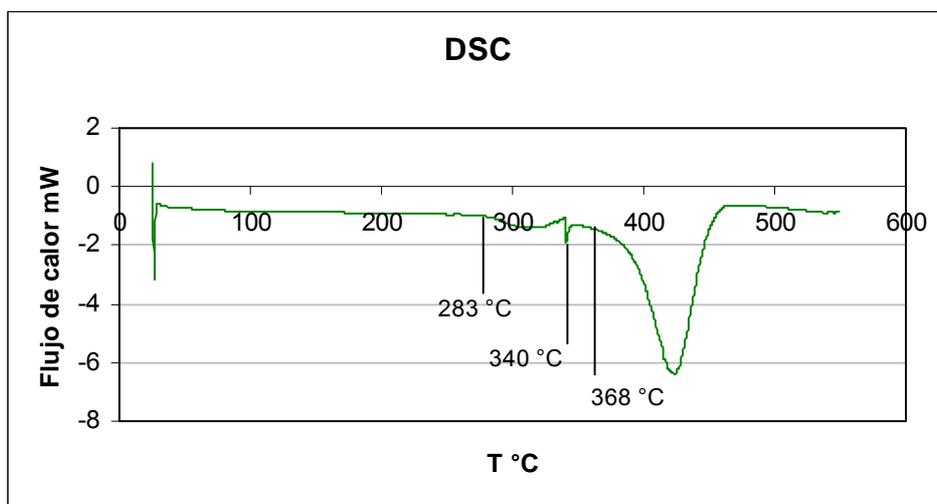


**Gráfica 5a.** Curva TGA del polímero 6



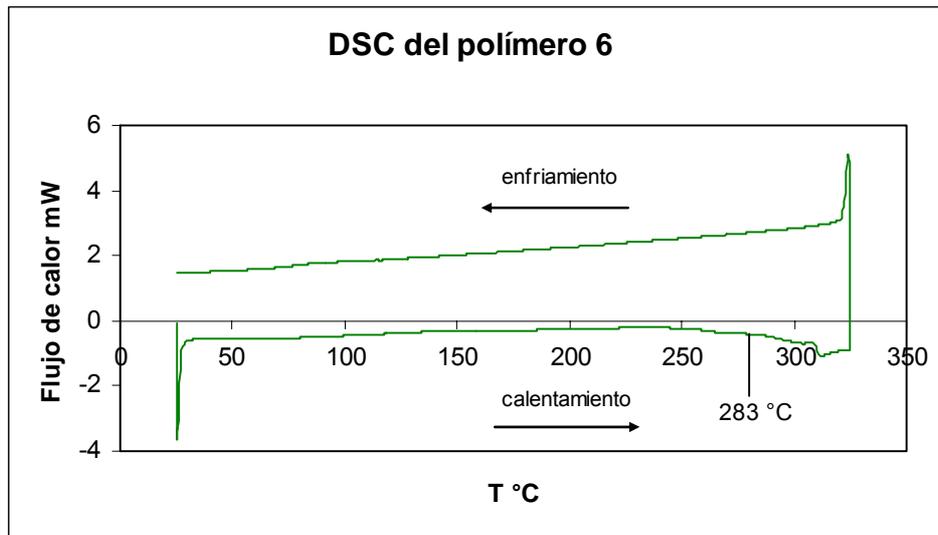
**Gráfica 5b.** Curva TGA ( $\Delta m/\Delta T$  vs T) del polímero 6.

En la curva obtenida del análisis DSC se observaron tres procesos endotérmicos; el primero inició a 283 °C, el siguiente a 340 °C y el último a 368 °C (Gráfica 6a y 6b (ver Apéndice)). La primera transición térmica está sobrepuesta a la pérdida de peso del polímero **6**, mientras que el último proceso se debe a la degradación de la cadena polimérica, que se observó en la curva de TGA como la caída más pronunciada en el peso del polímero.



**Gráfica 6a.** Curva DSC del polímero **6**.

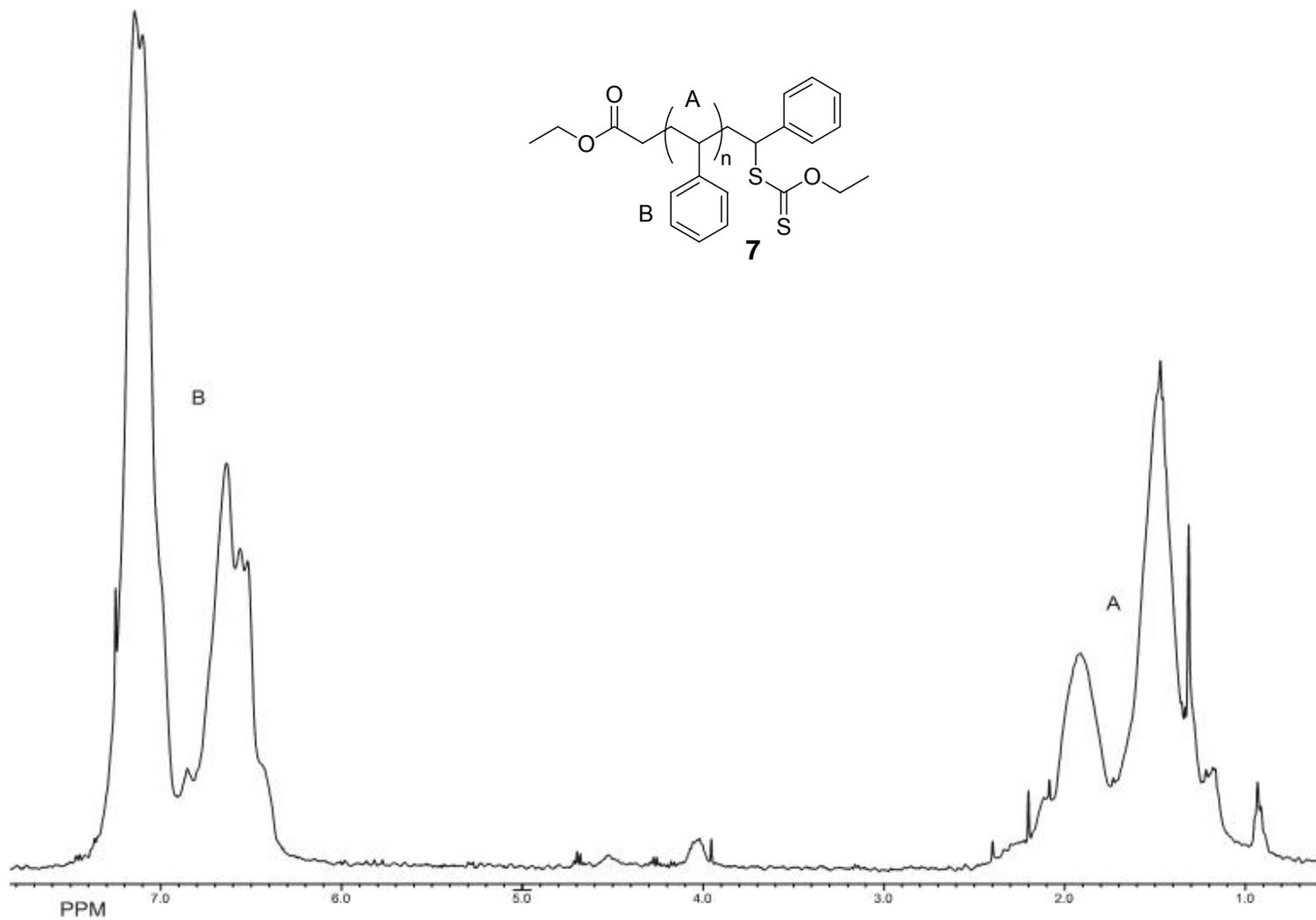
Se realizó un tercer experimento de DSC corrido desde 25 °C hasta 325 °C completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento (Gráfica 6c) que aportó información sobre las endotermas registrados en la gráfica 6a. Se observó que los procesos son irreversibles y por lo tanto están asociados a la degradación de los extremos de cadena.



**Gráfica 6c.**

También se realizó una comparación entre el termograma del polímero **6** (Gráfica 6a) y la materia prima (Gráfica A) donde no se observa que alguna endoterma coincida con alguno de los picos del xantato **2**.

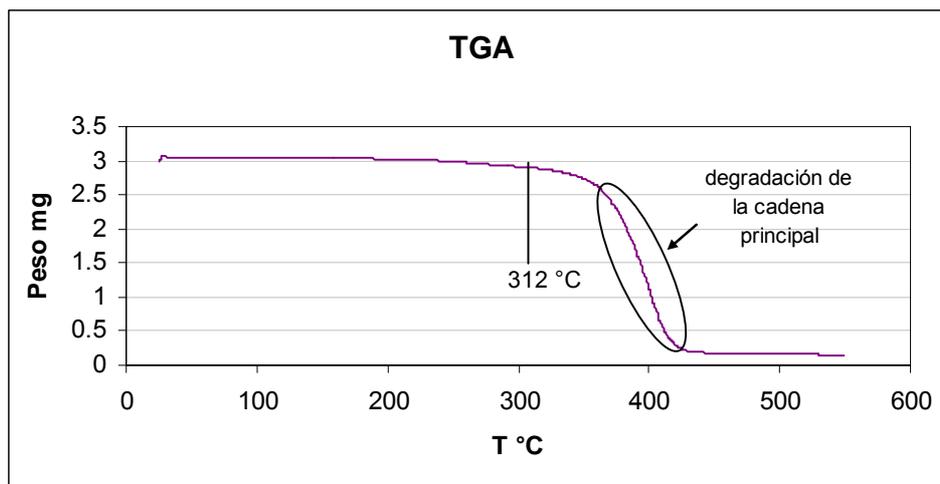




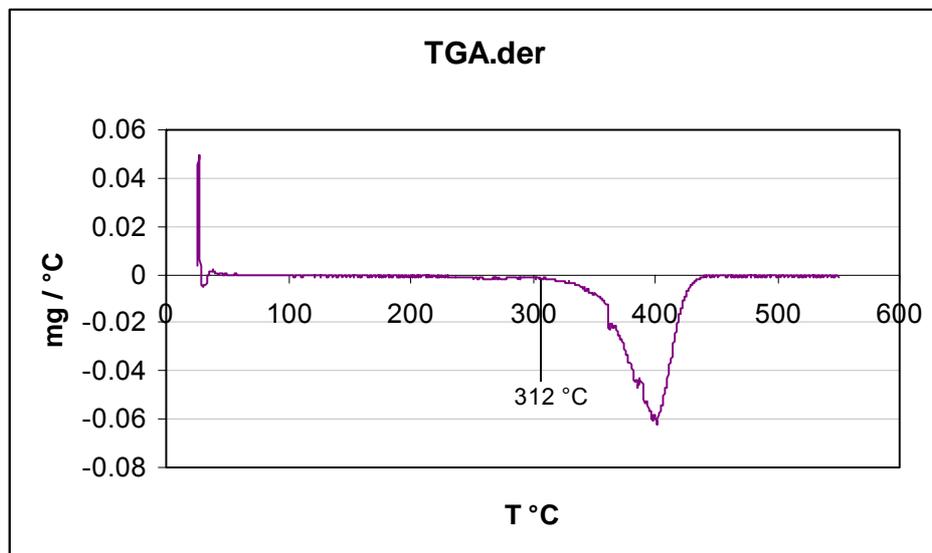
**Fig. 14.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> del polímero 7.

**Análisis térmico (TGA y DSC)**

La temperatura de pérdida de peso del polímero **7** inició en 312 °C y finalizó en 465 °C, este rango de temperatura se asignó con la ayuda de la gráfica 7b, debido a que en la gráfica 7a no se observaron con exactitud estas temperaturas.

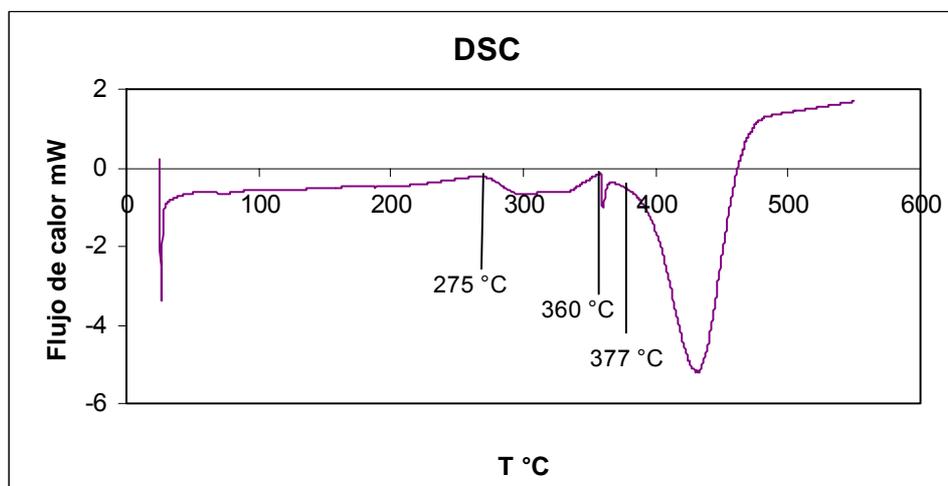


**Gráfica 7a.** Curva TGA del polímero 7



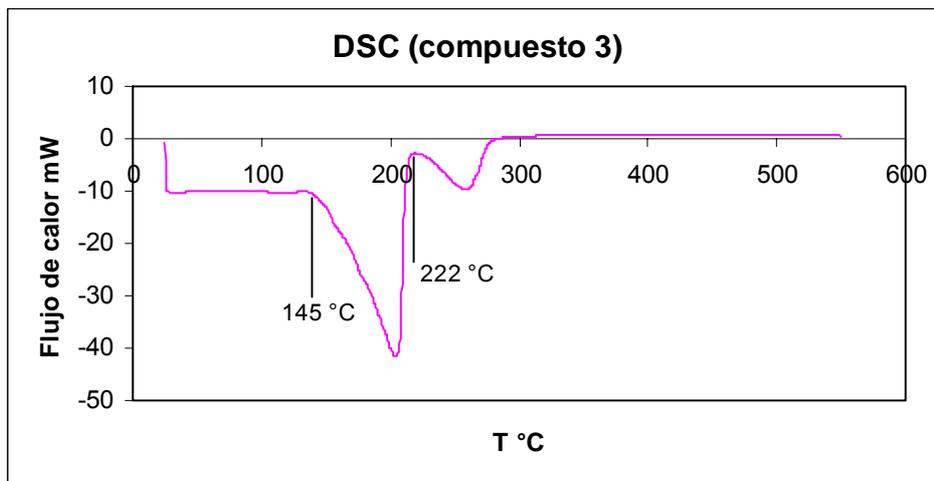
**Gráfica 7b.** Curva TGA ( $\Delta m / \Delta T$  vs T) del polímero 7.

En el termograma de DSC para el polímero **7** (Gráfica 8a) se observaron tres procesos endotérmicos; el primero inició a 257 °C y está sobrepuesto al comienzo de la pérdida de peso, un segundo proceso bien definido inició a 360 °C y el último relacionado a la descomposición final de los productos inició en 377 °C. La asignación de las temperaturas se realizó con la ayuda de la gráfica 8b (ver Apéndice).



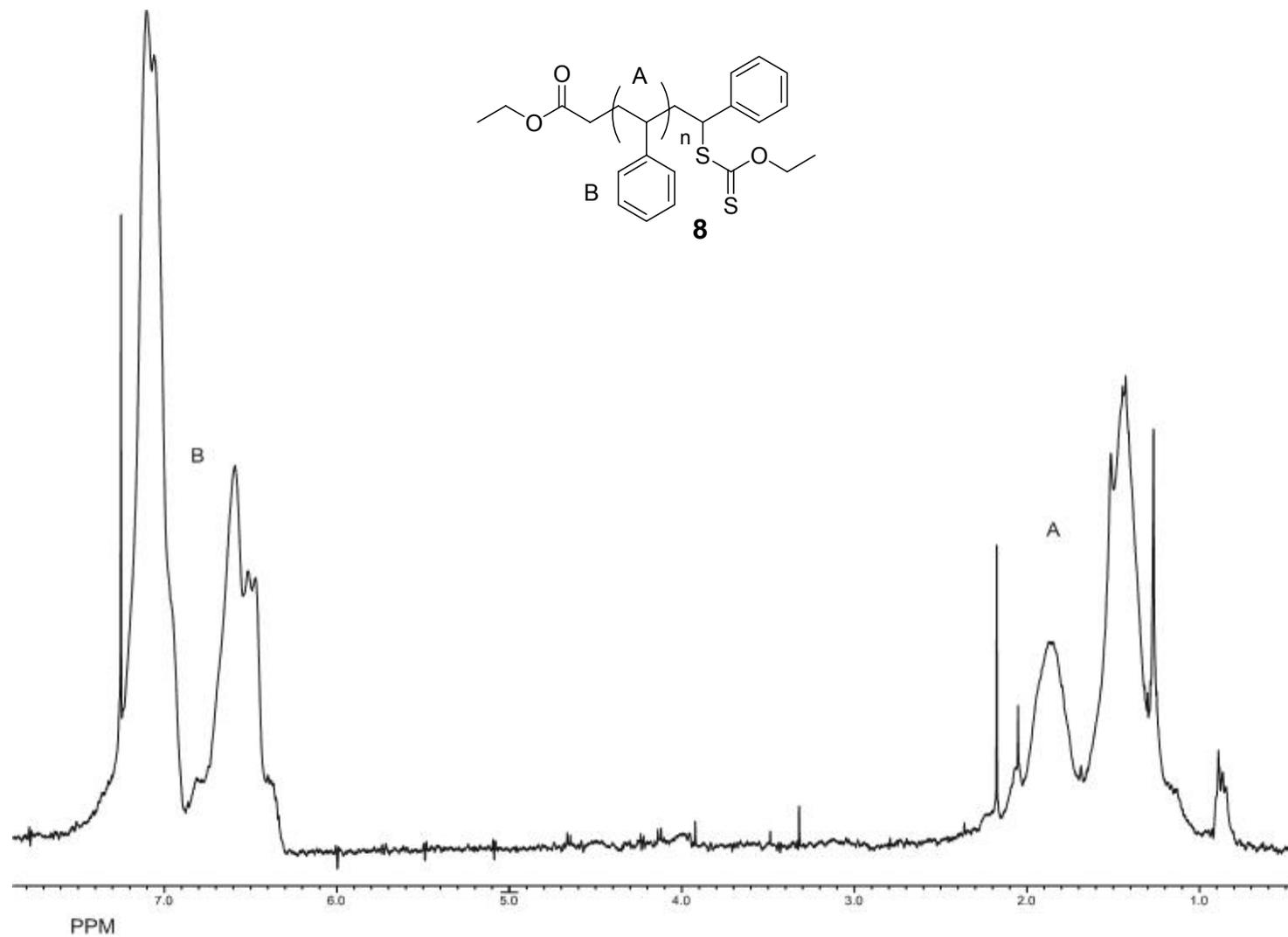
**Gráfica 8a.** Curva DSC del polímero **7**.

Se llevó a cabo un experimento de DSC de la materia prima (compuesto **3**) (Gráfica B) para descartar la posibilidad que alguna de las endotermas del compuesto **7** (Gráfica 8a) coincidiera con los de la materia prima. Al comparar las gráficas se puede observar que no hay similitud entre las endotermas, por consiguiente no existen restos de materia prima. En la gráfica B se observa un proceso endotérmico significativo que inicia en 145 °C, otro en 222 °C y estos picos no se observan en la gráfica 8a.



Gráfica B.

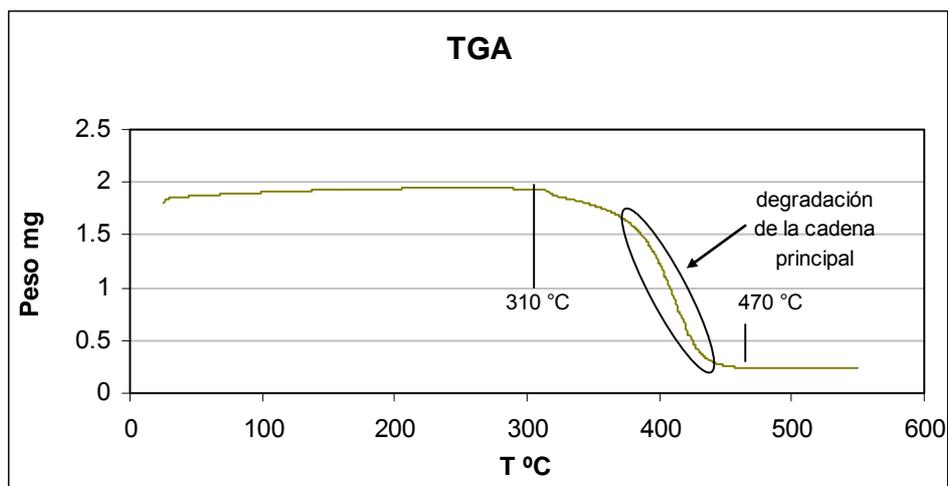




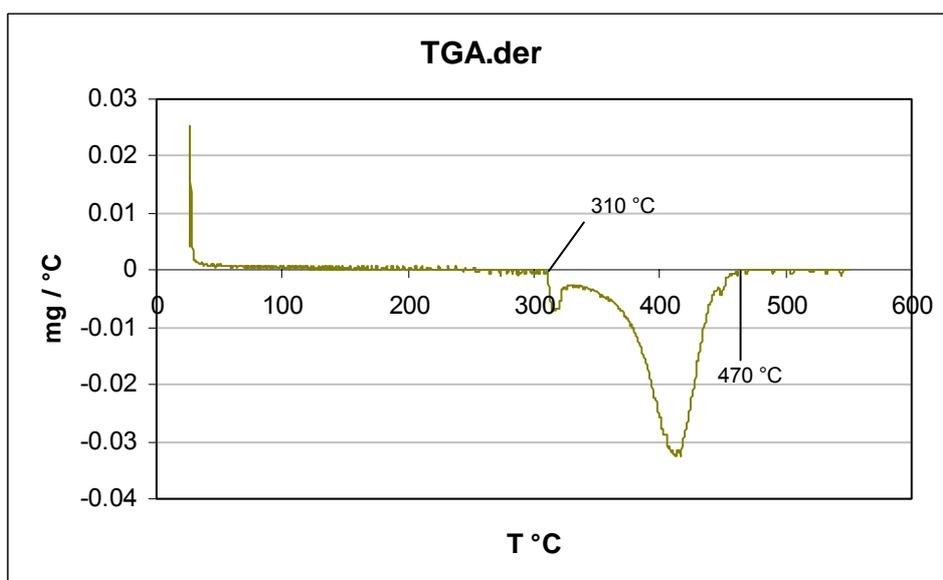
**Fig. 15.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> del polímero **8**.

**Análisis térmico (DSC y TGA).**

De manera similar a los polímeros anteriores, se tuvo que realizar una gráfica de la primera derivada  $\Delta m/\Delta T$  vs T (Gráfica 9b) para asignar con exactitud las temperaturas de inicio y término de la pérdida de peso, las cuales son 310 y 470° C respectivamente, donde la caída más pronunciada de la curva generalmente se debe a la degradación de la cadena polimérica.

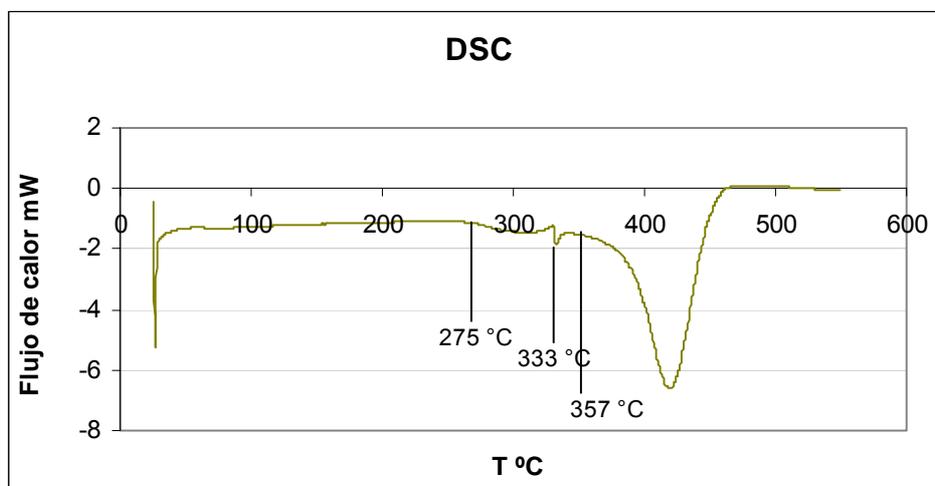


**Gráfica 9a.** Curva TGA del polímero 8



**Gráfica 9b.** Curva TGA ( $\Delta m/\Delta T$  vs T) del polímero 8.

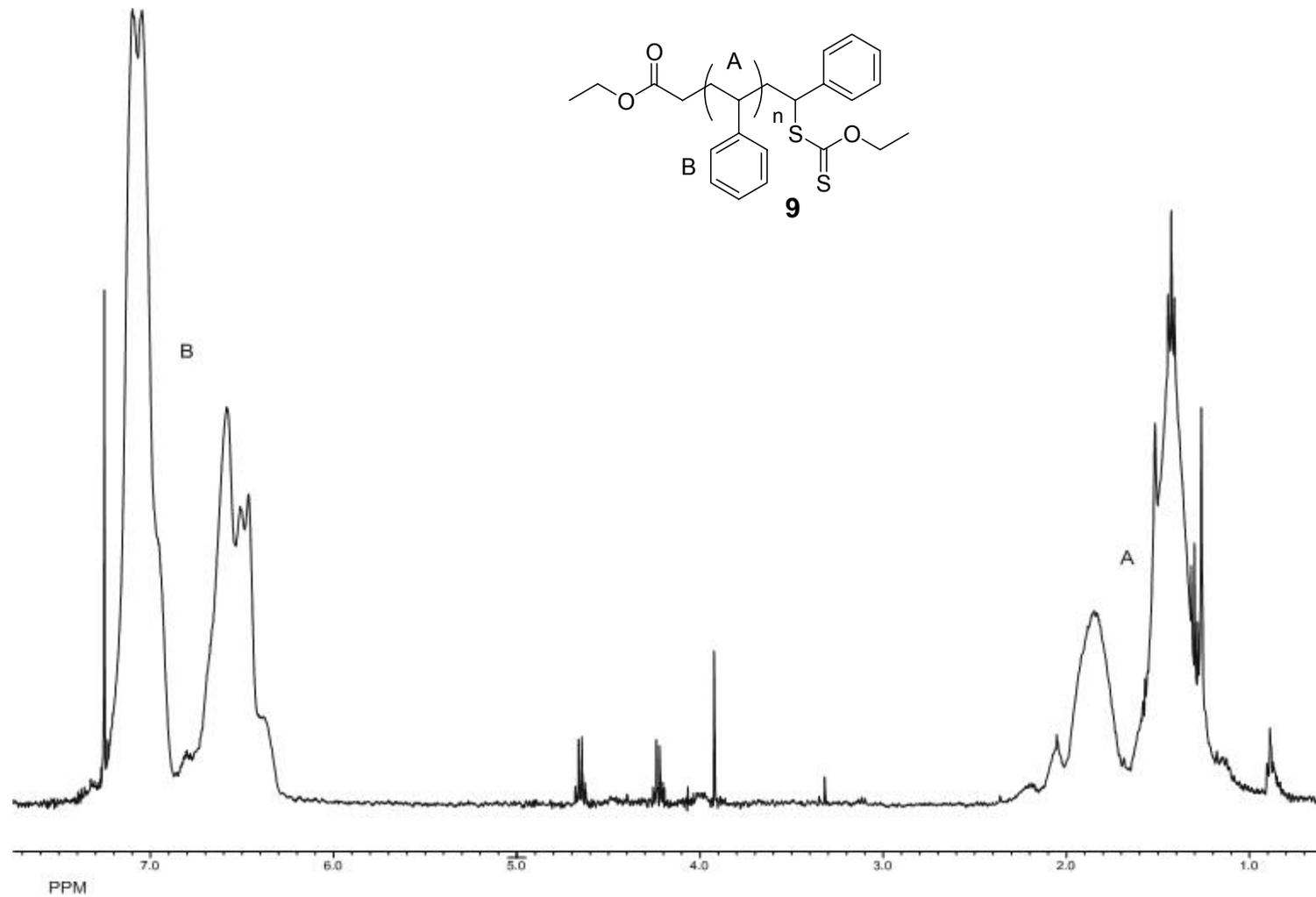
El termograma de DSC para el polímero **8** (Gráfica 10a) mostró a 275 °C un endoterma no muy bien definido que está sobrepuesto con el inicio de la pérdida de peso, a 333 °C se observó un endoterma bien determinado y por último a 357 °C inició la degradación de la cadena principal polimérica. La asignación de las temperaturas se logró con la graficación de la primera derivada de los datos de DSC (Gráfica 10b (ver Apéndice)).



**Gráfica 10a.** Curva DSC del polímero **8**.

También se descartó la posibilidad que alguna de las endotermas del compuesto **8** se debieran a la materia prima, al realizar la comparación entre la gráfica B y la 10a.

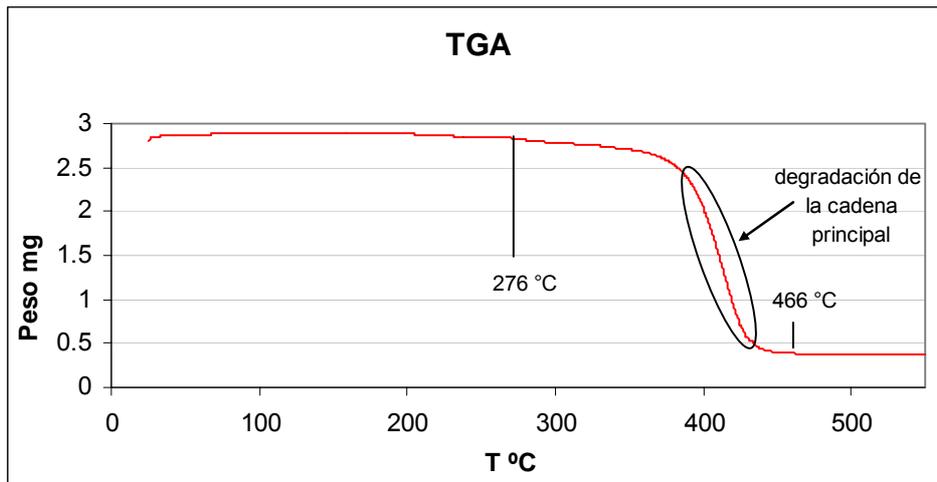




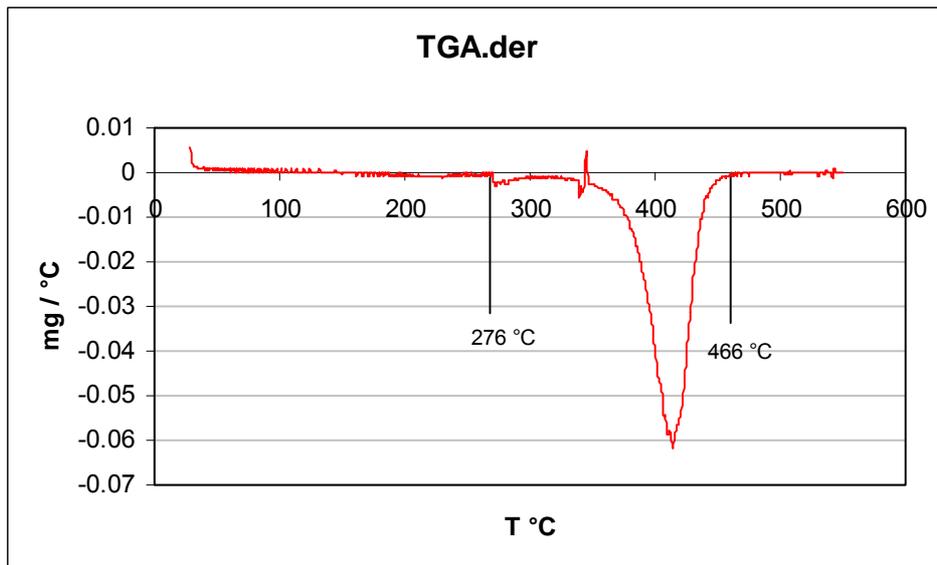
**Fig. 16.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz) en CDCl<sub>3</sub> del polímero **9**.

**Análisis térmico (DSC y TGA)**

En las curvas de TGA del polímero **9** (Gráficas 11a y 11b) se puede observar que la pérdida de peso inicia a una temperatura de 276 °C y finaliza a 466 °C. La curva con pendiente pequeña generalmente corresponde a la degradación de la cadena principal.

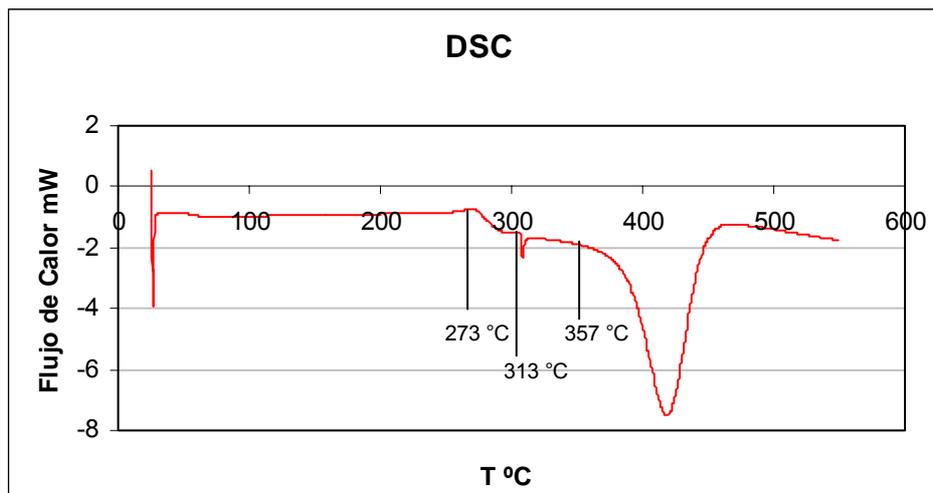


**Gráfica 11a.** Curva TGA del polímero **9**.



**Gráfica 11b.** Curva TGA ( $\Delta m/\Delta T$  vs T) del polímero **9**.

En las curvas de DSC para el polímero **9** (Gráfica 12a y 12b (Ver apéndice)) se observaron 3 procesos endotérmicos: el primero a 273 °C está sobrepuesto con la temperatura de inicio de pérdida de peso, el segundo que empezó en 313 °C bien definido y el último asociado con la degradación del esqueleto principal del polímero que inició a 357 °C.



**Gráfica 12a.** Curva DSC del polímero **9**.

Se descartó la posibilidad que alguna de las endotermas del compuesto **9** correspondieran a la materia prima al realizar la comparación entre la gráfica B y la 12a.

**Análisis comparativo de las propiedades térmicas de los polímeros 4, 5 y 6.**

La Tabla 6 resume todas las características térmicas para los polímeros 4, 5 y 6.

**Tabla 6.** Resumen de las características térmicas para los polímeros 4, 5 y 6.

| Polímero | Proporciones molares (xantato:estireno) | TGA (temperatura de inicio de pérdida de peso (°C)) | DSC (temperatura de inicio de los procesos endotérmicos (°C)) |     |     |
|----------|---|---|---|-----|-----|
|          |   |   | 1°  | 2°  | 3°  |
| <b>4</b> | 1:5                                     | 318   | 280   | 368 | 379 |
| <b>5</b> | 1:10                                    | 300   | 282   | 307 | 343 |
| <b>6</b> | 1:15                                    | 303   | 283   | 340 | 368 |

En la tabla 6 para el TGA, se mostró que hay una ligera variación de las temperaturas de inicio de pérdida de peso entre los polímeros 4 y 5-6 (300 a 318 °C), por lo que se dedujo que el número de proporciones molares de xantato:estireno empleando la metodología descrita afecta esta temperatura en forma ligera. Por otra parte, en las temperaturas de inicio de los procesos endotérmicos de esta serie de polímeros no mostraron alguna tendencia al ir aumentando el número de proporciones molares xantato:estireno, para los picos 2° y 3° y sólo se observó que el primer proceso inicia alrededor de 280-283 °C en los tres polímeros. Por lo que no se puede establecer una clara correlación entre número de equivalentes y temperaturas de inicio de los procesos endotérmicos para esta serie de polímeros.

**Análisis comparativo de las propiedades térmicas de los polímeros 7, 8 y 9.**

En la tabla 7 se resumen las temperaturas de inicio de los procesos térmicos que se observaron en TGA y DSC para los polímeros **7, 8 y 9**.

**Tabla 7.** Resumen de las características térmicas para los polímeros **7, 8 y 9**.

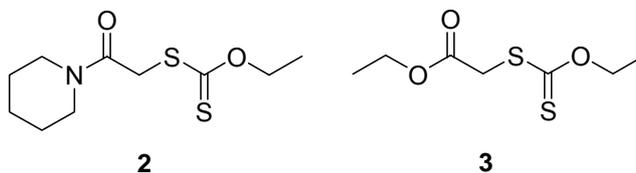
| Polímero  | Proporciones molares (xantato:estireno) | TGA (temperatura de inicio de pérdida de peso (°C)) | DSC (temperatura de inicio de los procesos endotérmicos (°C)) |     |     |
|-----------|---|---|---|-----|-----|
|           |   |   | 1°  | 2°  | 3°  |
| <b>7</b>  | 1:5                                     | 312   | 275   | 360 | 377 |
| <b>8</b>  | 1:10                                    | 310   | 275   | 333 | 357 |
| <b>9*</b> | 1:15                                    | 276   | 273   | 313 | 357 |

El análisis comparativo de esta serie de polímeros en TGA muestra que las temperaturas de inicio de descomposición para los polímeros **7 y 8** es prácticamente igual, mientras que para el **9** es inferior en alrededor de 35 °C. Para la interpretación de los resultados en DSC, el primer proceso endotérmico inició casi a la misma temperatura en los tres casos (273-275 °C). Para el segundo proceso endotérmico se observa una disminución en la temperatura al aumentar el número de equivalente molares, siendo este proceso el único en las dos series de polímeros para el cual se pudo establecer esta correlación entre número de equivalentes y temperatura. Para el tercer proceso endotérmico, para el polímero **7** la temperatura de inicio de pérdida de peso es mayor en 20 °C que para los polímeros **8 y 9**.

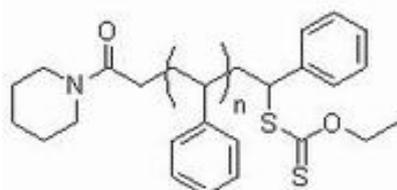
## 6. CONCLUSIONES.

En este trabajo de tesis se llegó a las siguientes conclusiones:

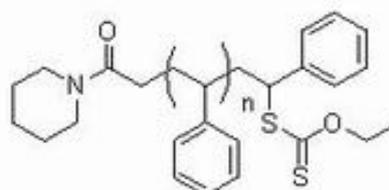
1. Se prepararon los xantatos **2** y **3** a partir de reacciones de la 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**) y el bromoacetato de etilo (**36**) con el O-etilditiocarbonato de potasio obteniendo rendimientos cuantitativos en ambos casos, estos rendimientos se obtuvieron utilizando acetona como disolvente.



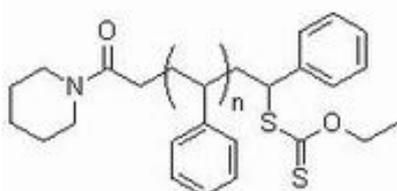
2. Con estos resultados preliminares, se demuestra que es posible la preparación de los polímeros derivados del estireno con xantato (**4-9**), de una manera fácil, económica y eficiente.



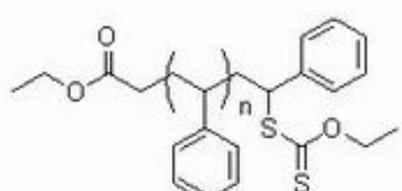
**4**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



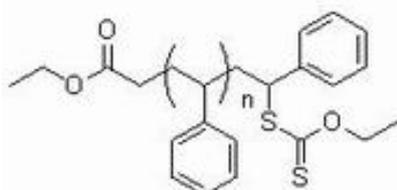
**5**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1: 10



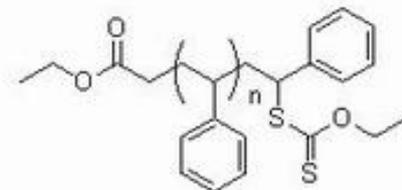
**6**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1: 15



**7**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:5



**8**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:10



**9**  
proporciones molares  
xantato:estireno; 1:15

- Los análisis de DSC completando un ciclo de calentamiento-enfriamiento en los polímeros **5** y **6** mostraron que las endotermas previas al proceso de degradación son irreversibles y se atribuyen a una degradación de los extremos de la cadena polimérica.

4. Asimismo, se observó que la temperatura de inicio del primer proceso endotérmico presentó una ligera variación entre los polímeros **4-6** (280-283 °C) y este comportamiento también se observó para la segunda serie de polímeros **7-9**, cuya temperatura varió de 273 a 275 °C.
5. En los experimentos tanto de TGA como de DSC no se observó una tendencia clara entre las propiedades térmicas de los polímeros y el número de equivalentes molares; excepto en DSC para los polímeros **7, 8** y **9** que mostraron que la temperatura de inicio del segundo proceso endotérmico disminuyó conforme aumentaron las proporciones molares.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL.

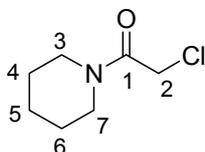
Todos los reactivos utilizados en estas reacciones fueron grado reactivo, adquirido con la compañía Sigma-Aldrich.

La cromatografía en capa fina se desarrolló en cromatoplasmas Merck-DC-F<sub>254</sub>, utilizando luz UV o vapor de yodo como agentes reveladores. La purificación de los polímeros se realizó por precipitación en metanol y de los xantatos por cromatografía en columna.

Los espectros de RMN fueron determinados en espectrómetro JEOL Eclipse +400, utilizando cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) a 400 MHz para <sup>1</sup>H y a 100 MHz para <sup>13</sup>C. El análisis del comportamiento térmico (DSC y TGA) se realizó en un equipo de marca Mettler Toledo, DSC 822<sup>e</sup> y TGA/SDTA 851<sup>e</sup>.

Los espectros de (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer TF-IR System 2000, en pastillas de KBr.

### Preparación de la 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**)



En un matraz balón de 100 mL provisto de un agitador magnético, baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y 50 mL de diclorometano que sirvió como disolvente se adicionó 2.5 mL de piperidina (25.3 mmol) y 10.6 mL (76.1 mmol) de trietilamina, posteriormente se agregó lentamente 2.01 mL (25.3 mmol) de cloruro de cloroacetilo. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina hasta la formación del producto **1** en un tiempo de 2 h., el crudo de reacción se extrajo con diclorometano, se secó con cloruro de calcio anhidro y se evaporó el disolvente. El producto **1** se purificó por cromatografía en columna de sílica gel usando como eluyente hexano:AcOEt (90:10). El compuesto **1** se obtuvo como un aceite amarillo con un rendimiento del 50% (2.0 g).

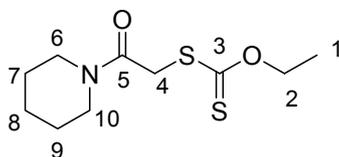
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.12 (2H, s, **H2**), 3.52 (2H, m, **H7**), 3.45 (2H, m, **H3**), 1.64 (4H, m, **H4** y **H6**); 1.54 (2H, m, **H5**).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 164.6 (**C1**), 47.2 (**C3**), 43.1 (**C7**), 41.1 (**C2**), 26.1 (**C4**), 25.2 (**C5**), 24.1 (**C6**).

IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  CsI): 2939 (C-H), 1645(C=O), 1445 (C-N), 787 (C-Cl).

E.M. m/z: 161

**Preparación de O-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il) etil ditiocarbonato (2)**



En un matraz de 100 mL provisto de una barra magnética en baño de hielo, atmósfera de nitrógeno y 50 mL de cetona como disolvente, se agregó 1 g (12.4 mmol) de 2-cloro-1-(piperidin-1-il)etanona (**1**) y a continuación se adicionó 1.98 g (24.8 mmol) de O-etilditiocarbonato de potasio. La transformación se siguió por cromatografía en capa fina durante 2 h. La fase orgánica se extrajo con diclorometano y una solución saturada de cloruro de amonio, se secó con cloruro de calcio anhidro para después evaporar el disolvente. El producto **2** se purificó mediante cromatografía en columna de sílica gel usando una fase móvil hexano:AcOEt (90:10), obteniéndose un sólido amarillo con un punto de fusión de 39-41 °C y un rendimiento del 91% (1.4 g).

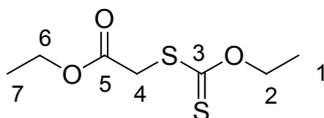
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 4.63 (2H, c, *J* = 7.1 Hz, **H2**), 4.12 (2H, s, **H4**), 3.55 (2H, m, **H10**), 3.50 (2H, m, **H6**), 1.66 (4H, m, **H7** y **H9**), 1.55 (2H, m, **H8**), 1.42 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, **H1**).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 213.1 (**C3**), 163.9 (**C5**), 69.7 (**C2**), 46.7 (**C6**), 42.7 (**C10**), 39.0 (**C4**), 25.9 (**C7**), 25.0 (**C8**), 23.8 (**C9**), 13.3 (**C1**).

IR (ν, cm<sup>-1</sup> CsI): 2937 (C-H), 1635(C=O), 1442 (C-N), 1054 (C=S).

E.M. m/z: 247

### Preparación de etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo (3)



En un matraz bola de 225 mL provisto de un agitador magnético, atmósfera de nitrógeno, baño de hielo y 150 mL de cetona se adicionó 2.0 mL de bromoacetato de etilo (18.0 mmol) y posteriormente se agregó 5.78 g (36.0 mmol) de la sal *O*-etilдитiocarbonato de potasio. La reacción se inició a una temperatura de 0°C hasta temperatura ambiente y se siguió por cromatografía en capa fina hasta la desaparición de la materia prima durante 90 min. Se evaporó la cetona del crudo de reacción, se prosiguió a extraer la fase orgánica con diclorometano y finalmente se secó con cloruro de calcio anhidro. El compuesto **3** se purificó por cromatografía en columna de sílica gel usando como eluyente una mezcla de hexano:AcOEt (90:10) en rendimiento cuantitativo como un líquido aceitoso color amarillo.

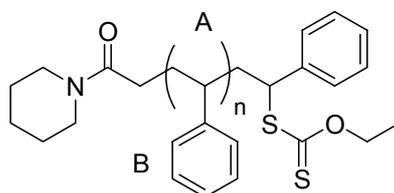
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 4.65 (2H, c, *J* = 7.0 Hz, **H2**), 4.22 (2H, c, *J* = 7.3 Hz **H6**), 3.92 (2H, s, **H4**), 1.43 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, **H1**), 1.30 (3H, t, *J* = 7.3 Hz **H7**).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 212.6 (**C3**), 167.8 (**C5**), 70.6 (**C2**), 61.9 (**C6**), 37.9 (**C4**), 14.2 (**C7**), 13.7 (**C1**).

IR (ν, cm<sup>-1</sup> CsI): 2982 (C-H), 1740(C=O), 1230 (OCO), 1050 (C=S).

E.M. m/z: 208

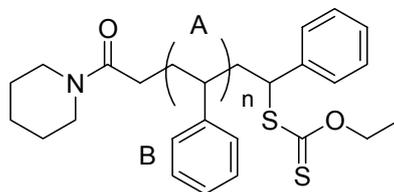
### Preparación del polímero 4



Para la síntesis del polímero **4** en un matraz de dos bocas de 25 mL provisto de un agitador magnético, un refrigerante y 1 mL de tolueno se adicionó 0.1 g de O-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il) etil ditiocarbonato (0.40 mmol) y 0.23 mL (2.02 mmol) de estireno. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se desoxigenó bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 min.; posteriormente se inició la adición del 12% mol de DLP (0.02 g.) disuelto en 10 ml de tolueno durante 6 h., utilizando una bomba de inyección controlada a una velocidad de 2% de DLP/h, al término de la reacción se evaporó el tolueno. Se procedió a purificar el compuesto **4** por precipitación en 35 ml de metanol, agitando y calentando a 50-60 °C durante 30 min., finalmente se filtró el producto a vacío. El polímero **4** se obtuvo como un polvo blanco, con una masa de 0.14 g y se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (TGA y DSC).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

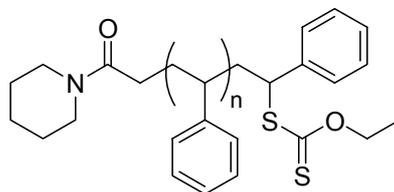
### Preparación del polímero 5



En un matraz redondo de dos bocas de 25 mL equipado con un refrigerante y agitador magnético, se sintetizó el polímero **5** al hacer reaccionar 0.1 g (0.40 mmol) de *O*-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il) etil ditiocarbonato con 0.46 mL de estireno (4.04 mmol) y 1 mL de tolueno como disolvente, se desoxigenó el medio de reacción durante 20 min. bajo atmósfera de nitrógeno. Después se comenzó la adición del 12% del iniciador DLP durante 12 h. a una velocidad de 1% de DLP/h. empleando una bomba de inyección controlada, al final de la transformación se evaporó el disolvente. Se procedió a precipitar el producto **5** con 50 mL de metanol para su purificación, calentando a 50-60°C y agitando durante 30 min. para luego filtrar al vacío, obteniéndose un polvo blanco con una masa de 0.31 g. El producto **5** se caracterizó por métodos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (DSC y TGA).

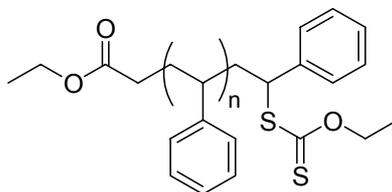
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

### Preparación del polímero 6



En un matraz de dos bocas de 25 mL provisto de un refrigerante y agitador magnético, se mezclaron 0.1 g (0.40 mmol) de *O*-etil-2-oxo-2-(piperidin-1-il) etil ditiocarbonato (**2**), 0.7 mL de estireno (6.06 mmol) y 1 mL de tolueno como disolvente, los cuales se calentaron a reflujo y cuyo sistema se desoxigenó bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 min.; acto seguido se adicionó 12% mol de DLP (solubilizado en tolueno) durante 18 h., utilizando una bomba de inyección controlada (velocidad = 0.6% de DLP/h), al término de la reacción se destiló el disolvente. La purificación del polímero **6** se logró agitando y calentando a 50-60 °C durante 30 min., usando 50 mL de metanol para precipitar; finalmente se seco el producto bajo vacío. El polímero se obtuvo como un polvo color blanco con una masa de 0.32 g. El polímero **6** se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H, IR y análisis térmico.

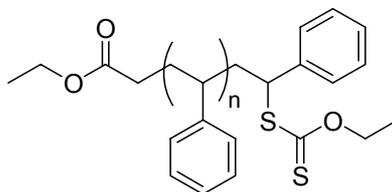
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

**Preparación del polímero 7.**

La preparación del polímero **7** inició con la adición de 0.1 g (0.48 mmol) del xantato etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo (**3**) con 0.28 mL (2.40 mmol) de estireno usando como disolvente 1 mL de tolueno en un matraz de dos bocas, los cuales se desoxigenaron bajo atmósfera de nitrógeno por un intervalo de 20 min.; al final de este procedimiento se agregó el DLP como iniciador (12% mol en tolueno) durante 6 h. con ayuda de una bomba de inyección controlada a una velocidad de 2% de DLP/h. Se evaporó el tolueno y se procedió a purificar el producto **7** calentado (50-60°C) y en agitación con metanol en 30 min., para finalmente filtrar bajo vacío hasta sequedad del compuesto **7**. Se obtuvo un polvo blanco con una masa de 0.17 g, el cual se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ , IR y análisis térmico (TGA y DSC).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

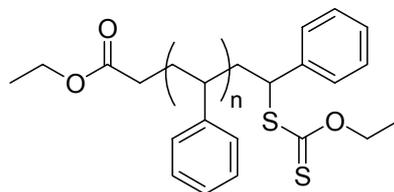
### Preparación del polímero 8



La preparación del polímero **8** requirió de 0.1 g (0.48 mmol) de etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo con 0.56 mL (4.80 mmol) de estireno y empleando 1 mL de tolueno como disolvente se mezclaron estos reactivos en un matraz de dos bocas provisto de un refrigerante y un agitador magnético. La mezcla de reacción se calentó a reflujo y se desoxigenó bajo una atmósfera de nitrógeno por 20 min. Posteriormente, se adicionó 12% mol de DLP (previamente disuelto en tolueno) en un tiempo de 12 h con la ayuda de la bomba de inyección controlada. Al concluir la adición se evaporó el tolueno, el polímero se purificó por precipitación en 40 ml. de metanol agitando y calentando (50-60 °C) en un intervalo de 30 min y filtración al vacío. El polímero se obtuvo como un sólido en forma de polvos blancos con una masa de 0.30 g. La caracterización se logró con espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e IR, así como por análisis térmico.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

**Preparación del polímero 9.**



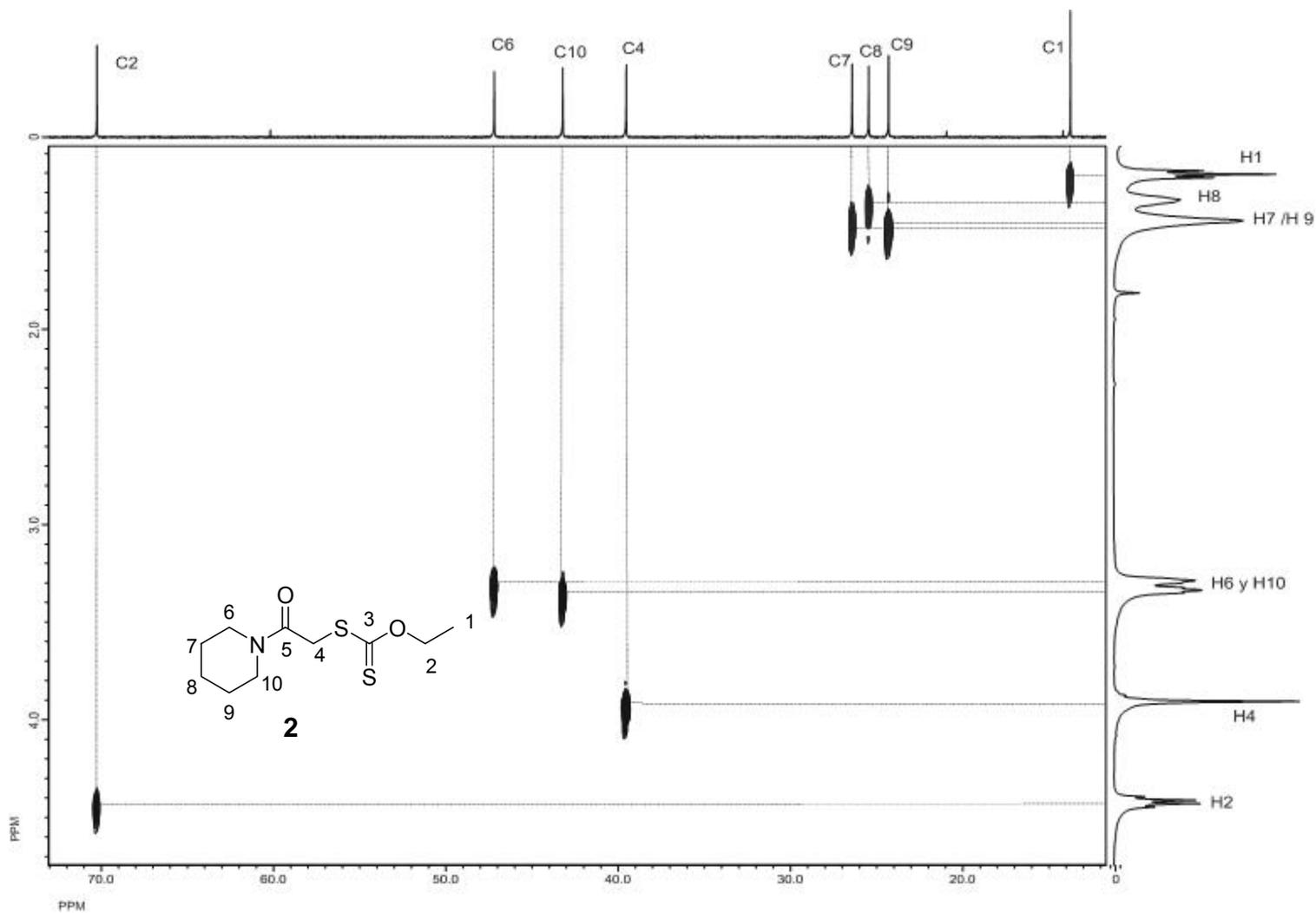
En un matraz de dos bocas equipado con una barra magnética y un refrigerante se adicionó 0.1 g (0.48 mmol) de etoxitiocarbonilsulfanil acetato de etilo (**3**) con 0.83 mL de estireno (7.20 mmol) y 1 mL de tolueno como disolvente, la mezcla se calentó a reflujo y se desoxigenó bajo atmósfera de nitrógeno por 20 min., posteriormente se adicionó 12% de DLP disuelto en tolueno usando una bomba de inyección controlada durante 18 h. (velocidad = 0.6% mol de DLP/h). el polímero fue purificado por precipitación en 50 mL de metanol (calentando y agitando a 50-60 °C durante 30 min.), el cual fue filtrado a vacío para obtener un sólido blanco con una masa de 0.55 g.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.30-1.00 (**A**), 6.20-7.50 (**B**).

**8. BIBLIOGRAFÍA.**

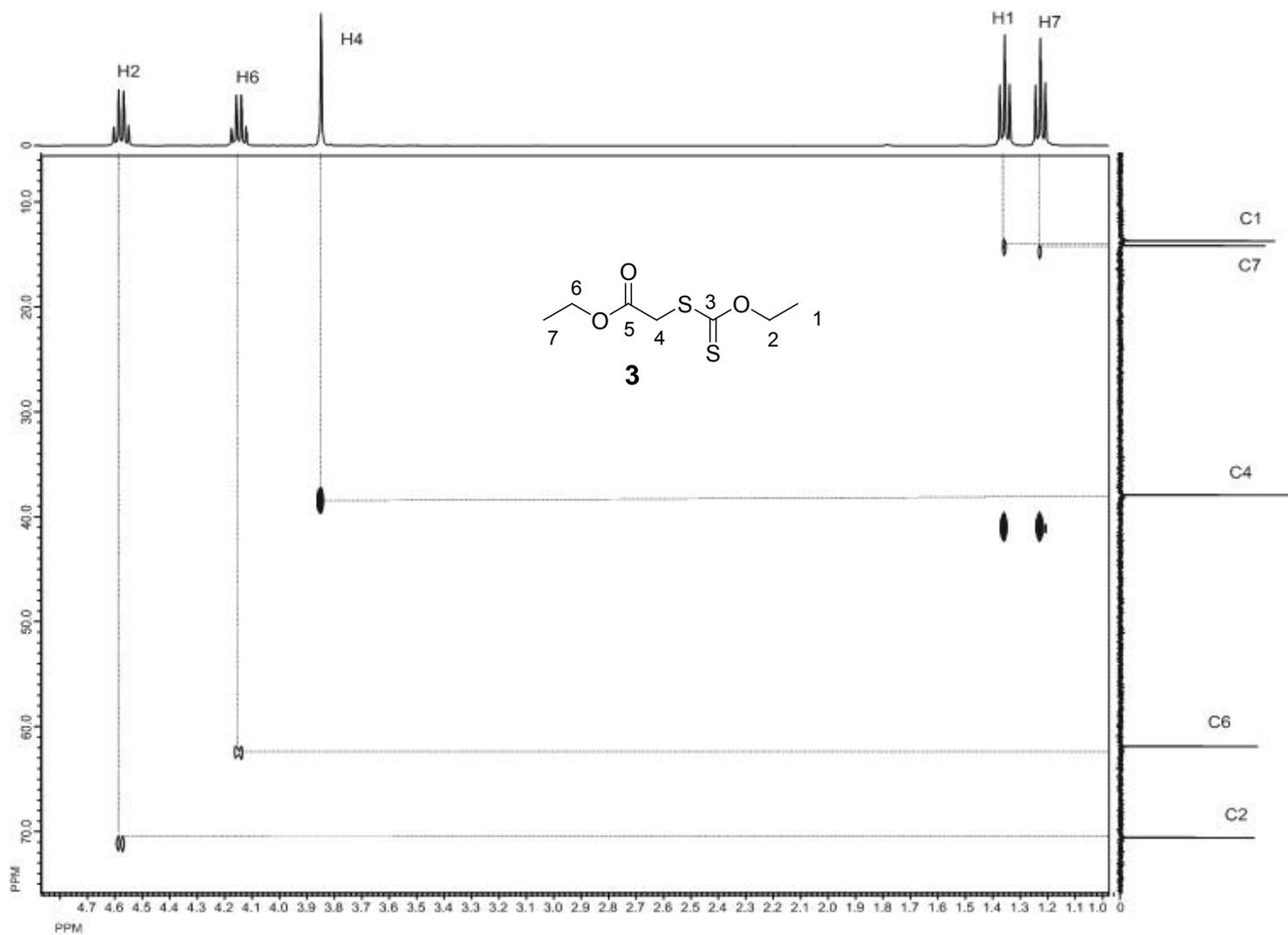
1. Carraher, C. E.; Seymour, R. B. *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., E.U.A., **2000**, 1-18.
2. McMurry, J. *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, California, E.U.A., **1984**, 1113-1125.
3. Goddard, Ph. D.; E. Desmond (Editor), *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, Marcel Dekker Incorporated, New York, **1999**, 2, 4.
4. Revista *Ambiente Plástico*, Núm 9, Nov-Dic, **2004**, 40.
5. <http://www.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/alphaterm.html>.
6. Roberts, M. R.; Gilbert C. J.; Martín F. S. *Experimental Organic Chemistry*, Saunders College Publishing, E.U.A., **1994**, 621.
7. Tesis de Licenciatura de Victor Hugo Flores Sánchez, *Oligo y poliiminas con espaciadores alifáticos de diferente longitud entre anillos aromáticos. Mecanosíntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas orientadas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), **2006**, 11.
8. Ysacura, M. *Polímeros y biomoléculas*, Ilustrados.com, Perú, **2005**, 5-8.
9. Wade, L. G. *Química Orgánica*, Prentice Hall, México, **1993**, 1241.
10. Carraher, C. E.; Seymour, R. B. *Introducción a la Química de los Polímeros*, Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, **1995**, 160, 163, 321.
11. Carey, F. A. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2000**, 663, 667, 683, 684.
12. Fossey, J., Lefort D., Sorba J. *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, **1995**, 19,105-113.
13. Sibi, M. P.; Renaud, P. *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Vol I, **2001**, 90-106
14. Zard, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 672.

15. Balart, R. G. *Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*, Editorial Universidad Politécnica de Valencia, España, **2004**, 7, 35-38, 51, 89.
16. Kumar, S. *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, **2001**, 246.
17. Quiclet-Sire, B.; Wilczewska, A.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Lett*, **2000**, 41, 5673.
18. Dublanchet, A. C.; Lusinchi, M.; Zard S. Z. *Tetrahedron Lett*, **2002**, 58, 5715.
19. Mark, F. Herman; Gaylord, G. Norman, *Encyclopedia of Polymer. Science and Technology*, Vol 8, Editorial Board, E.U.A., **1968**, 303
20. Billmeyer, Fred. W. Jr. *Ciencia de los polímeros*, Editorial Reverté, S.A., **1975**, 324.
21. Kaufman, Herman S., Falcetta, Joseph J. *Introduction to polymer science and technology*, John Wiley & Sons, E.U.A., **1977**, 85, 86.
22. Zard, S. Z.; Gillaizeau, I. G.; Destarac, M.; Vuong C. T. *Macromolecules*, **2006**, 39, 912.



Experimento HETCOR del compuesto 2.

Fig. 17.



18. Experimento HMQC del compuesto 3.

Fig.

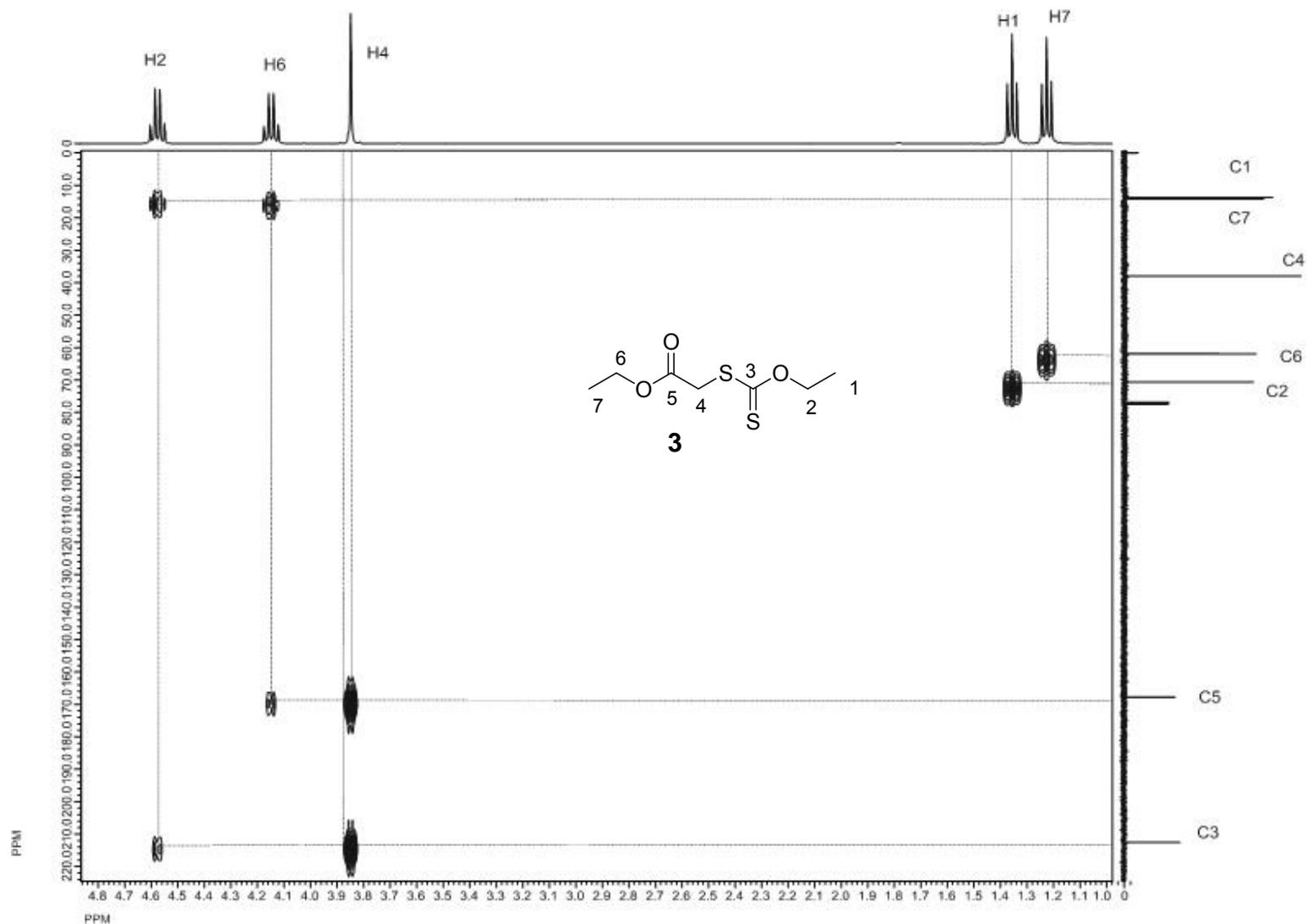
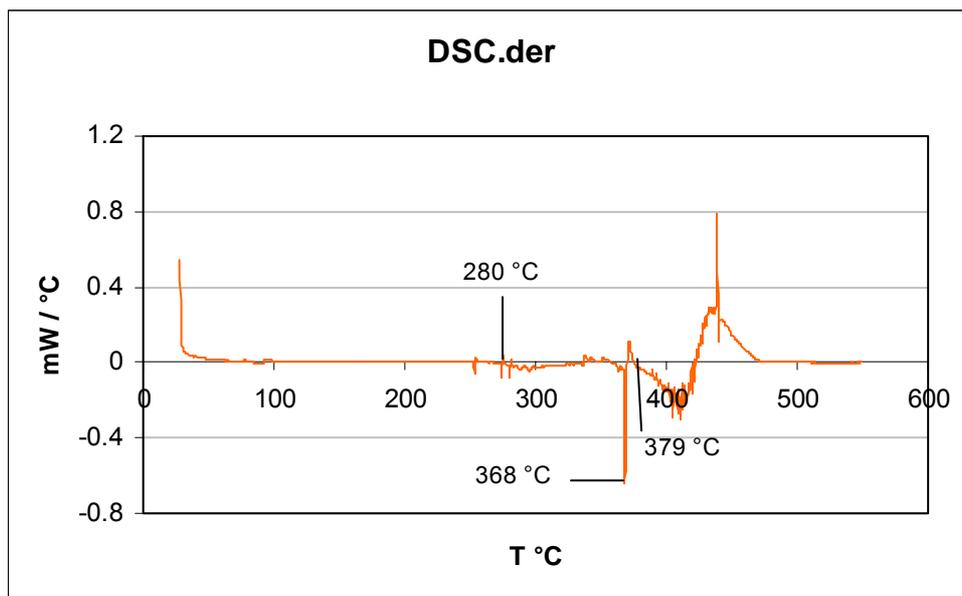
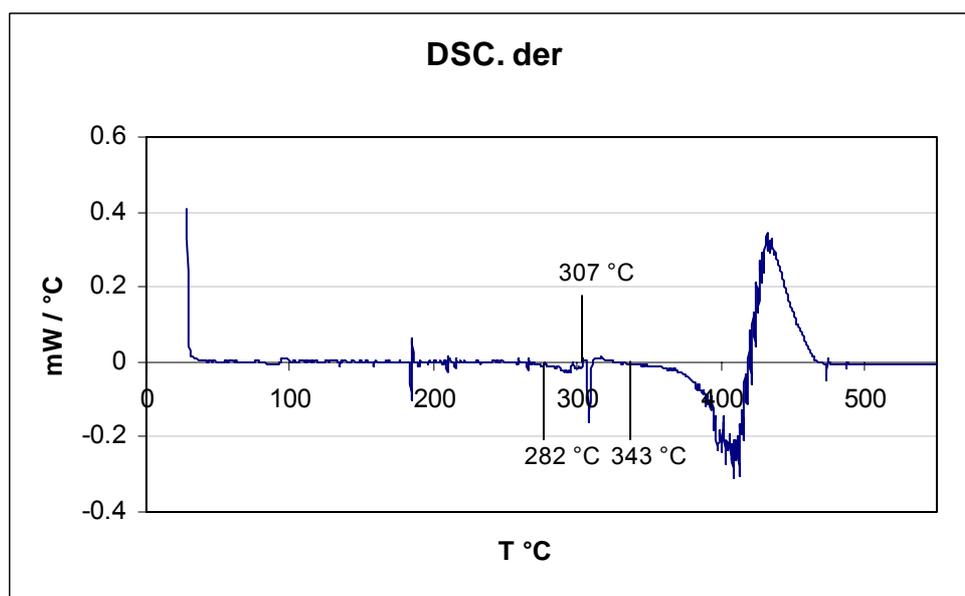


Fig. 19.

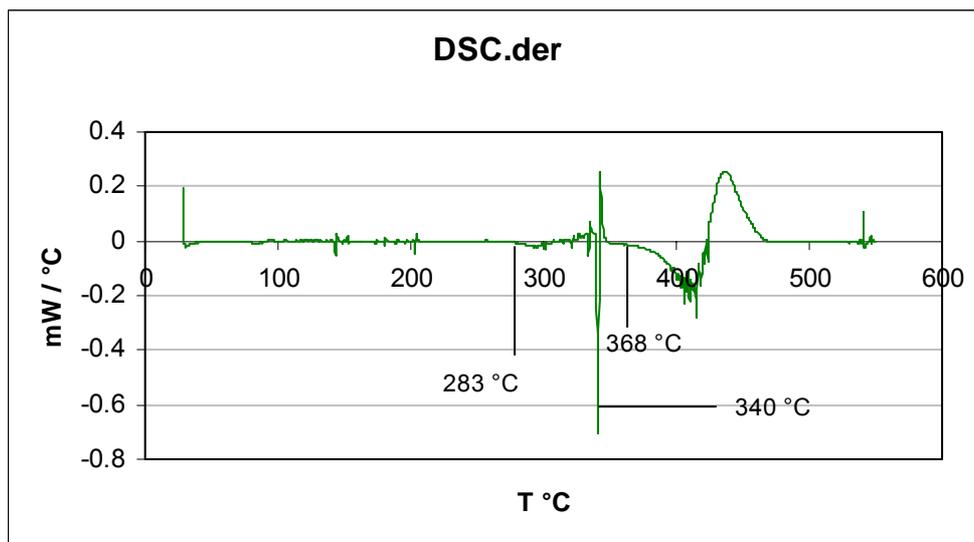
Experimento HMBC del compuesto 3.



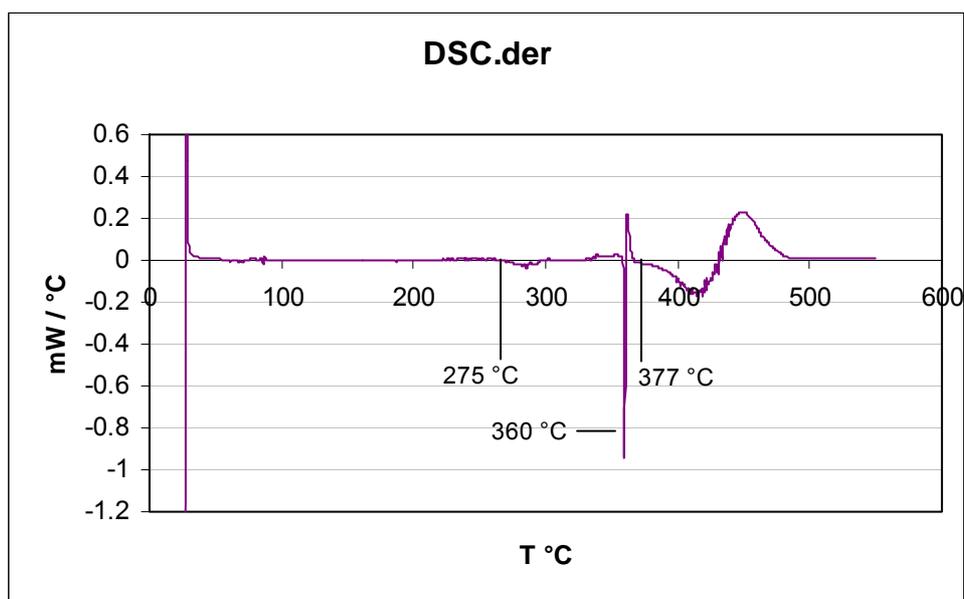
**Gráfica 2b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 4.



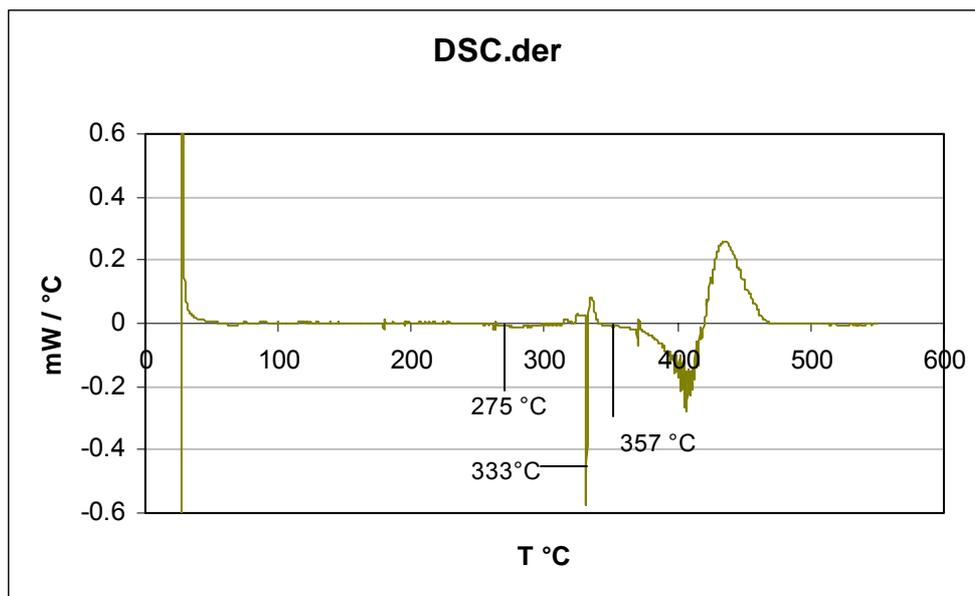
**Gráfica 4b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 5.



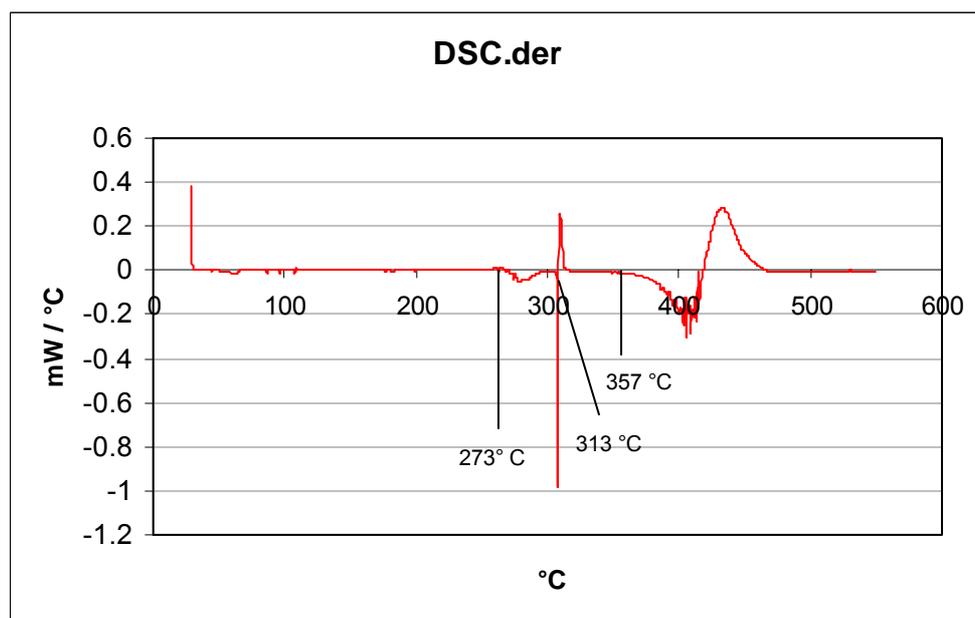
**Gráfica 6b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 6.



**Gráfica 8b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 7.



**Gráfica 10b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 8.



**Gráfica 12b.** Curva DSC (( $\Delta$ Flujo de calor/ $\Delta$ T vs T) del polímero 9.