



BUAP

BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Licenciatura en Química



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

“Síntesis y caracterización del copolímero del
ácido 4-alilcarbonato benzoico con acetato de vinilo”

Que presenta el alumno:

Marco Antonio Contreras Martínez
(Matrícula 201550421)

Para obtener el título de:

Licenciado en Química

Directora de Tesis:
Dra. María del Carmen Gutiérrez Hernández

Codirectora de Tesis:
Dra. Delia López Velázquez

H. Puebla de Zaragoza Agosto del 2024.

JURADO ASIGNADO

Presidente:

Secretario:

Vocal:

INDICE

JURADO ASIGNADO	II
Vocal:.....	II
Objetivo	V
Resumen.....	V
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Conceptos básicos de polímeros	1
1.1.1. Estructura de polímeros.....	1
1.1.2. Propiedades de polímeros:	2
1.1.2. Métodos de síntesis:	3
1.2. Clasificación de polimerizaciones.....	5
1.3. Aplicaciones de polímeros	5
1.3.1 Poliacetato de vinilo (PVA).....	6
1.3.2 4ACPZ.....	7
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
2.1 Purificación de reactivos.....	8
2.2. Síntesis de reactivos	8
2.3. Parte experimental.....	9
2.4. Parte de análisis	11
2.5 Síntesis de polímeros.....	13
2.5.1 Síntesis del homopolímero	13
2.5.2. Parte experimental	13
2.3.3. Síntesis de copolímero.....	14
2.6 Técnicas de análisis.	15
2.6.1 Espectroscopia IR.....	15
2.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	15
CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	16
3.1. Análisis de Espectroscopia Infrarroja (IR)	16
3.2. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	20
3.3 Solubilidad	25
3.4 Punto de fusión	25
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	26
ANEXOS	27
A. Purificación del dioxano	27
B. Espectroscopia IR	28

C. Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	29
D. Punto de fusión.....	30
E. Solubilidad.....	31
F. Cromatografía en placa fina.....	32
G: Método de purificación mediante columna cromatográfica con sílice	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34

Objetivo

Realizar la síntesis y caracterización detallada de un copolímero obtenido a partir del ácido 4-alilcarbonato benzoico y acetato de vinilo, evaluando sus propiedades fisicoquímicas a través de técnicas avanzadas como espectroscopía infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), con el fin de determinar la estructura molecular del copolímero y explorar su potencial para aplicaciones en la industria de polímeros.

Resumen

En este estudio se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de un copolímero formado a partir del ácido 4-alilcarbonato benzoico y el acetato de vinilo. Utilizando técnicas de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), se analizaron las señales de los grupos funcionales presentes en el copolímero para confirmar su estructura química. Además, se evaluó la solubilidad del copolímero en diversos disolventes orgánicos.

El análisis de los espectros de IR permitió identificar las bandas características de los grupos funcionales aromáticos, carbonílicos y carboxílicos del ácido 4-alilcarbonato benzoico, confirmando así la correcta síntesis del monómero. Por otro lado, los espectros de RMN mostraron señales coherentes con la estructura esperada del copolímero, indicando una copolimerización exitosa con el acetato de vinilo.

En cuanto a la solubilidad, el copolímero mostró buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, lo cual puede facilitar su procesamiento y su posible aplicación en diversas industrias, tales como la de empaques, revestimientos y materiales avanzados.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Conceptos básicos de polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de unidades estructurales llamadas monómeros a través de enlaces covalentes. Estas cadenas largas y flexibles exhiben una amplia variedad de propiedades, lo que las hace útiles en numerosas aplicaciones industriales, desde plásticos y fibras textiles hasta materiales biomédicos y electrónicos. [1]

Una unidad estructural en los polímeros se refiere a la unidad básica que se repite a lo largo de toda la cadena del polímero. Es esencialmente el "bloque de construcción" que se repite para formar la estructura molecular del polímero. Estas unidades pueden ser simples o complejas, dependiendo del tipo de polímero y cómo se forma. [2]

1.1.1. Estructura de polímeros

La estructura de los polímeros puede ser lineal, ramificada y reticulada o entrecruzada. Los polímeros lineales están compuestos por cadenas rectas de monómeros, mientras que los polímeros ramificados contienen cadenas laterales que se desprenden de la cadena principal. Los polímeros reticulados o entrecruzados

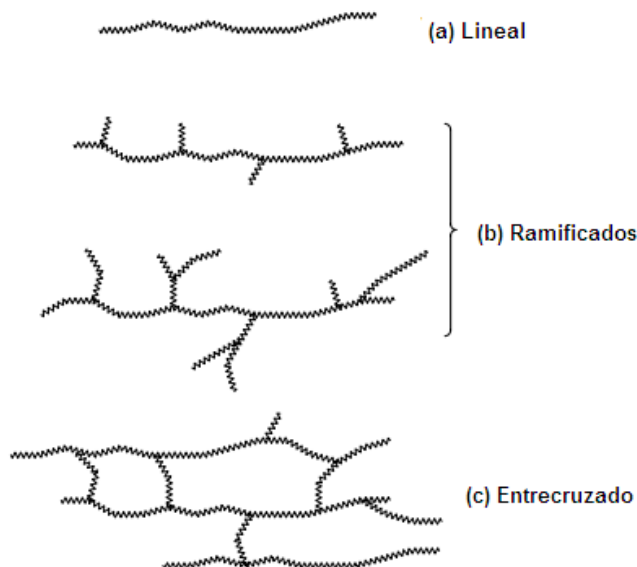


Figura 1. Estructuras de polímeros lineal, ramificado y entrecruzado.

tienen enlaces cruzados entre las cadenas, lo que les confiere una mayor rigidez y resistencia (Figura 1). [1]

1.1.2. Propiedades de polímeros:

Las propiedades de los polímeros dependen de factores como su estructura molecular, su peso molecular, su grado de cristalinidad y la presencia de grupos funcionales. Algunas propiedades importantes incluyen la elasticidad, la resistencia mecánica, la resistencia al calor, la resistencia química y la transparencia [2].

- **Estructura molecular:**

Un polímero se refiere a la disposición y conexión de sus unidades repetitivas, lo que influye en sus propiedades físicas. Esta estructura puede ser lineal, ramificada, entrecruzada o en forma de red (*Figura 1*). Los polímeros con estructura lineal suelen ser más flexibles y tienen una mayor facilidad para formar cristales. En cambio, los polímeros ramificados presentan propiedades intermedias entre los lineales y los entrecruzados. Por su parte, los polímeros entrecruzados o con estructura de red destacan por sus propiedades mecánicas superiores, como una mayor rigidez y resistencia. [3].

- **Peso molecular:**

El peso molecular promedio de un polímero tiene un impacto significativo en muchas de sus propiedades. Los polímeros con pesos moleculares más elevados suelen presentar viscosidades y puntos de fusión más altos, además de influir en la resistencia mecánica del material y su facilidad de procesamiento. En contraste, los polímeros con pesos moleculares más bajos tienden a ser más elásticos y más fáciles de procesar, lo que les confiere características específicas en determinadas aplicaciones. [4]

- **Grado de cristalinidad:**

La cristalinidad de un polímero se refiere al grado de orden en la disposición de sus moléculas. Los polímeros cristalinos presentan una estructura ordenada, en la que las cadenas poliméricas están dispuestas de manera regular, lo que les confiere mayor

rigidez, resistencia mecánica y puntos de fusión más elevados. En contraste, los polímeros amorfos tienen una disposición molecular más desordenada, con cadenas entrelazadas de forma menos regular, lo que les otorga mayor flexibilidad y propiedades de transparencia o elasticidad. [5]

- **Presencia de grupos funcionales:**

Los grupos funcionales en las moléculas de un polímero juegan un papel crucial en la determinación de sus propiedades químicas y físicas. Estos grupos pueden influir en características como la solubilidad, la reactividad química y la resistencia a factores ambientales. Por ejemplo, la presencia de grupos polares en un polímero puede hacerlo más propenso a interactuar con solventes polares y conferirle propiedades adhesivas específicas. [1].

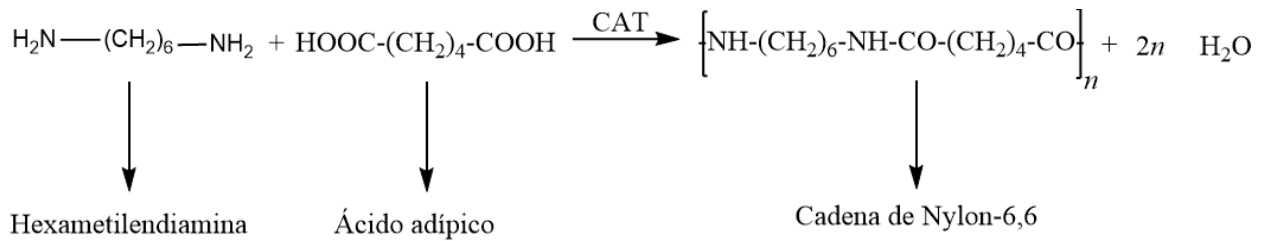
Cada uno de estos factores puede ser modificado y ajustado durante la síntesis y el procesamiento de polímeros para lograr propiedades deseadas en el material final [2].

1.1.2. Métodos de síntesis:

Los polímeros se pueden sintetizar mediante una variedad de métodos, incluyendo la polimerización por adición (polimerización en cadena y polimerización por apertura de anillo) y la polimerización por condensación [3].

Policondensación

En la síntesis por condensación, los monómeros se unen mediante la formación de enlaces covalentes, liberando una molécula pequeña, como agua u otro compuesto simple, como subproducto. Este proceso ocurre cuando dos monómeros con grupos funcionales reactivos se combinan, lo que permite la creación de un enlace covalente. La reacción de condensación implica, por lo general, la pérdida de moléculas pequeñas como agua, alcohol o ácido durante la formación del polímero. [4]

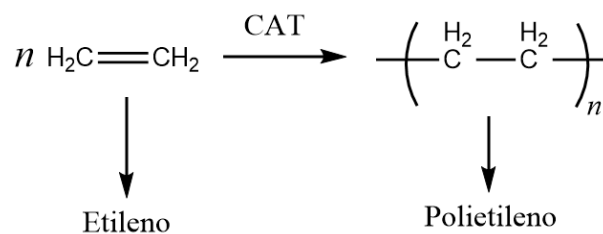


Esquema 1. Reacción de policondensación del Nylon-6,6.

Los polímeros sintetizados por condensación incluyen poliésteres, poliamidas (como el nailon), policarbonatos y muchos tipos de resinas y elastómeros. [5]

Poliadición:

En la síntesis por adición, los monómeros se unen sin la liberación de moléculas pequeñas como subproductos. Los polímeros se forman mediante la adición continua de monómeros a una cadena en crecimiento, donde los enlaces covalentes se generan a través de reacciones de adición. En este proceso, los átomos o grupos de átomos de los monómeros se incorporan a la cadena polimérica sin producir subproductos, lo que permite un crecimiento eficiente de la cadena. [1]



Esquema 2. Reacción de poliadición del polietileno.

Ejemplos de polímeros sintetizados por adición incluyen polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo y poliestireno [2].

Síntesis de copolímero:

La síntesis de un copolímero implica la polimerización de dos o más tipos de monómeros para formar una cadena polimérica (Figura 2) con diferentes secuencias de estos monómeros [3].

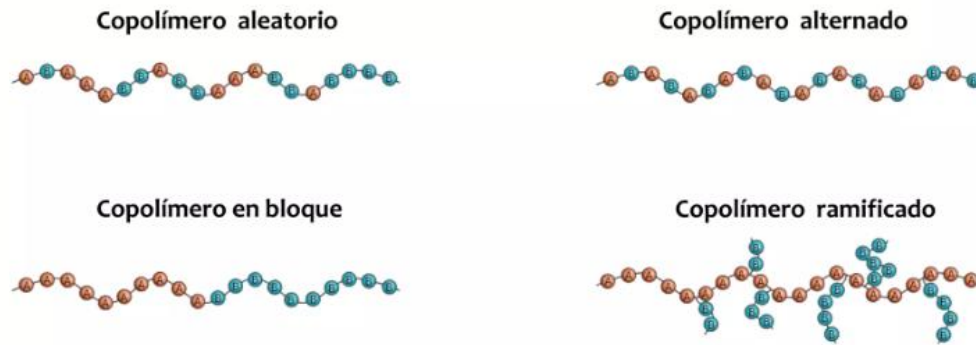


Figura 2. Tipos de copolímeros que se pueden sintetizar.

1.2. Clasificación de polimerizaciones

Los polímeros se clasifican según su origen (natural o sintético), su comportamiento térmico (termoplástico o termoestable) y su estructura química (polímeros de cadena lineal, polímeros de cadena ramificada, polímeros de red tridimensional y copolímeros) [4].

La clasificación de las polimerizaciones es un proceso esencial para entender la diversidad y las aplicaciones de los polímeros, que son macromoléculas formadas por la unión de monómeros. Estas clasificaciones se basan en varios criterios, incluyendo el mecanismo de reacción, la fuente de iniciación, la estructura de la cadena polimérica resultante y las condiciones de reacción [5].

1.3. Aplicaciones de polímeros

Los polímeros tienen una amplia gama de aplicaciones que abarcan múltiples industrias. En la industria del empaque, se utilizan para fabricar bolsas, botellas y contenedores debido a su ligereza y durabilidad [1]. En el sector textil, se emplean en la producción de fibras sintéticas como el nylon y el poliéster [2]. En el campo de la medicina, los polímeros se utilizan para fabricar dispositivos médicos, prótesis e implantes debido a su biocompatibilidad [3].

Además, en la industria automotriz, se emplean en la fabricación de piezas y componentes ligeros y resistentes al desgaste [4].

1.3.1 Poliacetato de vinilo (PVA)

El PVA es un polímero que se sintetiza por el método de poliadicción y se utiliza en una variedad de aplicaciones debido a sus propiedades únicas. Algunos ejemplos de sus aplicaciones del poliacetato de vinilo son:

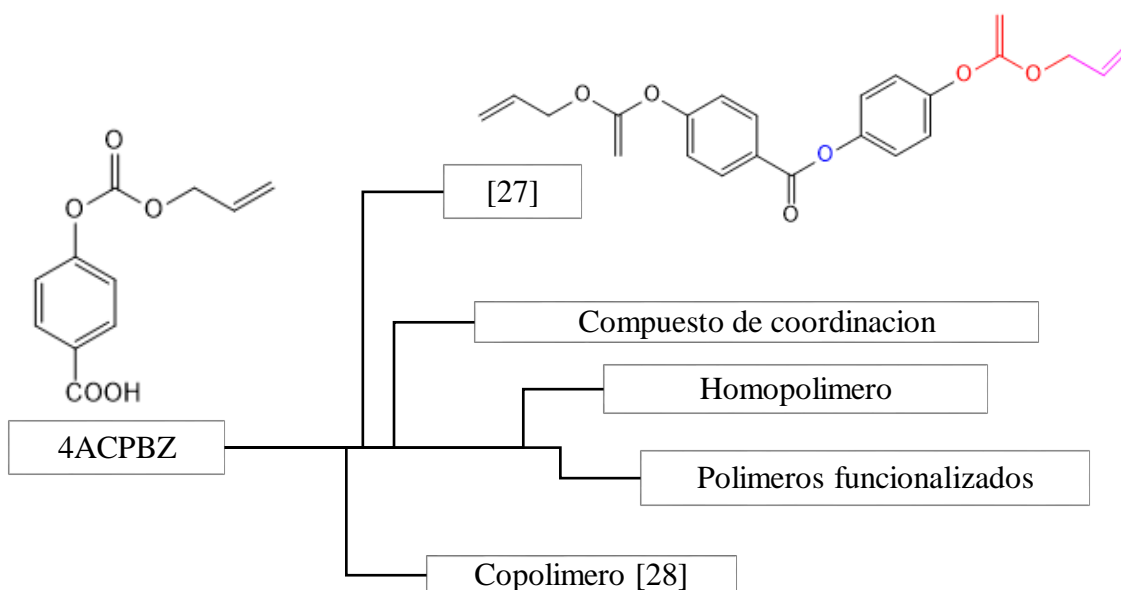
- **Adhesivos:** El PVA se utiliza ampliamente en la fabricación de adhesivos, tanto en forma de dispersiones acuosas como en forma de adhesivos termofusibles. Estos adhesivos son populares debido a su buena resistencia a la tracción, adhesión a una variedad de superficies y baja toxicidad.
- **Recubrimientos:** El PVA se utiliza en la formulación de recubrimientos para papel, tela, madera y otros sustratos. Estos recubrimientos proporcionan resistencia al agua, adhesión y brillo a las superficies tratadas.
- **Películas y membranas:** Debido a su capacidad para formar películas delgadas y transparentes, el PVA se utiliza en la fabricación de películas y membranas para aplicaciones como envases de alimentos, películas de liberación controlada en la industria farmacéutica y membranas para dispositivos de separación y filtración.
- **Textiles:** En la industria textil, el PVA se utiliza como agente de acabado para mejorar la resistencia al desgarro, la resistencia al encogimiento y la estabilidad dimensional de los tejidos.
- **Construcción:** El PVA se utiliza en la industria de la construcción en productos como morteros y pastas para juntas, donde actúa como aglutinante y mejora la trabajabilidad y la adhesión de los materiales.
- **Impresión 3D:** El PVA se utiliza como material de soporte soluble en agua en la impresión 3D de piezas complejas. Se utiliza en combinación con otros filamentos, como el PLA (ácido poliláctico), y se disuelve fácilmente en agua, dejando impresiones limpias y precisas.

Estos son solo algunos ejemplos de las diversas aplicaciones del poliacetato de vinilo en diferentes industrias. Su versatilidad y propiedades únicas lo convierten en un material importante en la fabricación y en una amplia gama de productos finales.

Es por eso que se busca sintetizar su copolímero para aprovechar su versatilidad en búsqueda de nuevas aplicaciones.

1.3.2 Acido 4-Alilcarbonatobenzoico

El **4ACPZ**, denominado también 4-álilcarbonatobenzoico no es un reactivo comercial, ha sido preparado en el laboratorio de polímeros de la facultad de ciencias químicas de la BUAP [21, 28] se planea sintetizar el **ACBPZ** ya que es un compuesto polifuncional del cual se han derivado monómeros y polímeros (Esquema 3)



Esquema 3. El monómero 4ACPZ y sus diferentes potenciales aplicaciones.

Cabe señalar que el 4ACPZ se obtiene de la reacción del cloroformiato de alilo con el ácido p-hidroxibenzoico en donde se forman 2 subproductos que han sido caracterizados por FT-IR y RMN en el laboratorio de Fisicoquímica de polímeros de la facultad de ciencias químicas de la BUAP, la publicación de estos resultados está en proceso.

CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Purificación de reactivos

Dioxano (C₄H₈O₂): se realizó una destilación con benzofenona (C₁₃H₁₀O) y sodio metálico (Na⁰) para asegurarse que el dioxano al utilizar estaba libre de agua y no hubiera reacciones secundarias (ver apéndice A).

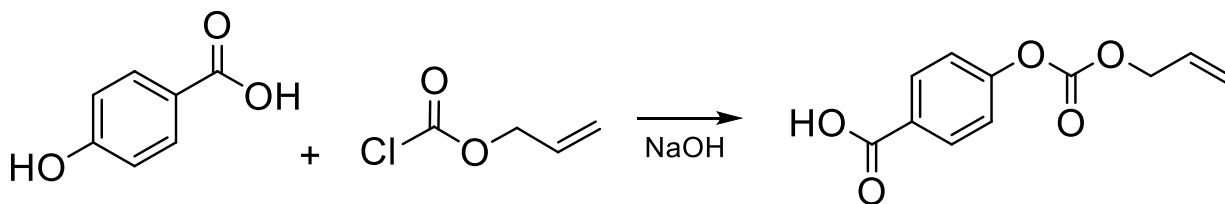
También se realizó el método de purificación de destilación para los siguientes disolventes: hexano, acetona, acetato de etilo, diclometano, etanol.

El resto de los reactivos se utilizaron sin purificar.

2.2. Síntesis de reactivos

Reactivos

La síntesis del monómero *ácido 4-alilcarbonatobenzoico* (4-AcBz) como se observa en el esquema 4.



Esquema 4. Reacción de síntesis del monómero 4-AcBz.

En la tabla 1 se observa las cantidades utilizadas para la síntesis del 4-AcBz. [21]

Tabla 1. Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis del monómero 4-AcBz.

Reactivos	MM (g/mol)	Equivalencia	Masa (g)	No. De Mol	Densidad (δ , g/mL)	Volumen (mL)
<i>p</i> -hidroxibenzoico(s)	138.2	1	3.0189	0.0218	-	-
Cloroformiato de alilo (CFA) (l)	120.53	1.5	3.9413	0.0327	1.134	3.47
Hidróxido de sodio (NaOH) (s)	40	1.93	1.68	0.0420	-	-

Nota: MM: Masa Molecular, s: solido, l: Liquido

2.3. Parte experimental

La síntesis del monómero ácido 4-alilcarbonatobenzoico se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 250 mL, equipado con una barra de agitación magnética. Se utilizó un sistema de purga con nitrógeno para mantener una atmósfera inerte y una trampa de sosa conectada a una bomba de vacío, lo que permitió eliminar el exceso de oxígeno, ya que este podría interferir con la reacción debido a la sensibilidad del cloroformiato de alilo (CFA) a la oxidación. El sistema fue purgado con flujo de nitrógeno durante 10 minutos antes de iniciar la reacción. Posteriormente, se agregaron 85 mL de agua destilada al matraz, asegurando que el sistema se desgasificara completamente.



Figura 3. Sistema de reacción del monómero 4-AcBz

Se adicionaron 10 g de ácido p-hidroxibenzoico (Ac. pHBz) a la mezcla, manteniéndose la agitación constante hasta que el sólido se disolvió por completo en el agua. Para neutralizar la solución y asegurar que todo el ácido estuviera en forma disuelta, se preparó previamente una solución de hidróxido de sodio (NaOH) disolviendo 4 g de NaOH en 10 mL de agua destilada, la cual se añadió lentamente a la mezcla. El sistema de reacción fue colocado dentro de un baño de hielo para controlar la temperatura, debido a que la reacción entre el Ac. pHBz y el CFA es altamente exotérmica.

Una vez que la mezcla se encontraba a baja temperatura, se añadieron 22 mL de cloroformiato de alilo (CFA) mediante un goteo lento durante un periodo de 15 minutos, manteniendo una agitación constante. Este control permitió una adición paulatina del reactivo, evitando reacciones violentas y favoreciendo la formación del producto deseado. La reacción continuó bajo agitación durante 4 horas más, durante las cuales se observó la formación de un sistema bifásico (líquido-sólido). El progreso de la reacción se monitoreó cada hora mediante cromatografía en capa fina (TLC), utilizando una mezcla de hexano de etilo (6:4) como sistema disolvente. Las muestras se visualizaron bajo luz ultravioleta para confirmar la aparición del producto y seguir la evolución de la reacción.

Tras las 4 horas de reacción, se procedió a la finalización agregando agua destilada al matraz para detener el proceso. La mezcla resultante se filtró por gravedad para separar el sólido formado, que correspondía al monómero deseado. Este sólido fue lavado con agua destilada para eliminar impurezas y luego secado en una estufa a 60°C durante 24 horas para remover cualquier traza de solvente o humedad. Al final del proceso, se obtuvo un polvo blanco que fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas y almacenado para su posterior polimerización.

2.4. Parte de análisis

Debido al exceso de cloroformiato de alilo (CFA) utilizado en la reacción, una vez extraído el monómero del sistema de reacción, se procedió a realizar una serie de lavados para eliminar los restos de reactivos no deseados. Durante este proceso, se observaron la formación de monocristales, los cuales fueron filtrados, secados y caracterizados.

Tabla 2. Sistemas de disolvente utilizado para la purificación de la columna cromatográfica.

Sistema	Disolventes	Relación	¿Funcionó?
1	hexano: acetato de etilo	6:4	Si
2	hexano: acetato de etilo	7:3	No
3	hexano: acetato de etilo	1:1	Si

El monómero obtenido se purificó mediante cromatografía en columna. Para optimizar la separación del producto de interés, se probaron diferentes sistemas de disolventes, cuyos resultados se recogen en la Tabla 2. Los sistemas evaluados incluían mezclas de hexano y acetato de etilo en distintas proporciones. Los sistemas 1 y 3 resultaron ser efectivos, aunque se determinó que el sistema 3 era el óptimo para la purificación. Durante la purificación en la columna (ver apéndice), se observó que la síntesis había generado dos productos, como se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Sistema de purificación de columna cromatografica para el monómero 4-AcBz

La Figura 5 ilustra los resultados obtenidos a partir del análisis cromatográfico en placa fina se observa que en las placas 3 y 4 obtenemos el producto .en las placas 3 y 4 obtenemos el producto 100% puro, y en la placa se observa una línea oscura en la parte superior, que se sospecha que es producto Ac4-AOCOBA (figura 5B) . La Figura 5A corresponde al ácido p-hidroxibenzoico, mientras que la Figura 5B muestra el compuesto Ac4-AOCOBA, el cual contiene grupos funcionales alilo, carbonato y anhídrido. Este segundo subproducto había sido aislado previamente en otros trabajos, lo que facilitó su identificación.

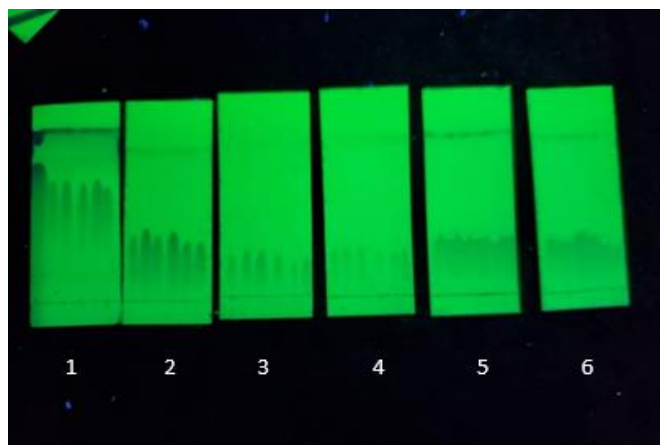
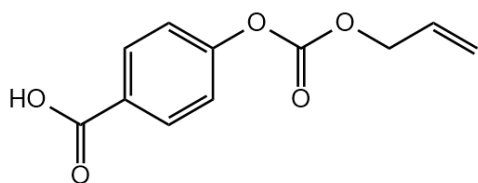
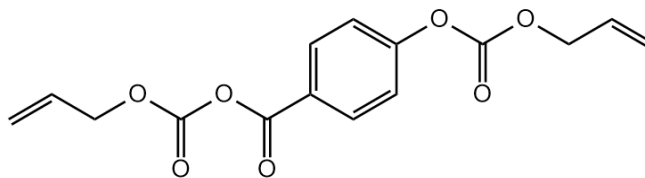


Figura 5. Placas cromatográficas de la purificación de la síntesis del monómero 4-AcBz.



5A. Ácido *p*-hidroxibenzoico



5B. Ac4-AOCOBA

anhidrido (alilcarbonato-4-((aliloxi)carbonil)oxi)benzoico.

Finalmente, para completar la purificación del monómero, se realizó una precipitación en hexano. El monómero se añadió gota a gota a hexano frío, lo que promovió su precipitación. Una vez completada la adición, se evaporó el disolvente residual y el producto fue sometido a un secado final en la estufa, obteniéndose así el monómero puro listo para su caracterización final

2.5 Síntesis de polímeros

2.5.1 Síntesis del homopolímero

En la siguiente tabla se observa las cantidades utilizadas para la síntesis de los homopolímeros.

Tabla 3. Cantidades de reactivos utilizados para la polimerización

Polímero	Acetato de vinilo (mL)	1,1-Di(<i>tert</i> -butilperoxi)ciclohexano (T-22) (mL)	Dioxano (mL)
PM-2	1	0.07670	1
PM-3	1	0.07670	-

2.5.2. Parte experimental

Todas las polimerizaciones que se llevaron a cabo el montaje del equipo, donde se coloca una manta y se recubre con sal de mesa para mantener la temperatura constante (figura 6).



Figura 6. Equipo de montaje para la polimerización del monómero 4-AcBz

Se colocaron para el polímero PM-2 las cantidades vistas en la tabla 3. Una vez que se colocaron las sustancias se instaló en el sistema de la figura 6 con una temperatura constante de 120 °C por un tiempo de 22 h.

Posteriormente pasando las 22 h se observó un cambio de color en el sistema de reacción pasando de un líquido incoloro a un amarillo tenue, al intentar disolverlo en hexano se observó que el sistema cambio su viscosidad y se agregó dicloroetano para disolverlo y precipitarlo en hexano, se filtró y se dejó secando en la mufla para sus futuras caracterizaciones.

Para el polímero PM-3 se observó al igual que el polímero PM-2 que el líquido es incoloro, pasando el tiempo de reacción que fue de 23 h se observa que se formó una masa rígida y al tomar muestras para ver su solubilidad se observa que solo se hace blanda con el diclorometano y no se ve ningún cambio en su estado físico.

2.3.3. Síntesis de copolímero

Se montó el sistema de reacción de la Figura 6, se reguló la temperatura a 120 °C una vez teniendo esto se pasó a un flujo de argón (Ar) por el sistema y se inició la reacción al mismo tiempo colocando las cantidades mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidades de reactivos utilizadas para la síntesis de homopolímeros.

Polímero	Monómero (gr)	Acetato de vinilo (mL)	1,1-Di(<i>tert</i>-butilperoxi)ciclohexano (T-22) (mL)	Dioxano (mL)
PM-3	0.3011	0.125	0.02575	1
PM-4	0.3026	0.125	0.02575	1

Para el polímero PM-3 su tiempo de reacción fue de 4 h y se precipito la reacción en hexano, se hacen tres lavados con hexano y se filtró, una vez hecho esto se secó en la mufla para su futura caracterización.

Para el PM-4 se realizó el mismo proceso solo que se cambió el tiempo de reacción a 11 horas.

2.6 Técnicas de análisis.

2.6.1 Espectroscopia IR

Los espectros de infrarrojo del monómero y polímero fueron registrados en el intervalo de 600 – 4000 cm^{-1} . Se utilizo un espectrofotómetro infrarrojo NICOLET 6700 FT-IR, Thermo scientific ATR (ICUAP). Todas las muestras se analizaron en estado sólido a temperatura ambiente.

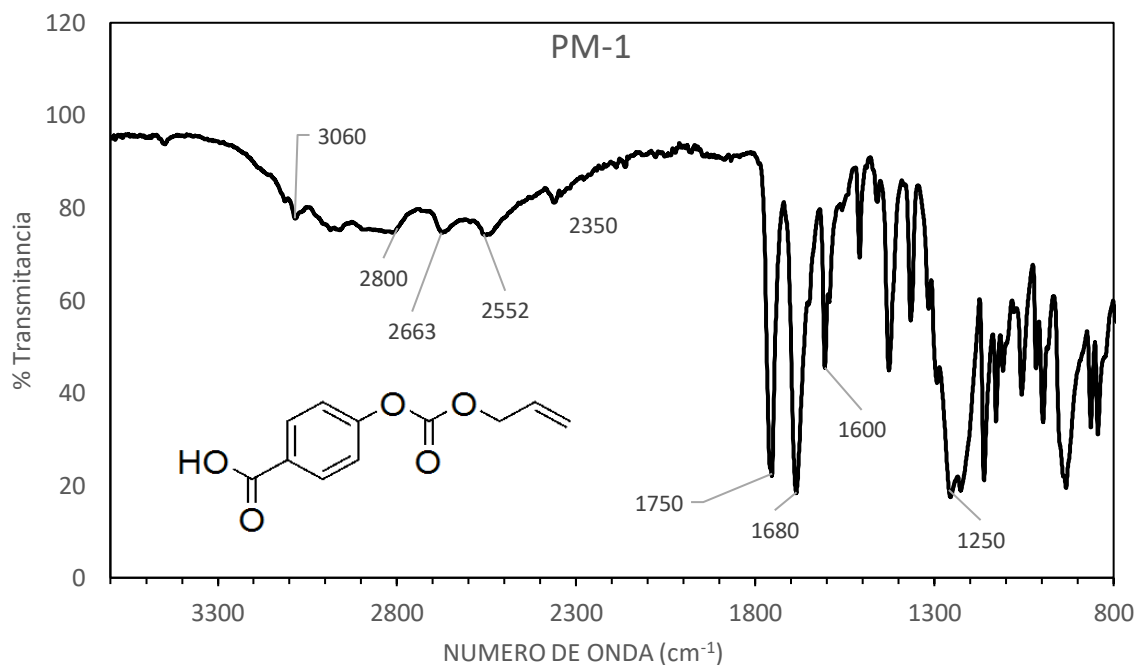
2.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros fueron registrados en un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker 500 MHz (ICUAP) a temperatura ambiente. Los compuestos fueron analizados en soluciones de dimetilsulfoxido deuterado (DMSO- d_6) o cloroformo deuterado (CDCl_3), conteniendo tretametilsilano (TMS) como estándar interno a una concentración de 0.020 g de muestra de los compuestos.

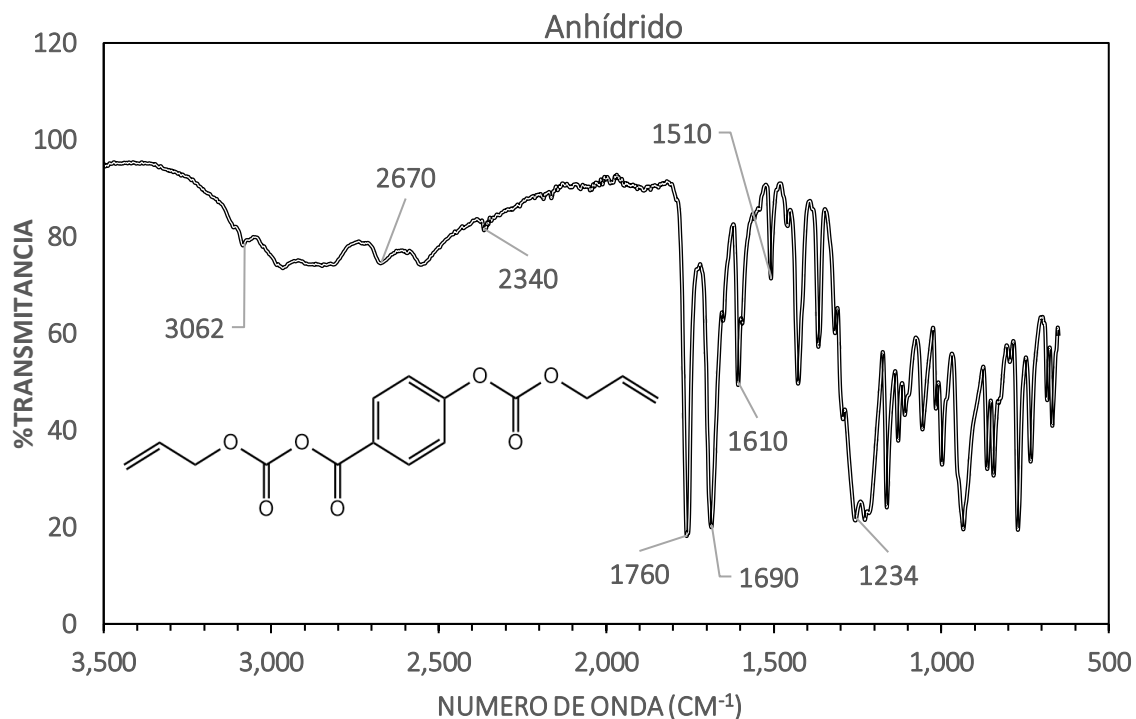
CAPÍTULO 3: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Análisis de Espectroscopia Infrarroja (IR)

El espectro IR del ácido 4-alilcarbonatobenzoico (PM-1) mostró las señales correspondientes a los grupos funcionales esperados. La banda ubicada en 3060 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H del anillo aromático, lo que confirma la presencia del sistema aromático en la molécula. El grupo ácido carboxílico se detectó claramente mediante una banda entre 2800 y 2663 cm^{-1} , atribuida al estiramiento O-H del ácido. Además, el enlace C=C de los alquenos se evidenció con una señal característica en 2350 cm^{-1} , mientras que el grupo carbonilo del ácido carboxílico apareció a 1750 cm^{-1} , confirmando la presencia del carbonilo. Finalmente, el estiramiento C-O del ácido carboxílico se detectó en la región 1300 - 1000 cm^{-1} , lo que refuerza la estructura propuesta del monómero. (Esquema 5)



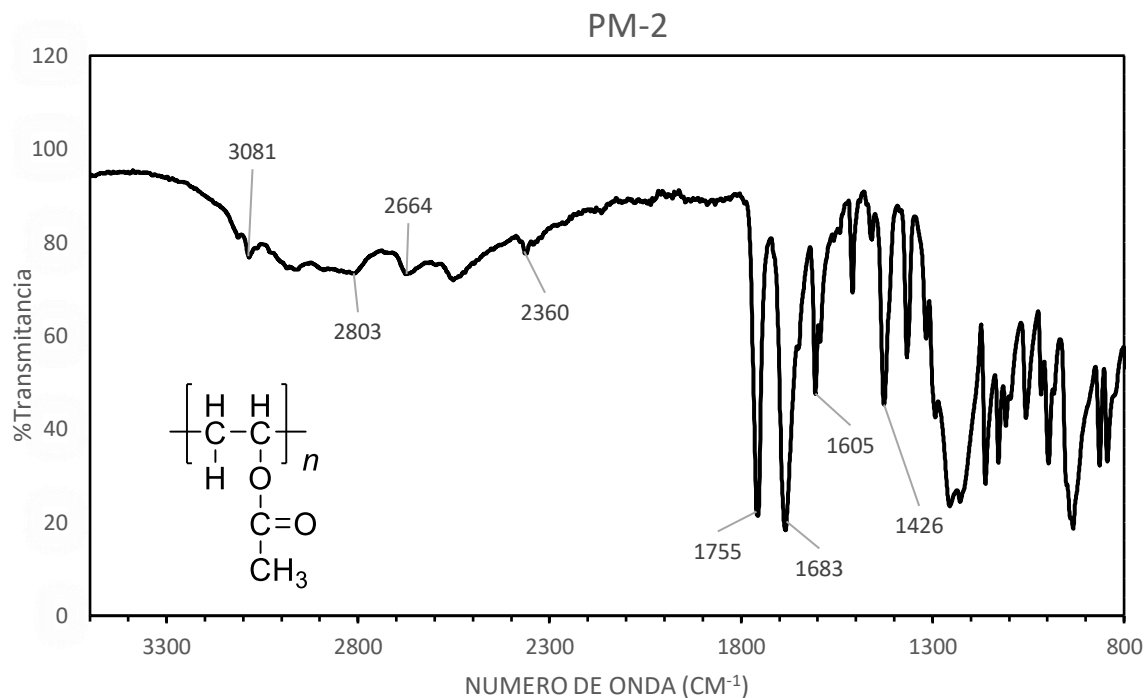
Esquema 5. Espectro IR de monómero 4-AcBz



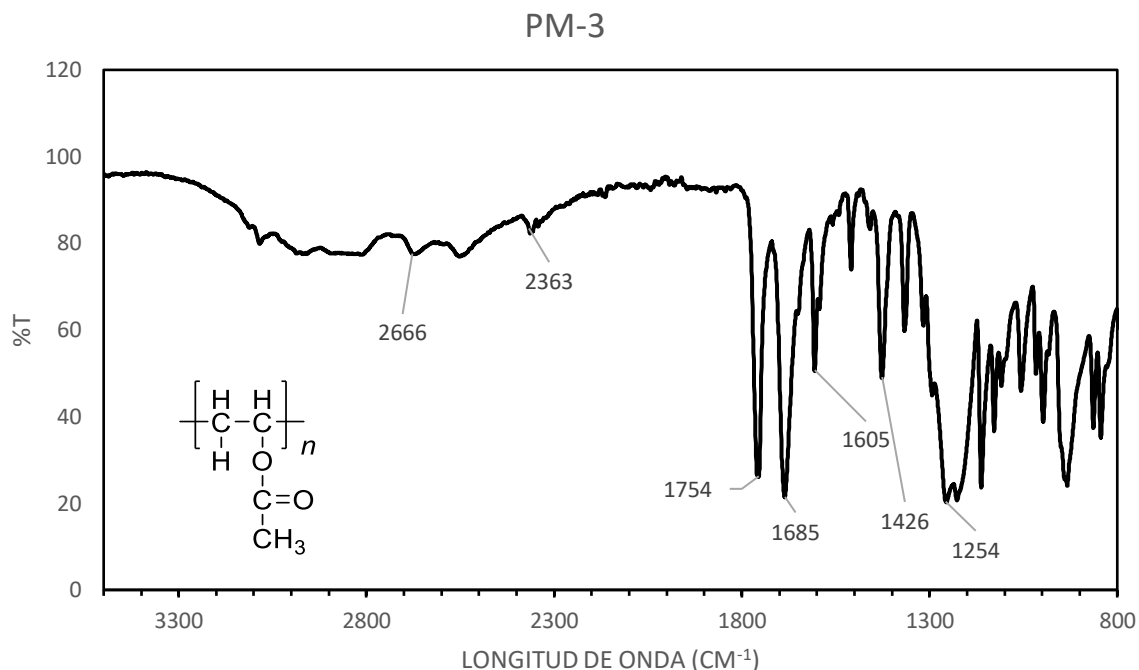
Esquema 6. Espectro IR de Anhídrido o 6b. Ac4-AOCBA

Como se puede observar el espectro del PM-1 y el anhídrido son muy similares la única diferencia es en la zona de la huella dactilar, debido a que sus estructuras son muy similares en cuanto a los grupos funcionales que poseen. (Esquema 6)

En el espectro IR del homopolímero de acetato de vinilo con dioxano (PM-2), se observó una banda a 3081 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático. Asimismo, el grupo OH del ácido carboxílico se detectó en la región 2803-2664 cm⁻¹, consistente con la presencia de este grupo funcional. La señal del enlace C=C de alquenos se registró a 2360 cm⁻¹, mientras que el carbonilo del ácido carboxílico se confirmó con una banda en 1755 cm⁻¹. Finalmente, el estiramiento C-O del ácido carboxílico se detectó en 1426 cm⁻¹, lo que valida la estructura esperada del polímero. (Esquema 7)

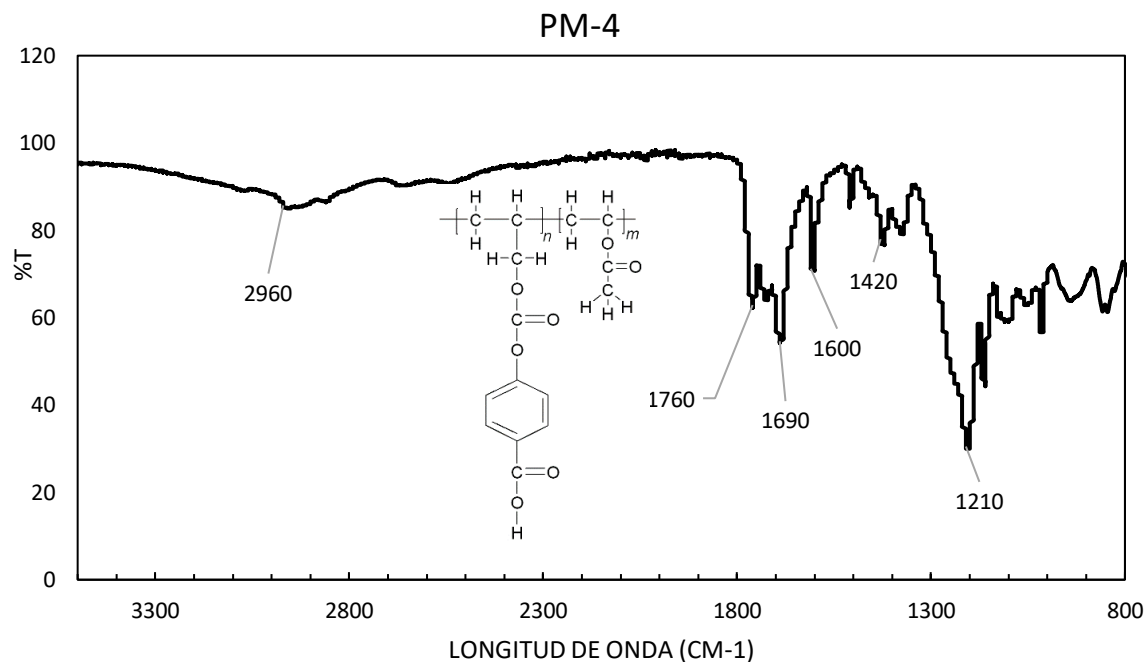


Para el espectro IR de PM-3, se observaron varias bandas clave en el espectro IR. La señal del estiramiento C-H del anillo aromático apareció a 2666 cm^{-1} , mientras que el estiramiento O-H del grupo ácido carboxílico se observó a 2363 cm^{-1} . El enlace C=C de los alquenos mostró una señal a 1754 cm^{-1} , confirmando la presencia de insaturaciones. Además, el grupo carbonilo del ácido carboxílico apareció a 1685 cm^{-1} , mientras que el estiramiento C-O del grupo anhídrido se detectó en 1254 cm^{-1} , lo que indica la posible formación de un polímero anhídrido en esta etapa de la reacción. (Esquema 8)



Esquema 8. Espectro IR de monómero con acetato de vinilo (PM-3)

El espectro IR de PM-4 mostró diferencias significativas respecto a PM-3, lo que sugiere un mayor tiempo de reacción. La banda a 2960 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H del anillo aromático, mientras que el estiramiento O-H del ácido carboxílico se observó a 1760 cm^{-1} . El enlace C=C de alquenos mostró una señal a 1690 cm^{-1} , y el carbonilo del ácido carboxílico apareció a 1600 cm^{-1} . Finalmente, el estiramiento C-O del ácido carboxílico se detectó en 1210 cm^{-1} , indicando la presencia de grupos funcionales importantes en la estructura final del polímero. (Esquema 9)



Esquema 9. Espectro IR del polímero propuesto (PM-4)

Como se puede observar los espectros de IR que se muestran tanto con el PM-3 y PM-4 varían mucho por los diferentes tiempos de reacción que se dejó cada uno. El espectro de PM-3 es idéntico al del monómero por lo que se concluye que el tiempo de reacción no fue el suficiente y se decide continuar con el análisis del PM-4 como se observará en los análisis de RMN.

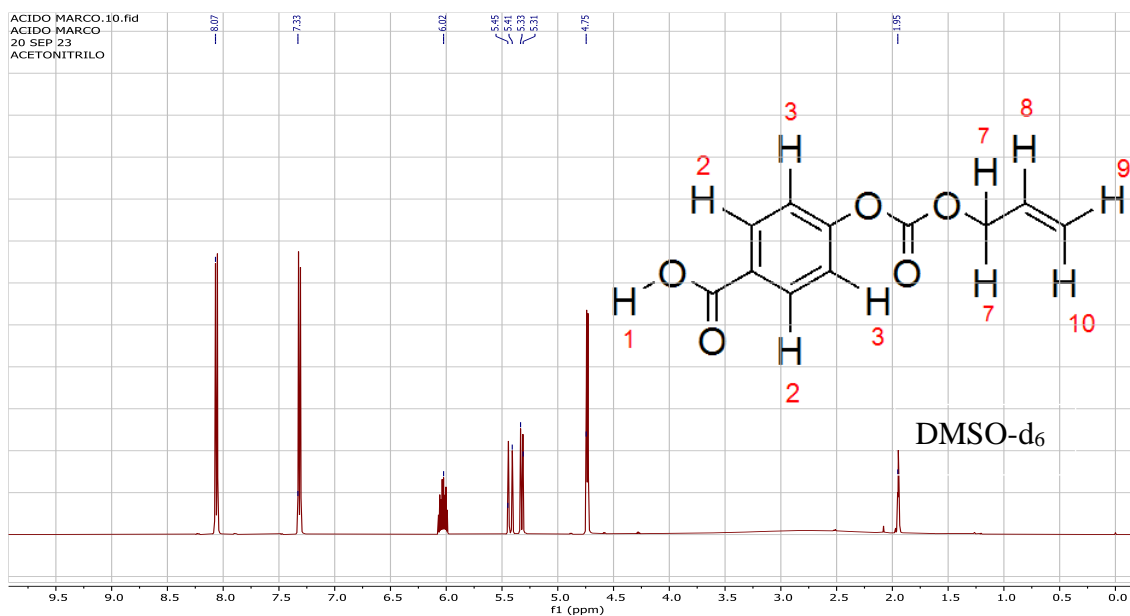
3.2. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

A continuación, se podrá analizar los resultados obtenidos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de las sustancias sintetizadas.

El análisis de RMN del monómero PM-1 permitió identificar con precisión los entornos de protones y carbonos en la molécula. En el espectro de protones (^1H), se detectaron los protones aromáticos H2 y H3, que integran para dos en una señal de doblete, confirmando su posición en el anillo aromático. Además, el protón H8 mostró una señal de quintuplete debido a su interacción con los protones H7, H9 y H10, lo que sugiere un acoplamiento complejo entre estos hidrógenos. Las señales de H9 y H10 integraron para uno, confirmando la interacción con sus hidrógenos vecinos, mientras que H7 presentó una señal de doblete,

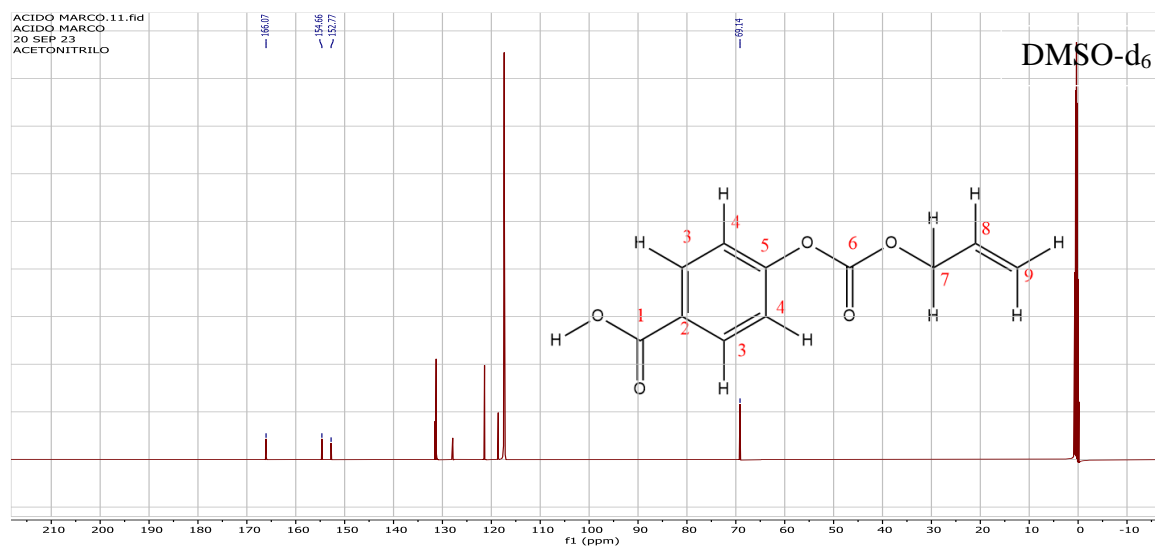
confirmando su interacción con H8 (Esquema 10). En el espectro de RMN de carbono (^{13}C), se observaron señales correspondientes a los carbonos del anillo bencénico (C2, C3, C4 y C5), así como señales para los carbonos alquenos (C7, C8, C9) y los carbonilos (C1 y C6), lo que valida la estructura propuesta para el monómero. (Esquema 11)

RMN ^1H del monómero PM-1



Esquema 10. RMN ^1H del monómero 4-AzBz

RMN ^{13}C del monómero PM-1

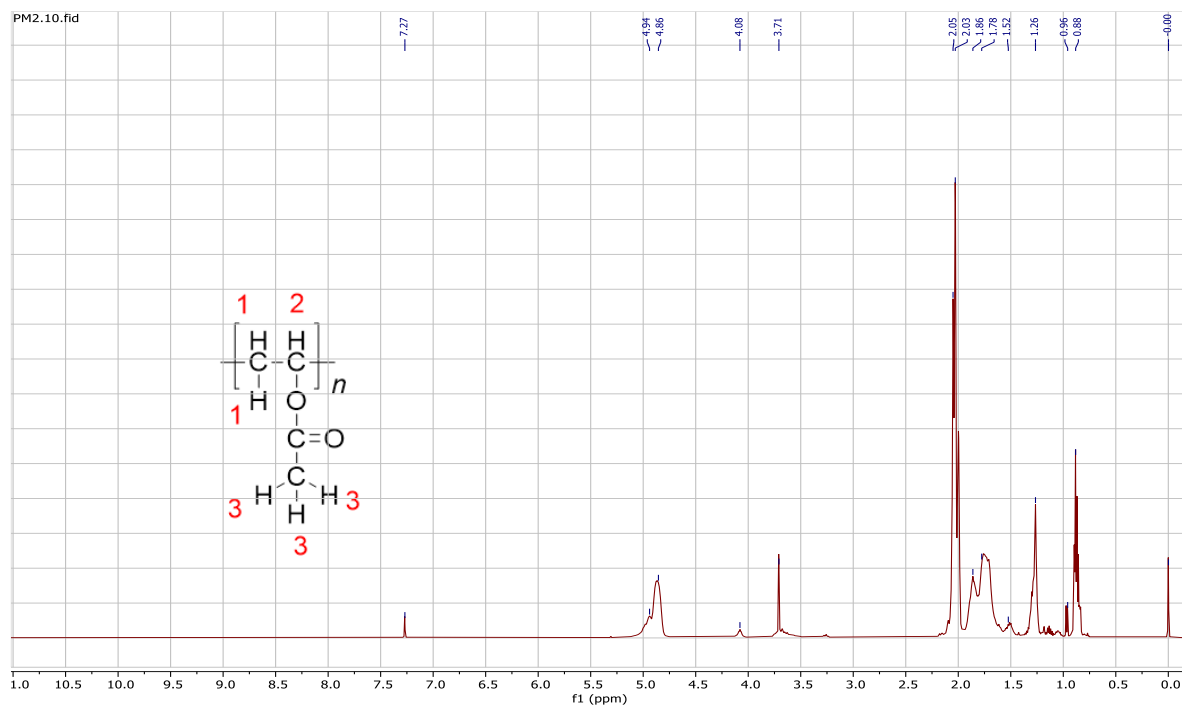


Esquema 11. Espectro ^{13}C del monómero 4-AzBz

RMN del monómero PM-2 (^1H y ^{13}C):

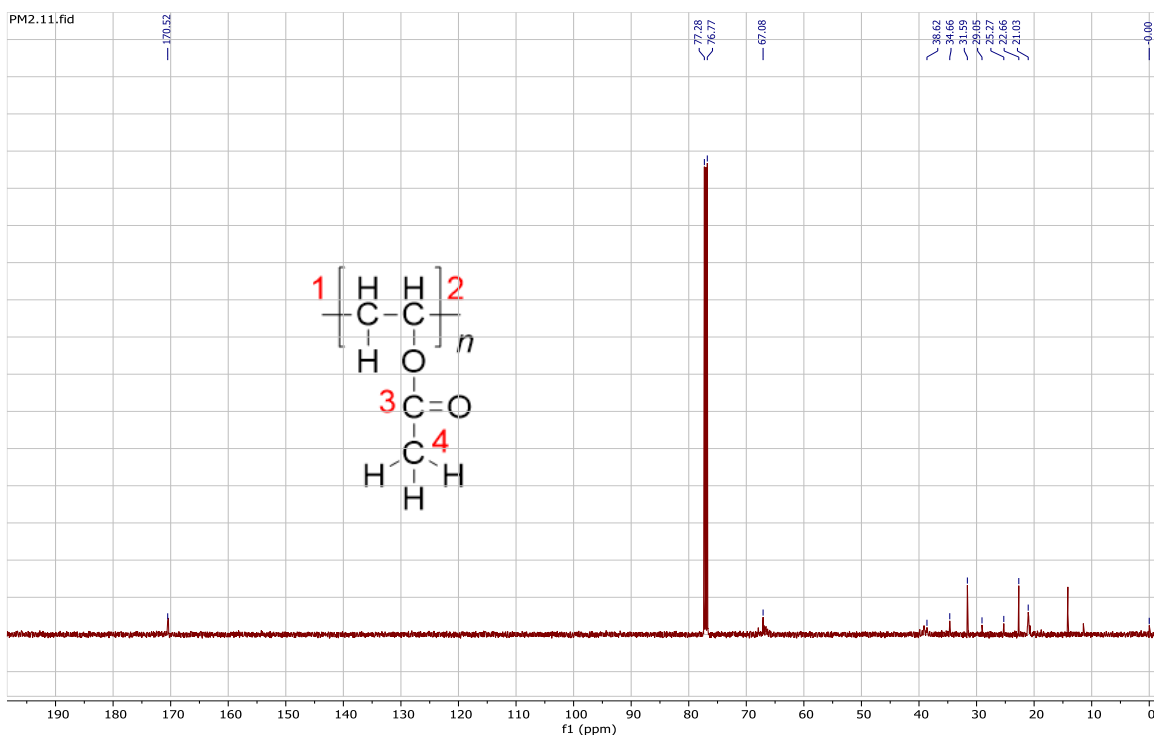
El espectro de RMN de protones (^1H) del monómero PM-2 mostró señales características de los protones H1, H2 y H3. H1 presentó un doblete, mientras que H2 y H3 se observaron como un triplete debido a las interacciones de acoplamiento entre ellos. Estas señales sugieren un entorno químico similar al de los éteres (esquema12). En el espectro de RMN de carbono (^{13}C), se identificaron señales correspondientes a los carbonos C1 y C2, mientras que el carbonilo en C3 presentó una señal clara. Además, los carbonos C4 y los carbonos adicionales en la cadena del polímero se confirmaron mediante sus señales específicas, lo que indica una estructura polimérica estable (esquema 13).

RMN ^1H del acetato de vinilo PM-2



Esquema 12. Espectro de RMN ^1H del acetato de vinilo.

RMN ^{13}C del acetato de vinilo PM-2

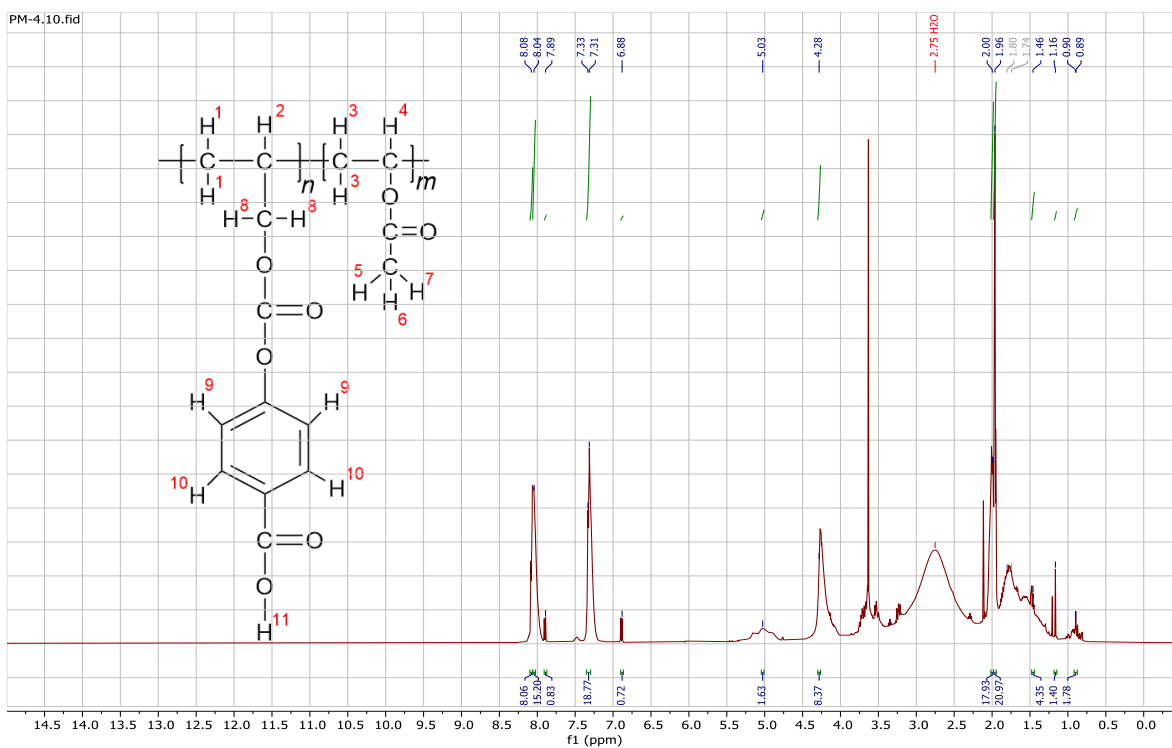


Esquema 13. Espectro RMN ^{13}C del acetato de vinilo.

RMN del polímero PM-4 (^1H y ^{13}C):

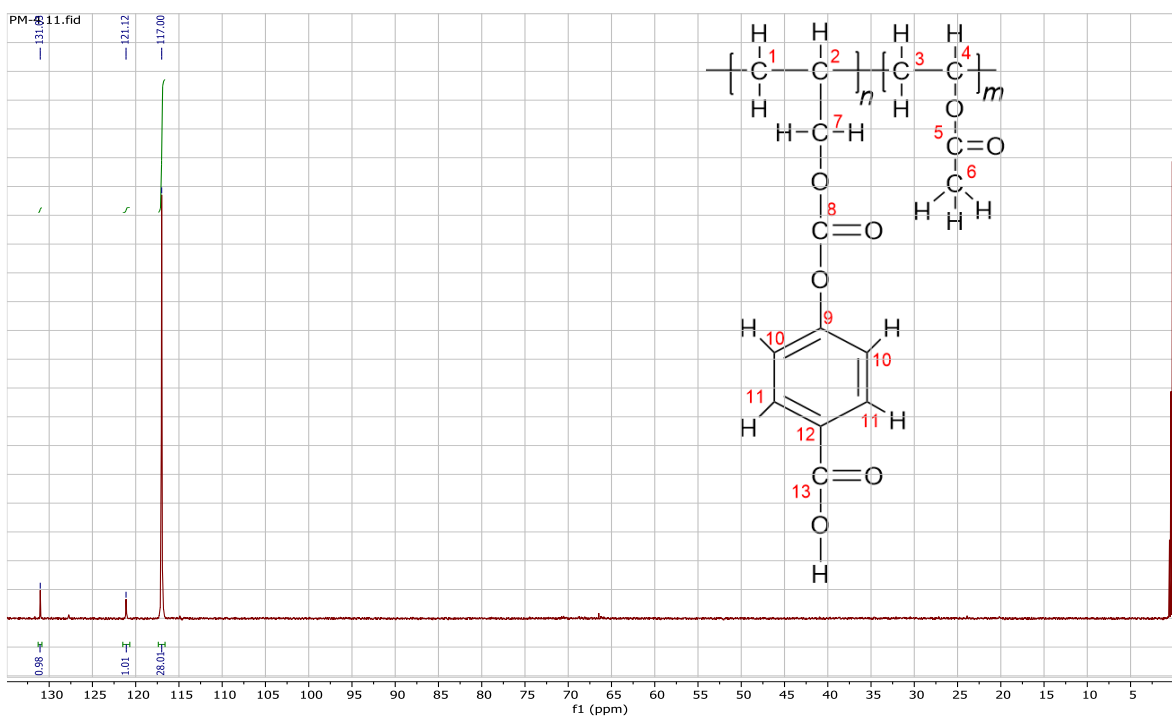
En el espectro de RMN de protones (^1H) del polímero PM-4, se identificaron señales correspondientes a los protones aromáticos H9 y H10, los cuales integraron de manera adecuada para confirmar la presencia de anillos aromáticos en la estructura. Asimismo, los protones H1, H2, H3 y H11 se detectaron en forma de dobletes y tripletes, lo que indica interacciones de acoplamiento entre estos hidrógenos. En el espectro de RMN de carbono (^{13}C), se identificaron señales de los carbonos aromáticos C9, C10, C11 y C12, mientras que los carbonos principales de la cadena polimérica (C1, C2, C3, C4, C6 y C7) se confirmaron a través de señales bien definidas, lo que demuestra la correcta estructura del polímero sintetizado.

RMN ¹H del polímero PM-4 con molécula propuesta



Esquema 14. Espectro RMN ¹H del polímero 4-AzBz

RMN ¹³C del polímero PM-4 con molécula propuesta



Esquema 15. Espectro RMN ¹³C del polímero 4-AzBz

3.3 Solubilidad

A continuación se observa una tabla 10 donde se indican los diferentes disolventes que se probaron y en cuales se disolvió tanto el monómero (4-AcBz) como el polímero.

Tabla 5. Solubilidad del monómero y polímero en diferentes disolventes.

	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	Acetona	EtOH	Hexano	DMSO	CHCl ₃	Éter etílico	THF
4-AcBz	X	✓	✓	X	✓	✓	✓	X	✓
Polímero	X	✓	✓	X	✓	✓	X	X	✓

Nota: X= insoluble, ✓= soluble

3.4 Punto de fusión

Para el punto de fusión se utilizó el aparato de medición de punto de fusión vista en el anexo D. donde los resultado obtenidos solo fueron dos que sería para nuestro monómero (4-AcBz) y el polímero.

Tabla 6. Temperatura de punto de fusión del monómero y polímero 4-AzBz.

compuesto	Toma 1	Toma 2	Toma 3	Toma 4	Promedio
4-AcBz	88 °C	92 °C	98 °C	97 °C	97 °C
polímero	98 °C	96 °C	98 °C	97 °C	98 °C

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

La síntesis del ácido 4-alilcarbonato benzoico fue realizada con éxito, como lo demuestran los espectros de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) que identificaron las bandas características de los grupos funcionales aromáticos, carbonílicos y carboxílicos. Estas observaciones confirman que el monómero se obtuvo en su forma pura y con la estructura química esperada, lo cual es fundamental para asegurar la calidad del polímero final.

El copolímero resultante del ácido 4-alilcarbonato benzoico y el acetato de vinilo fue caracterizado mediante IR y resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de IR mostraron la presencia de bandas correspondientes a las unidades estructurales de ambos monómeros, indicando una copolimerización eficiente. En los espectros de RMN, las señales observadas coincidieron con los valores teóricos asignados, confirmando la integración de los monómeros en la cadena polimérica. Estos resultados sugieren que la reacción de copolimerización fue exitosa y que el copolímero sintetizado posee la estructura química deseada.

Este estudio no solo demuestra la viabilidad de sintetizar y caracterizar el copolímero a partir del ácido 4-alilcarbonato benzoico y el acetato de vinilo, sino que también proporciona una base sólida para futuras investigaciones. Las técnicas de análisis utilizadas, como IR y RMN, han mostrado ser efectivas para la evaluación integral de las propiedades del copolímero. Futuras investigaciones podrían enfocarse en optimizar las condiciones de síntesis para mejorar aún más las propiedades del copolímero, así como explorar la incorporación de otros monómeros para expandir el rango de aplicaciones y mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del material.

ANEXOS

A. Purificación del dioxano

La destilación del dioxano con lavado de sodio metálico es un proceso químico utilizado para purificar dioxano eliminando impurezas como el agua y otros contaminantes.

Se montó el equipo que se utilizó que en este caso son el matraz de bola de tres bosas, su refrigerante, termómetro, y los matraces de recolección como se puede observar en la siguiente figura.



Figura 8. Equipo para purificación del dioxano

Una vez montado el equipo se agregó el dioxano impuro y el sodio al matraz de bola y se calentó para así destilar lo más que se pueda obteniendo así nuestro dioxano puro.

B. Espectroscopia IR

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica analítica poderosa utilizada en química, física y otras disciplinas científicas para identificar y analizar materiales en función de cómo interactúan con la radiación infrarroja.

La espectroscopia IR aprovecha el hecho de que las moléculas absorben energía en forma de vibraciones moleculares y rotacionales. Cuando un haz de luz infrarroja atraviesa una muestra, algunas longitudes de onda específicas son absorbidas por las moléculas presentes en la muestra, lo que genera un espectro característico [14,18].

- **Instrumentación:** Un espectrómetro de infrarrojo consta de una fuente de radiación infrarroja, un monocromador para seleccionar longitudes de onda específicas, una muestra donde se coloca la muestra a analizar, un detector para medir la cantidad de luz que pasa a través de la muestra, y un sistema de procesamiento de datos para generar el espectro. [14,18]
- **Interpretación del espectro:** El espectro IR muestra la cantidad de energía absorbida en función de la longitud de onda. Cada compuesto químico tiene un conjunto único de vibraciones moleculares y rotacionales, lo que resulta en un espectro IR distintivo. Las bandas de absorción en el espectro corresponden a las diferentes vibraciones de los enlaces químicos presentes en la muestra. [14,15].
- **Identificación de compuestos:** La espectroscopia IR se utiliza ampliamente en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Cada tipo de enlace químico (como C-H, O-H, C=O, etc.) produce un patrón de absorción característico en el espectro. Comparando el espectro obtenido con una base de datos de espectros conocidos, es posible identificar los compuestos presentes en la muestra.
- **Determinación de estructura y composición:** Además de la identificación de compuestos, la espectroscopia IR también se utiliza para determinar la estructura molecular y la composición de una muestra. Los cambios en las posiciones y intensidades de las bandas de absorción proporcionan información sobre la presencia de grupos funcionales específicos y la disposición de los átomos en la molécula.

C. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica de espectroscopia que se utiliza para estudiar la estructura y la composición molecular de sustancias químicas. Una explicación detallada:

- **Principio básico:** La RMN se basa en el comportamiento de núcleos atómicos que poseen un momento magnético intrínseco, como el hidrógeno (^1H), el carbono-13 (^{13}C), el fósforo-31 (^{31}P) y otros. Cuando estos núcleos se colocan en un campo magnético externo, se alinean en una dirección particular [13,16]. Aplicando un campo magnético adicional, como el generado por un pulso de radiofrecuencia, se puede hacer que los núcleos cambien de dirección y luego vuelvan a su estado inicial.
- **Resonancia magnética:** Cuando se aplica un pulso de radiofrecuencia de la frecuencia adecuada, los núcleos cambian su orientación magnética y, al detener el pulso, regresan a su estado original emitiendo energía en forma de señales de radio. Esta emisión de energía se detecta y se utiliza para construir un espectro que proporciona información sobre el entorno químico de los núcleos y su interacción con los átomos circundantes [13,16].
- **Espectro de RMN:** En un espectro de RMN, las señales de radio se representan en función de la frecuencia o del desplazamiento químico, que es una medida de la diferencia entre la frecuencia de resonancia de un núcleo y la de un estándar de referencia. Cada compuesto químico produce un conjunto único de señales de RMN, lo que permite su identificación y cuantificación.
- **Interpretación del espectro:** La posición, la intensidad y la forma de las señales de RMN proporcionan información sobre la estructura molecular y la conectividad de los átomos en la muestra. Los desplazamientos químicos indican la cercanía relativa de los núcleos a grupos químicos específicos, mientras que la multiplicidad de las señales revela la vecindad de otros núcleos que interactúan con el núcleo observado.

D. Punto de fusión

El punto de fusión es la temperatura a la cual una sustancia pasa del estado sólido al estado líquido. Este proceso ocurre cuando la energía térmica suministrada a la sustancia es suficiente para vencer las fuerzas de atracción entre las partículas en el sólido, permitiendo que estas se muevan con libertad relativa y adopten la disposición más aleatoria propia del estado líquido.

Algunos puntos clave sobre el punto de fusión:

- **Dependencia de la sustancia:** Cada sustancia tiene un punto de fusión específico que puede variar según factores como la presión y la pureza del compuesto [11,17].
- **Propiedades físicas:** El punto de fusión es una propiedad física característica de cada sustancia y puede utilizarse para identificar y purificar compuestos [17].
- **Factores que afectan al punto de fusión:** La presión y la pureza de la sustancia son los principales factores que pueden afectar al punto de fusión. Por ejemplo, un aumento en la presión puede elevar el punto de fusión, mientras que las impurezas tienden a disminuirlo.
- **Determinación experimental:** El punto de fusión se determina experimentalmente mediante técnicas como la observación visual del cambio de estado de la sustancia, el uso de termómetros especiales o dispositivos automatizados.

Para la técnica utilizada de punto de fusión utilizada con el equipo de medición que se muestra en la siguiente figura.

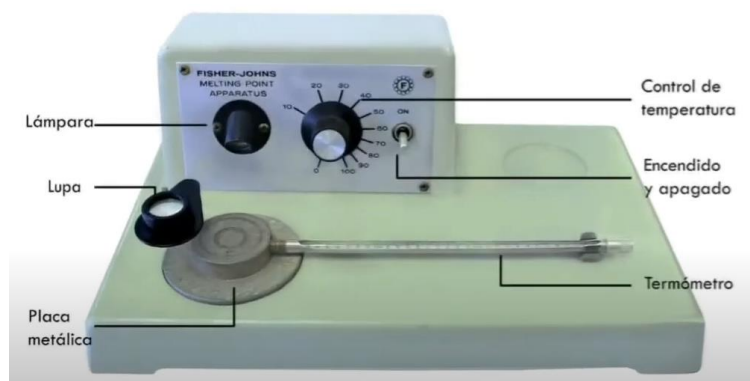


Figura 9. Aparato para determinar el punto de fusión

E. Solubilidad

La solubilidad es la capacidad de una sustancia, llamada soluto, para disolverse en otra, denominada solvente, formando una mezcla homogénea llamada solución. Algunos puntos importantes sobre la solubilidad:

- **Definición básica:** La solubilidad es una propiedad física que describe la cantidad máxima de soluto que puede disolverse en una cantidad determinada de solvente a una temperatura y presión específicas, formando una solución saturada [11,19].
- **Dependencia de la temperatura:** En muchos casos, la solubilidad de un soluto en un solvente aumenta con la temperatura. Sin embargo, existen excepciones en las que la solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura.
- **Factores que afectan a la solubilidad:** Además de la temperatura, otros factores como la naturaleza de los componentes, la presión y la agitación pueden influir en la solubilidad de un soluto en un solvente. Por ejemplo, en el caso de los gases disueltos en líquidos, la solubilidad tiende a aumentar con la presión.
- **Solubilidad en función del tipo de sustancias:** La solubilidad varía según la naturaleza química del soluto y del solvente. Algunas sustancias son altamente solubles en ciertos solventes, mientras que otras son prácticamente insolubles en los mismos solventes [19].

F. Cromatografía en placa fina

La cromatografía en capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) es una técnica de laboratorio utilizada para separar y analizar los componentes de una mezcla. Consiste en aplicar una pequeña cantidad de la muestra en una placa delgada recubierta con un material adsorbente, como sílice, alúmina o celulosa. [22]

Luego, la placa se coloca en un recipiente con una pequeña cantidad de solvente (fase móvil), que asciende por la placa debido a la capilaridad. A medida que el solvente sube, arrastra los diferentes componentes de la mezcla, que se separan en función de sus diferentes afinidades por el material adsorbente (fase estacionaria) y el solvente. [22,23]

- **Separación:** Los diferentes componentes de la mezcla se separan en la placa debido a sus diferentes afinidades por la fase estacionaria (la capa adsorbente) y la fase móvil. Los compuestos que tienen mayor afinidad por la fase móvil se moverán más lejos de la línea de origen, mientras que aquellos con mayor afinidad por la fase estacionaria se quedarán más cerca. [24]
- **Detección y análisis:** Después de que el solvente ha recorrido la placa, se retira la placa de la cámara de desarrollo y se deja secar. Los componentes separados se visualizan generalmente bajo luz UV o mediante reveladores químicos. Se mide la distancia que recorrió cada componente y se calcula el valor de Rf (relación de frente), que es una medida comparativa utilizada para identificar los componentes. [24]
- **Interpretación:** Comparando los valores de Rf de los componentes con valores de referencia conocidos, se puede identificar y analizar cualitativamente la composición de la muestra. [24]

G: Método de purificación mediante columna cromatográfica con sílice

La **cromatografía en columna con sílice** es una técnica comúnmente utilizada para la purificación de compuestos orgánicos. Esta se basa en la separación de los componentes de una mezcla debido a sus diferencias en afinidad por la fase estacionaria (sílice) y la fase móvil (eluyente). [25]

La **fase estacionaria**, el gel de sílice (SiO_2), es polar y retiene de manera más fuerte a los compuestos polares a través de interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. Por otro lado, la **fase móvil** es un disolvente o mezcla de disolventes que fluye a través de la columna, y su polaridad puede variar según las necesidades de la separación. [26]

Los compuestos de la mezcla se cargan en la columna y, a medida que el eluyente atraviesa la fase estacionaria, los compuestos menos polares tienden a eluir más rápido, mientras que los más polares quedan retenidos durante más tiempo en la columna. Este principio de separación se puede mejorar utilizando un **sistema de elución por gradiente**, donde se empieza con un disolvente no polar y se aumenta gradualmente la polaridad de la fase móvil para eluir compuestos más polares.

El proceso se monitorea generalmente mediante cromatografía en capa fina (TLC), que permite evaluar qué fracciones contienen los compuestos deseados. Luego, estas fracciones se combinan y el disolvente se elimina para obtener los compuestos purificados. [25]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fried, J. R. (2014). *Polymer Science and Technology*. Pearson Education.
2. Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. Wiley-Interscience.
3. Carraher, C. E. (2013). *Introduction to Polymer Chemistry*. CRC Press.
4. Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to Polymers*. CRC Press.
5. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience.
6. Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*. Wiley-Interscience.
7. Stevens, M. P. (1990). *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press.
8. Allcock, H. R., & Lampe, F. W. (1990). *Contemporary Polymer Chemistry*. Prentice Hall.
9. Vasanthakumari, R. (2009). *Practical Guide to Polymers*. Smithers Rapra Technology.
10. Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer Physics*. Oxford University Press.
11. Atkins, P., & de Paula, J. (2010). *Atkins' Physical Chemistry* (9th ed.). Oxford University Press.
12. Brown, M. E. (Ed.). (2001). *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Kluwer Academic Publishers.
13. Claridge, T. D. W. (2009). *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry* (2nd ed.). Elsevier.
14. Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
15. Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy* (4th ed.). John Wiley & Sons.
16. Keeler, J. (2011). *Understanding NMR Spectroscopy* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
17. Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85th ed.). CRC Press.
18. Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2008). *Introduction to Spectroscopy* (4th ed.). Cengage Learning.
19. Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2010). *Separation Process Principles* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
20. Wunderlich, B. (2005). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer.

21. Martha Aguilar Nery Gabriela (2015). *síntesis y caracterización de copolímeros del Ácido 4-alilcarbonato benzoico* [Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla].
22. Touchstone, J. C. (1992). *Practice of Thin Layer Chromatography*. Wiley-Interscience.
23. Sherma, J., & Fried, B. (2003). *Handbook of Thin-Layer Chromatography*. CRC Press.
24. Smith, R. M. (2013). *Chromatographic and Electrophoretic Techniques*. Springer Science & Business Media.
25. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Brooks Cole.
26. Meyer, V. R. (2010). *Practical high-performance liquid chromatography* (5th ed.). Wiley-Blackwell.
27. Frederich de la Rosa Colín.
28. Martha Aguilar, N. (2015). Síntesis y caracterización de copolímeros del ácido 4-alilcarbonato benzoico. <https://hdl.handle.net/20.500.12371/7145>