

SÍNTESIS DE MONO Y DIITACONATOS DE ALQUILO Y ARILO

FRANCISCO J. SÁNCHEZ. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA. UNIVERSIDAD NACIONAL. BOGOTÁ.

ISSA A. KATIME; EMILIO MEAURIO. GRUPO DE NUEVOS MATERIALES. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA. UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO - BILBAO. SANTAFE DE BOGOTÁ, D.C. NOVIEMBRE DE 1996

RESUMEN

Se presenta una técnica para la síntesis en laboratorio de mono y diitaconatos y la separación de los mismos por extracción selectiva con solventes orgánicos. La pureza de los productos se determinó por cromatografía en capa fina y por espectroscopía infrarroja.

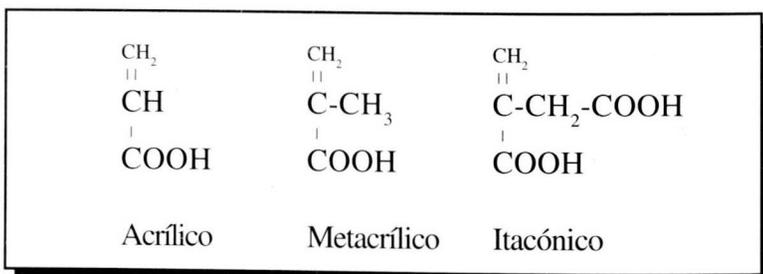
INTRODUCCIÓN

La mayoría de los monómeros empleados en la industria de polímeros se deriva de la petroquímica. Es interesante señalar que algunos de estos monómeros pueden obtenerse de diferentes materiales de origen biológico, tal es el caso del ácido itacónico.

Este ácido es conocido desde 1837 aislado como un subproducto en la pirólisis del ácido cítrico (1). Su futura aplicabilidad se vislumbra por la posibilidad de usarlo solo o en sus derivados como monómeros en la producción de materiales poliméricos. Su potencial de

comercialización radica en que puede producirse, en grandes cantidades y a bajos costos, por procesos de fermentación de azúcar y melazas por el *Aspergillus Terreus* usando técnicas de cultivos sumergidos (2). En países tropicales como Colombia la disponibilidad de estos materiales fermentables es grande, por esto la importancia de investigar tecnologías para la obtención de nuevos materiales empleando materias primas disponibles.

El ácido itacónico y sus derivados presentan una serie de propiedades, de grande interés desde un punto de vista práctico, similares a las que se obtienen de los ácidos y derivados de los ácidos acrílico y metacrílico, usados ampliamente en la industria.

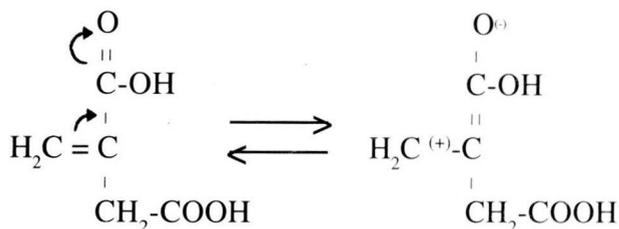


Los derivados de estas sustancias pueden ser empleados como materiales ópticos, adhesivos, hidrogeles, vehículos de liberación controlada de drogas o especies, resinas de intercambio, películas de recubrimiento, aditivos de pinturas y esmaltes.

El ácido itacónico presenta una diferencia en la reactividad química de sus dos grupos carboxilos, lo cual permite la síntesis selectiva de monoésteres, monoamidas, diésteres, diamidas, etc. Las constantes de disociación del ácido itacónico están bien diferenciadas: $pK_1=1,4 \times 10^{-4}$; $pK_2=3,56 \times 10^{-6}$ (6). El carboxilo más próximo al

doble enlace se encuentra en resonancia con éste por lo que requiere condiciones más energéticas para obtener derivados como los diésteres. Es decir, se favorece la esterificación del grupo carboxilo más alejado del doble enlace, permitiendo la esterificación parcial, siempre y cuando se empleen las condiciones apropiadas (1,2).

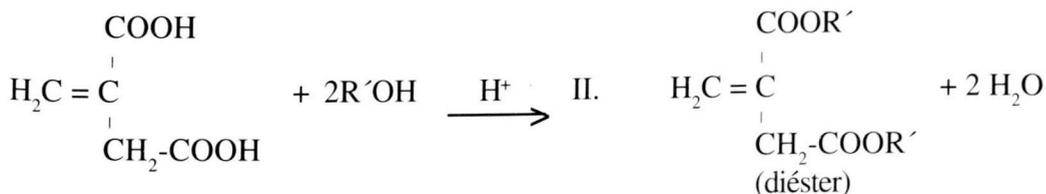
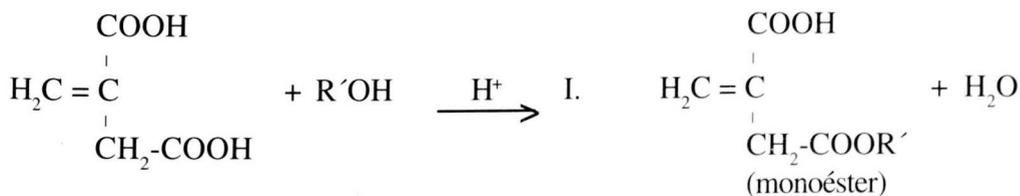
Los mono y diderivados del ácido itacónico pueden polimerizarse entre sí, copolimerizarse entre ellos o con otros monómeros diferentes, por esto las posibilidades que resultan son numerosas, esto amplía el campo de aplicación de dichos materiales.



Formas Resonantes del Ácido Itacónico

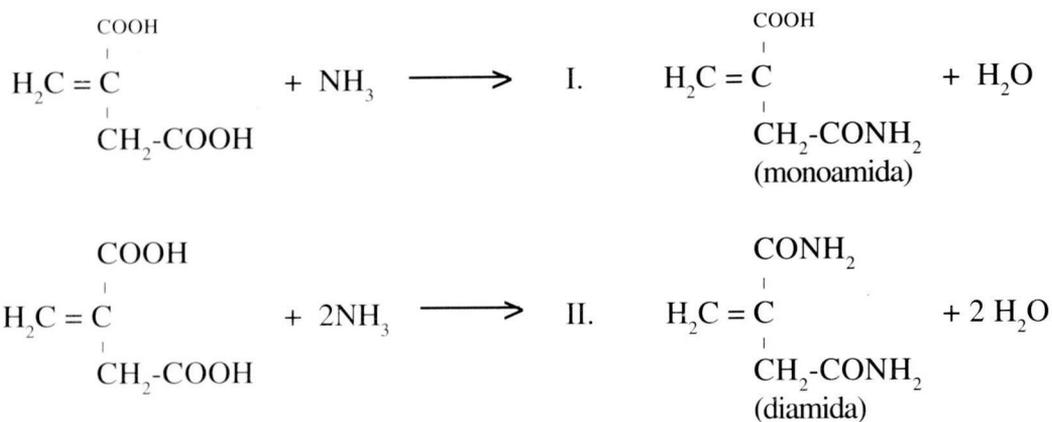
La resonancia del doble enlace con el grupo carboxílico próximo proporciona, a este centro de reacción, una densidad electrónica adicional disminuyendo por consiguiente su electrofilia. La conjugación del doble enlace con el grupo carboxilo del ácido proporciona una estabilidad extra a la molécula.

Esterificación:



Formación de Amidas (7).

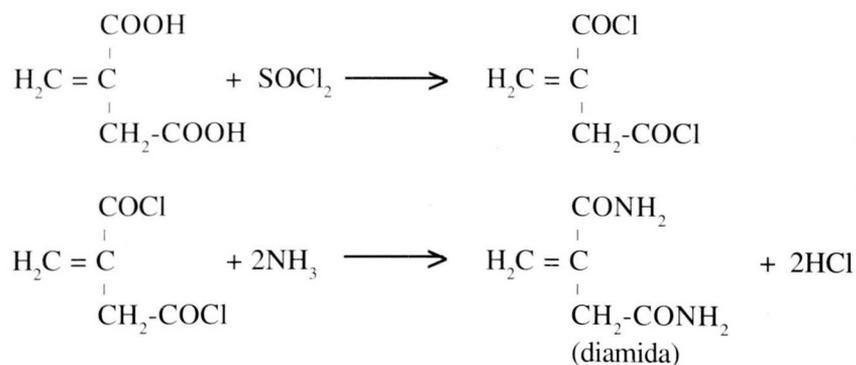
En forma directa.



Por amonólisis del éster en solución etanólica.



Las sales amoniacales de un ácido carboxílico al calentarlas producen la amida. También puede formarse la amida obteniendo como paso intermedio el haluro de ácido y luego con amoniaco se obtiene la amida.



El mecanismo y planteamiento generales de las reacciones de esterificación pueden consultarse en otros escritos (1,7).

EXPERIMENTAL

a. Preparación de mono y diitaconatos

MATERIALES

Ácido itacónico	MERCK	M=130,40 g/mol	
Alcohol isopropílico	FLUKA	M= 60,10 g/mol	
Alcohol n-propílico	FLUKA	M= 60,10 g/mol	d=0.78 g/ml
Alcohol bencílico	FLUKA	M=100,13 g/mol	d=0.80 g/ml
Fenol	MERCK	M= 94,11 g/mol	d=1.04 g/ml
Cloruro de acetilo	MERCK	M= 78,50 g/mol	d=1.02 g/ml
Ácido sulfúrico	MERCK	98% M/M	d=1.10 g/ml
Sulfato de sodio	MERCK		
Solución NaOH(ac.)	0,5 M.		
Solución HCl (ac.)	0,5 M.		
Cloruro de metilo	Purificado comercial		
Tolueno	Purificado comercial		
n-hexano	Purificado comercial		
Xileno	Purificado comercial		

REACTOR:

Se dispone un balón Pyrex de tres bocas de 250 ml. Se le coloca un refrigerante vertical para reflujo, cubierto en su extremo superior con una mota de algodón anhidro. En una de las bocas laterales del balón se pone un embudo de descarga de presión compensada donde se coloca el catalizador. El balón se dispone en una manta calefactora con temperatura regulable.

REACCIÓN:

El alcohol y el ácido itacónico se ponen en una proporción molar de 3/1 (por ejemplo 97,6 g de ácido itacónico y 112 ml de n-propanol), una vez que estén dentro del reactor se pone a reflujo hasta que se disuelva todo el ácido itacónico en el alcohol. En caso de alcoholes de alto peso molecular o de fenoles se agrega xileno, tolueno o benceno para realizar el arrastre azeotrópico del agua que se está produciendo. Además, en este caso, hay que disponer de un condensador y un sistema de separación de fases que pueda reinyectar el solvente al reactor y permita el retiro continuo del agua producida en la reacción que es arrastrada por el solvente.

Una vez disuelto el ácido en el alcohol, se va adicionando el catalizador ácido desde el embudo de presión compensada, gota a gota (5 ml

de cloruro de acetilo para el ejemplo). El cloruro de acetilo no requiere que sea recientemente destilado como se pudo comprobar. Si se quiere obtener una buena proporción del monoéster se deja la reacción durante 15 minutos usando cloruro de acetilo como catalizador. Si se desea una buena proporción de diéster, se emplea como catalizador ácido sulfúrico y se deja en reacción 4 horas. Se puede comprobar que en ambos casos se forman el mono y el diéster, lo que era de esperarse debido a la reversibilidad de estas reacciones (3,4).

El avance de la reacción se puede seguir empleando cromatografía de Capa fina (placas 2 cm x 6 cm de DC-Alufolien Kieselgur 60 F 254 0.2 mm Merck), empleando como solvente (diclorometano/metanol) = (95% v/5% v) y una cámara de luz ultravioleta para su visualización (2.500 - 1.000Å) (4).

La esterificación directa de los fenoles con ácido itacónico empleando ácido sulfúrico como catalizador es muy lenta, produce además reacciones indeseadas que dificultan enormemente la purificación posterior y se obtienen rendimientos demasiado bajos. Para estos ésteres, se propone primero obtener los fenolatos de sodio o de potasio y luego hacerlos reaccionar en suspensión acuosa a 70°C en forma prácticamente cuantitativa con el ácido itacónico.

PURIFICACIÓN:

En esta etapa se escogieron dos procesos:

A. POR CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA.

Una vez terminada la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, se le adiciona un volumen de CH_2Cl_2 (cloruro de metileno), igual a $\frac{1}{2}$ del volumen de reacción y se somete al rotavapor a vacío con trampa de agua y a una temperatura no superior a 50°C . Se prosigue con esta operación hasta que no destile más. El CH_2Cl_2 destilado arrastra consigo gran cantidad del alcohol que no reaccionó. Por supuesto, esto será válido para alcoholes de puntos de ebullición normal inferiores a 150°C . Este CH_2Cl_2 se recolecta y se purifica posteriormente para su reciclo (4).

Al residuo en el balón del rotavapor se le adiciona un volumen de solución de (tolueno/hexano) = (25% v/75 % v) igual a $\frac{1}{3}$ del volumen residual en el rotavapor, para itaconatos de metilo, etilo y propilo; si fuese de butilo se trata únicamente con hexano. Para alcoholes de mayor peso molecular que el de butilo, también es el hexano el que mejor funciona (aunque también pueda usarse la mezcla propuesta).

Sin embargo, la composición de la mezcla y la cantidad adicionada pueden encontrarse experimentalmente tomando 1 ml del residuo del rotavapor y disolviendo hasta el límite tal que no llegue a formar separación de capas. Una vez adicionada la mezcla de solvente se agita y se pone a la nevera en un vaso de precipitados a (-20°C) durante 5 horas. Después de este enfriamiento cristalizan el ácido itacónico que no reaccionó y el monoitaconato permaneciendo en la solución el diitaconato y alcohol residual. Los cristales se filtran en un Büchner lavándolo dos o tres veces con hexano frío.

El sólido retenido se designa como fase A y lleva parcialmente (ácido itacónico + monoitaconato). El filtrado se designa como fase B y lleva principalmente el diéster y alcohol.

Al sólido (fase A) se le trata con CH_2Cl_2 , se disuelve el monoitaconato, pero no al ácido itacónico, entonces se filtra con un Büchner y se lava con CH_2Cl_2 . El sólido retenido se seca y se guarda, es ácido itacónico de gran pureza. El filtrado de CH_2Cl_2 se lava por tres veces con agua, corroborando por cromatografía en capa fina la ausencia de ácido itacónico. Luego esta solución de CH_2Cl_2 se trata con sulfato de sodio anhidro. Se filtra y se lleva al rotavapor, después de lo cual al residuo en el balón se le adiciona $\frac{1}{3}$ en volumen de solución (tolueno/hexano), se lleva a la nevera a -20°C durante 5 horas, se filtra y se lava con hexano frío, obteniendo monoitaconato de gran pureza como cristales blancos. Al filtrado (fase B), se lava con agua, corroborando que en la fase orgánica no quedo ácido itacónico ni monoitaconato (cromatografía en capa fina). Luego se le adiciona sulfato de sodio anhidro, se filtra y se lleva al rotavapor hasta que no destile más. El líquido residual en el balón del rotavapor se somete a destilación fraccionada a vacío, con un sistema que permite controlar el nivel de vacío y la temperatura del hervidor. Se obtiene un diéster de gran pureza, como destilado.

El mono y el diéster así preparados, se tapan bien y se guardan en la nevera para proceder a su caracterización.

B. PURIFICACIÓN POR EXTRACCIÓN ACIDO BASE.

A la mezcla de reacción, se deja enfriar y se le adiciona CH_2Cl_2 y luego se destila en el rotavapor a presión reducida. El CH_2Cl_2 arrastra alcohol que no haya reaccionado y el cloruro de acetilo. Se coloca en la nevera a enfriar y se preparan dos soluciones de NaOH 0.5 N y HCl 0.5 N (5).

En un embudo de decantación se añade $\frac{1}{3}$ de solución de NaOH, se forman dos fases: una fase orgánica (fase 1) y una fase acuosa (fase 2). En la fase orgánica queda el diéster y alcohol que no reaccionó y no destiló en el rotavapor.

En la fase acuosa (fase 2) queda el ácido itacónico que no reaccionó y el monoéster. Esta extracción con solución de NaOH ha de ser cuidadosa pues con exceso de NaOH puede hidrolizar los ésteres formados. (Por esto es bueno seguir la neutralización con tornasol universal, además en lugar de solución de NaOH usar solución de bicarbonato de sodio saturado que no causa la hidrólisis de los ésteres formados).

La fase orgánica se lava por dos veces más con solución de NaOH. Luego la fase acuosa se neutraliza con solución de HCl (cuidando al pH \sim 5.0) y posteriormente, se lava por tres veces con CH_2Cl_2 generándose una nueva fase orgánica (fase 3). Si esta neutralización se hace con un pHmetro, cuidadosamente puede neutralizarse exclusivamente al ácido itacónico que pasará a la solución acuosa, quedando en la capa orgánica (fase 3) prácticamente monoitaconato. Con la fase 3 se puede proceder, como en el caso de la cristalización fraccionada.

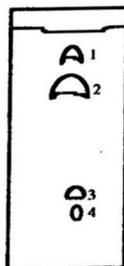
La fase orgánica (fase 1) contiene diéster y alcohol que no reaccionó, se le adiciona sulfato de sodio anhidro, se filtra y se destila al vacío.

CARACTERIZACIÓN:

Se presentan los espectros IR de los monoitaconatos preparados en el presente trabajo. Hace falta el punto de ebullición y fusión para un buen número de estos ésteres.

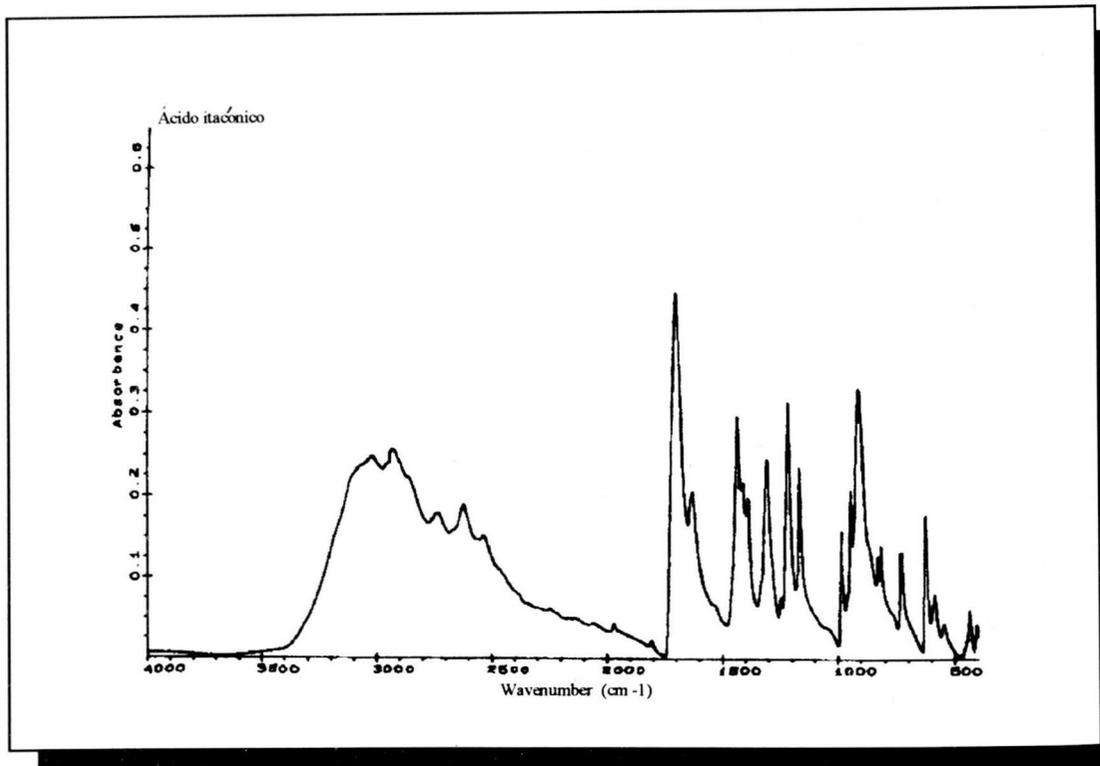
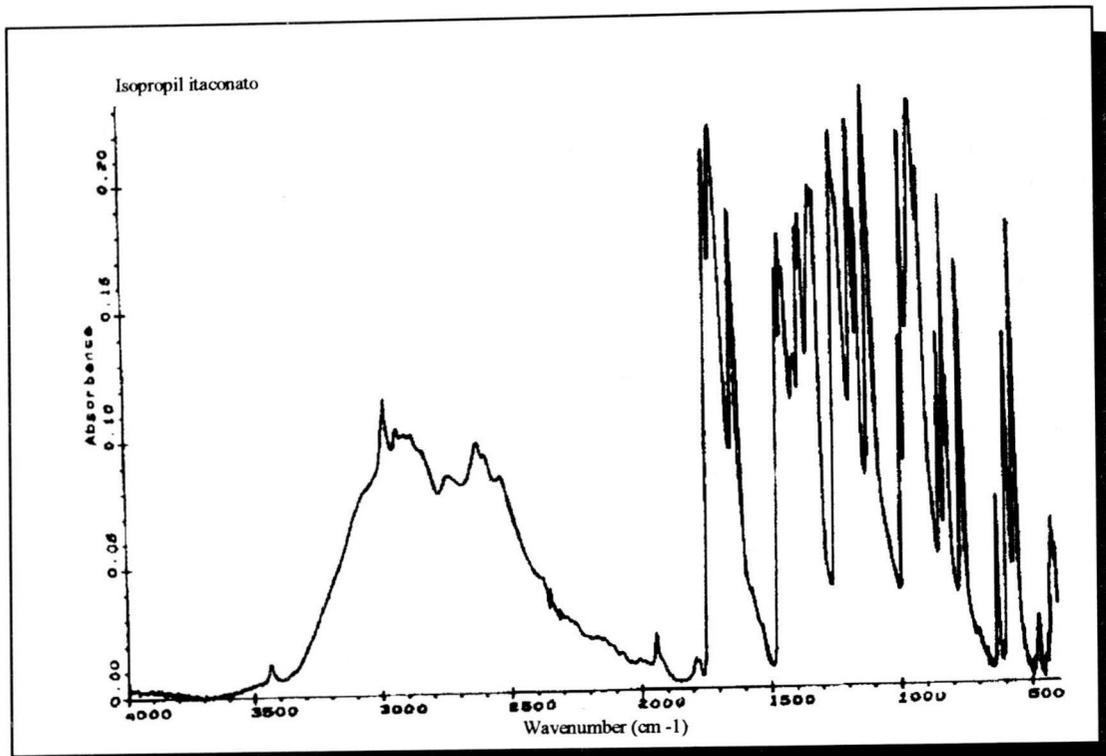
	P_e ($^{\circ}\text{C}$)	P_f ($^{\circ}\text{C}$)
Monoitaconato de metilo		69
Monoitaconato de etilo		56,0
Monoitaconato de n-propilo		36,0
Monoitaconato de butilo		
Monoitaconato de isobutilo		
Monoitaconato de fenilo		94,0
Monoitaconato de bencilo		79,0
Monoitaconato de fenetilo		82,5
Monoitaconato de 2 fenil fenilo		100
Monoitaconato de 4 fenil fenilo		154,0
Diitaconato de fenilo		61.2
Diitaconato de bencilo		
Diitaconato de fenetilo		
Diitaconato de 2 fenil fenilo		53,3
Diitaconato de 4 fenil fenilo		84,8
Acido itacónico		166,0

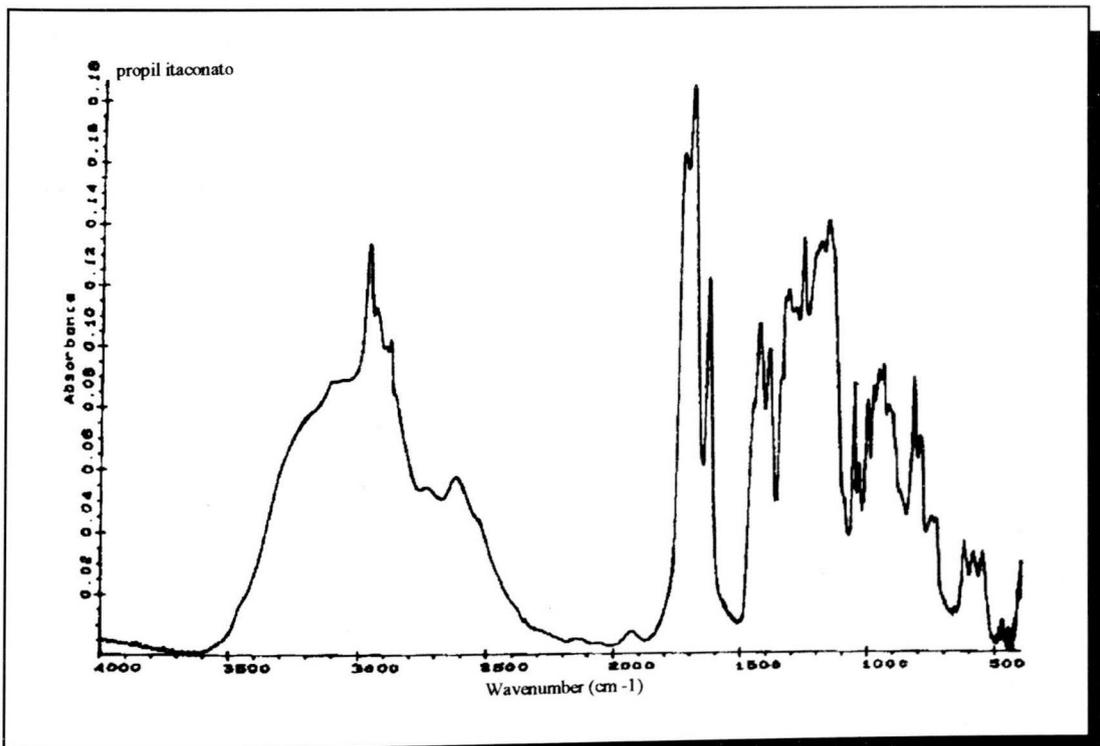
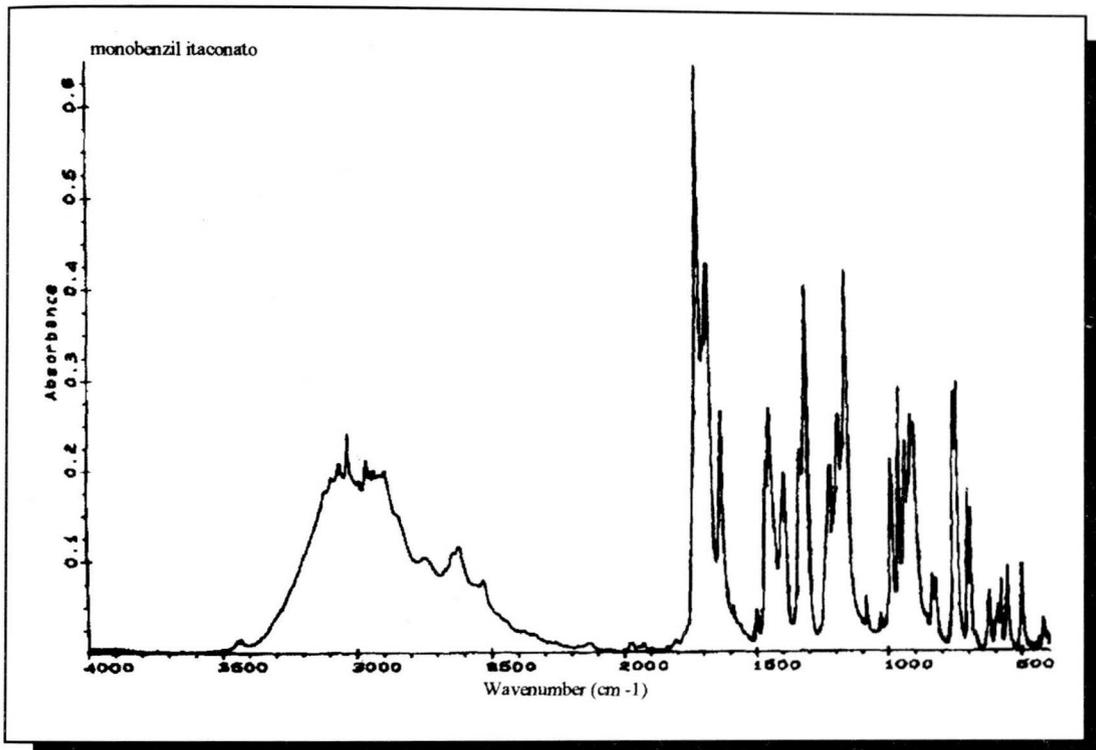
La cromatografía da los siguientes resultados:

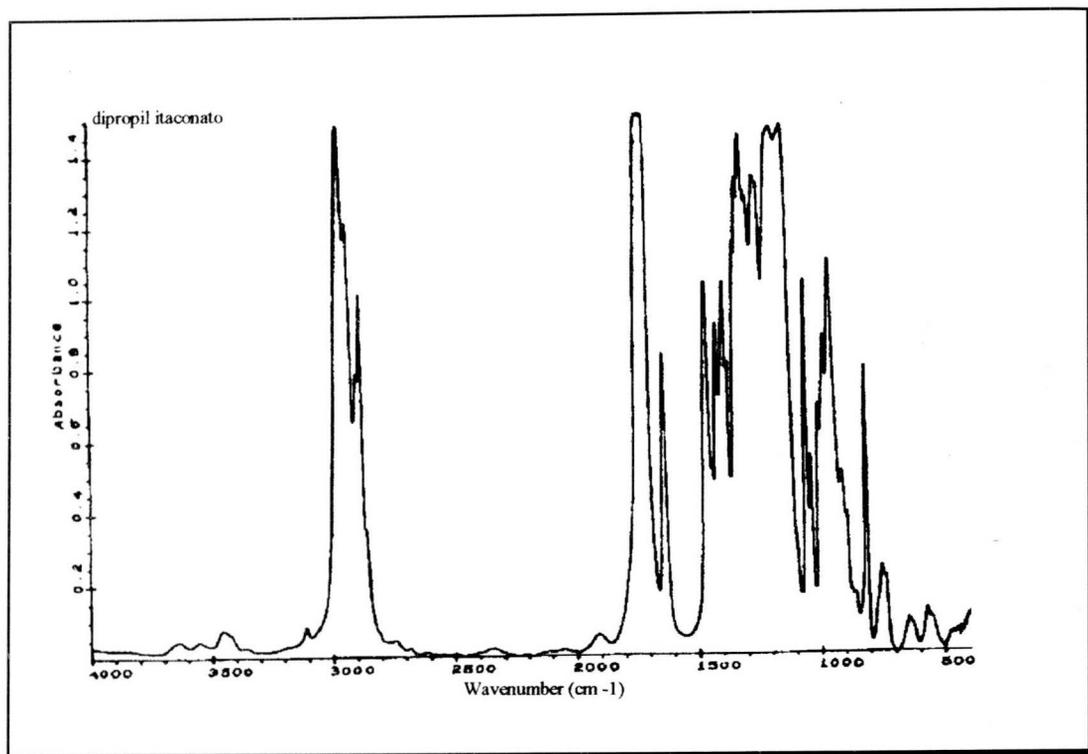


1. Diéster
2. Monoéster
3. Ácido Itacónico
4. Cloruro de Acetilo

CROMATOGRAFIA EN CAPA FINA PARA LA MEZCLA DE REACCIÓN.







DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El ácido itacónico permite obtener una serie de derivados como ésteres y aun amidas, tiene un gran potencial en la producción de materiales poliméricos.

Es necesario pensar en la utilización de los mono y diderivados por ejemplo en las esterificaciones pues siempre se van a obtener ambos (mono y di).

El método de la cristalización usado en la purificación es más manejable y da buenos resultados frente a la purificación con NaOH y HCl. En la neutralización con NaOH se presentan emulsiones muy difíciles de romper. Esto se mejora notablemente si se emplea como neutralizante bicarbonato de sodio soluble en agua y NaCl

saturado para romper la emulsión en caso de que se presente.

El la obtención de ésteres fenólicos es muy difícil tanto para la obtención de la reacción como en la purificación. Se aconseja mejor partir de los fenolatos.

El ácido itacónico que no reaccionó se puede ir colectando y luego purificarlo por recristalización.

Agradecemos al grupo de nuevos materiales de la Universidad del País Vasco y a Colciencias por la ayuda en la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Madoz, A. "Síntesis, caracterización y cinética de polimerización de mono y diitaconatos de arilolquilo". Tesis de Doctorado E.H.U. Univ. País Vasco. 1992.
2. Cowie, J.; McEwen, I. *Polymer*, vol. 16, dec. 1995.
3. Cowie, J.; Zia H. *Brit. Polym. J.*, vol 9, 241, sept. 1977.
4. Katime, I.; Cesteros, L. *Thermochem., Acta* 132, 193, 1980.
5. Dominguez, E.; Laborra, C.; Linaza, A.; Madoz, A.; Katime, I. *Monatshefte fur chemie*, 120, 743-748, 1989.
6. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC. press. st. edit. Florida. 1987.
7. Morrison, R.; Boyd, Q. "Química Orgánica". Addison Wesley Iberoamericana. Delaware, 1990.