

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química



Catalizadores para Polimerización Aniónica de Olefinas.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

Ma. Elena Pacheco Yáñez

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1978

M.T. 3

MAN 322

ABR _____
FECHA _____
PROC _____
S _____



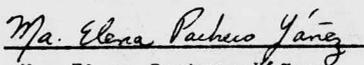
Jurado designado originalmente según el tema :

PRESIDENTE: PROF. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
VOCAL: PROF. CIRA PIÑA PEREZ
SECRETARIO: PROF. ALBERTO ALARCON DIAZ
1er. SUPLENTE: PROF. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
2o. SUPLENTE: PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRAS

Sitio donde se desarrolló el tema:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES,
FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTE:


Ma. Elena Pacheco Yáñez

ASESOR DEL TEMA:


Dr. Alberto Alarcón Díaz

C O N T E N I D O .

I.- INTRODUCCION.

II.- FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES.

Polimerización iónica.

Polimerización por radicales libres

III.- CATALISIS.

Homogénea.

IV.- ORGANOMETALICOS.

Características, preparación.

V.- SINTESIS DE LOS CATALIZADORES.

Técnicas.

VI.- TECNICAS DE ALTO VACIO.

VII.- TECNICA PARA LA POLIMERIZACION DE ISOPRENO.

Determinación del peso molecular.

VIII.- RESULTADOS.

IX.- CONCLUSIONES.

X.- BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

La importancia de los iniciadores de alquil-litio en la síntesis de polidienos estereoespecíficos combinada con el carácter de no terminación de una polimerización aniónica ha sido estudiado por Szarc, estos descubrimientos han provisto de material para la síntesis de polímeros que contienen un alto porcentaje de polidieno 1-4.

Recientemente muchos trabajos se han dirigido a la síntesis de tribloques poliméricos, particularmente aquellos que son de importancia comercial como son los elastómeros termoplásticos. En estos polímeros el bloque central es un polidieno y las dos terminales son poliestireno o un polímero cristalino. Compuestos de organolitio de alto grado de pureza son necesarios para producir el carácter elastomérico del material y la estructura requerida para producir su máximo potencial.

Se ha tratado de sintetizar algún compuesto que posea la misma estructura del hule, partiendo de los productos de la pirólisis. Un calentamiento rápido de 300 a 350 grados bajo vacío, lleva consigo un rompimiento de la molécula y en los productos de la destilación se aísla un hemi-terpeno, el isopreno y un terpeno. El isopreno es el producto más simple que resulta de la pirólisis del hule, su fórmula corresponde a la del hule exceto en el factor n , $(C_5H_8)_n$ y la polimerización de este monómero conduce también

a la obtención de una sustancia macromolecular con propiedades elásticas .

El cis 1-4 poli-isopreno puede sustituir directamente al hule natural debido a su estructura molecular, ya que sus propiedades físicas y químicas son prácticamente idénticas a las del hule natural.

A pesar de que gran número de trabajos dedicados al estudio de la polimerización estereoespecífica del isopreno, iniciada por los diferentes isómeros del BuLi, el mecanismo de esta reacción permanece aún sin descifrar, es por esta razón que hemos enfocado nuestro trabajo al estudio de la acción de los diferentes compuestos alquil-litio sobre esta polimerización.

GENERALIDADES.

La polimerización consiste en el eslabonamiento de moléculas de una ó más sustancias para formar nuevas entidades químicas bajo la forma de macromoléculas estructuradas en cadenas ó redes.

Las cadenas siempre resultan de carácter termoplástico en tanto que las redes son termofijas. La diversa variedad de plásticos está integrada por estos dos tipos fundamentales de polímeros.



Termoplásticos (cadenas)



Termofijos (redes)

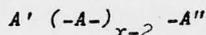
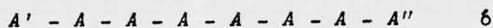
Las uniones covalentes en todas las macromoléculas naturales y sintéticas tienen la misma longitud y ángulos de unión que los que presentan moléculas orgánicas simples. La molécula de polímero tiene entonces una multitud de unidades químicas repetidas llamadas monómeros.

El número de unidades presentes en una cadena polimérica se llama grado de polimerización DP.

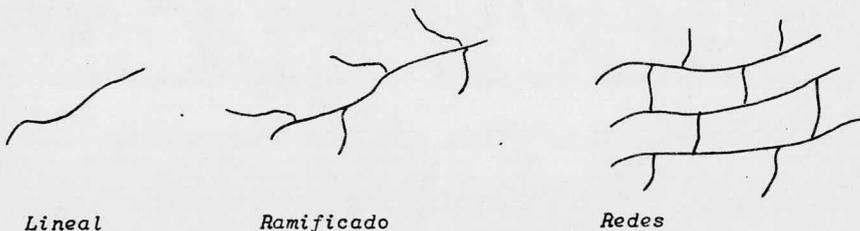
Los polímeros como otros compuestos orgánicos pueden tener diferentes estructuras y como se ha observado en el caso de compuestos simples, también se observan cambios en las propiedades físicas.

En su forma más simple pueden ser polímeros lineales, las uni-

dades estructurales están unidas unas con otras en secuencia lineal. Pueden representarse con esta fórmula.



Donde la unidad estructural es A y x el grado de polimerización.



Los polímeros lineales están formados exclusivamente por unidades bifuncionales. Los polímeros no lineales se obtienen de monómeros que posean una funcionalidad que exceda a dos.

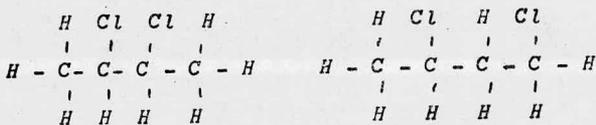
Las sustancias poliméricas que contienen dos ó más unidades estructurales combinadas en varias secuencias reciben el nombre de copolímero. Un copolímero lineal compuesto por dos unidades bifuncionales puede representarse A y B. (12)



Cuando hay dobles ligaduras presentes como en los polidienos,

la rotación alrededor de estas uniones no se lleva a cabo a menos que haya una energía de 50 kcal para romper las uniones pi. Así los isómeros cis en los cuales los grupos están del mismo lado de la doble ligadura y los isómeros trans, en los que los grupos están de lados opuestos, existen como configuraciones estables en polímeros.

Por ejemplo, el cis poli-isopreno (hule natural) es un elastómero, mientras que la forma trans (gutta-percha) es un plástico. El arreglo usual de monómeros en una cadena polimérica es una configuración cabeza-cola en la cual los grupos funcionales no se encuentran en átomos de carbono adyacentes.



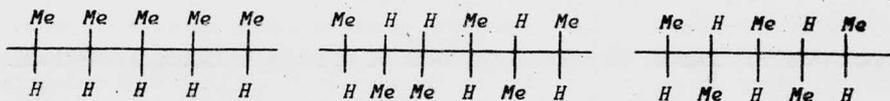
cabeza-cabeza

cabeza-cola

Debe notarse que la asimetría tiene generalmente un pequeño efecto sobre la actividad óptica de los polímeros esas diferencias en este tipo de configuración (tacticidad) afectan sus propiedades físicas.

La nomenclatura desarrollada por Natta utiliza el término isotáctico para describir una configuración en la cual los grupos funcionales están todos del mismo lado de la cadena, esto es:

(23)



Isotáctico

Atáctico

Sindiotáctico

Clasificación de los polímeros.

En 1929 Carothers propuso una diferenciación general en dos clases de polímeros; polímeros por condensación y polímeros de adición.

Los polímeros por condensación pueden estar formados de monómeros con dos ó más grupos reactivos de tal modo que puede condensarse intermolecularmente con la eliminación de un producto, generalmente agua.

La polimerización por condensación procede por una condensación intermolecular por pasos, de grupos funcionales; por adición procede generalmente por un mecanismo en cadena que involucra centros activos de una clase u otra.

Los polímeros de adición a partir de monómeros insaturados nos llevan a la formación de productos de alto peso molecular por un mecanismo de reacción en cadena. La activación primaria de un monómero M o par de monómeros es seguido por la adición de otros monómeros en sucesión rápida.



Hasta que el crecimiento de la cadena sea desactivado con el resultado neto de que una molécula de polímero M_x se ha formado de monómeros.

Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo ya sea por radicales libres ó por medio de un ion carbonio (polimerización catiónica) o un carbanion (polimerización aniónica).

Las polimerizaciones por radicales libres generalmente son inducidas por radicales liberados por descomposición de un peróxido, comunmente referido al catalizador. La iniciación por radicales libres puede ser generada fotoquímica o termicamente. La iniciación de reacciones por radicales libres es generalmente dependiente de disociaciones homolíticas unimoleculares de uniones débiles por irradiación o calor.

El porcentaje de conversión del polímero se incrementa, mientras que el grado de polimerización de la porción polimerizada permanece aproximadamente igual o por lo menos no cambia notablemente con la conversión al polímero.

La síntesis de una molécula de polímero que se lleva a cabo por una polimerización por condensación es acompañada por una serie de condensaciones independientes a diferentes intervalos sobre el período durante el cual se lleva a cabo la polimerización y no en un breve intervalo comparando con el caso de polimerización por adición.

Si se interrumpe la polimerización por condensación en un esta-

do inicial del proceso se obtiene un polímero de bajo peso molecular promedio. A menos que el grado de polimerización promedio sea muy bajo, menor que 10 unidades, la mezcla de polímero contendrá una cantidad mínima de monómero (menor del 1). Mientras la reacción continúa, los polímeros pequeños se forman por condensación, con el resultado de que el peso molecular promedio continúa incrementando. Así el monómero desaparece casi completamente durante la fase inicial del proceso por condensación, pero para obtener un polímero de peso molecular elevado es necesario continuar la reacción hasta que la reacción llegue casi totalmente a su fin.

En las moléculas de polímeros por adición, ordinariamente no responden a una polimerización por inter-reacción de uno con otro.

Las polimerizaciones por condensación de compuestos insaturados que se llevan a cabo por mecanismos iónicos son rápidas, la reacción puede ser violenta aún a bajas temperaturas.

Las polimerizaciones por condensación requieren generalmente mayor tiempo, particularmente si se desea alcanzar un alto peso molecular. Los pesos moleculares superiores a 25 000 son raros para una condensación de polímeros lineales. (12)

La facilidad de polimerización de los monómeros es muy variable. Es particularmente fácil cuando se realiza entre sustancias que tienen dobles enlaces conjugados o también entre aquellas molé-

culas que teniendo solamente un doble enlace, se encuentran activadas por la proximidad a un grupo electromagnético. La formación de la macromolécula a partir de sus constituyentes básicos, depende sencillamente de un artificio que permita gracias a una reacción repetida, unir unidades, moléculas simples en una que crece. Si el producto final resulta de la adición de las moléculas elementales, sin pérdida alguna y sin formación de otros productos, el proceso se llama polimerización de adición, pero si junto con dicho producto final, se forma al mismo tiempo una molécula pequeña independiente de dicho producto y que generalmente es agua, el proceso recibe el nombre de condensación.

En la molécula de isopreno la presencia de dos enlaces en la cadena permite prever la existencia de una isomería cis-trans propia de las estructuras etilénicas. Se admite que los átomos o agrupaciones de átomos saturando las valencias de dos carbonos unidos entre sí por enlaces sencillos ejercen una influencia directriz recíproca que tiende a determinar la rotación de todo el sistema alrededor de un eje común hasta alcanzar la posición de equilibrio llamada posición favorecida. Por esta causa los dos átomos de carbono pueden girar alrededor de dicho eje de unión sin crear isomería. En el caso de que los dos átomos se encuentren unidos por doble enlace, éste se opone a la rotación independiente de ambos átomos y por consiguiente se habrá formado una molécula rígida; para dos átomos o grupos de átomos dife-

rentes unidos a cada una de las valencias de los C que han quedado libres, podrán haber dos disposiciones especiales de los mismos según se indica.

Lo mismo ocurre cuando los dos átomos están unidos con tres o cuatro radicales diferentes.

Los compuestos etilénicos se caracterizan por su actividad poco usual debida a la presencia de sus orbitales pi. La reactividad de estas uniones es aproximadamente el 60% más fuerte que las uniones sigma. Las reacciones de polimerización en cadena de uniones pi puede involucrar radicales libres, por ej. átomos o moléculas con electrones desapareados o iones, moléculas o átomos cargados. (23)

Los iones pueden producirse cuando las dobles ligaduras etilénicas esten sujetas a ataques electrofílicos o nucleofílicos.

La fuerza que dirige la polimerización iónica o por radicales libres es la diferencia de energía entre las uniones sigma en el producto y las pi y sigma en el reactivo.

El término adición se utilizó para caracterizar estas reacciones en química orgánica clásica y por Carothers para describir este tipo de polimerización.

Por lo tanto, la adición de centros activos (radicales libres o iones) a las uniones pi en una reacción rápida es generalmente llamada reacción de polimerización en cadena que se distingue de una polimerización por pasos.

Las principales diferencias entre estos dos tipos de polimerización son las velocidades de reacción y la distribución del peso molecular en varios estados en el proceso de polimerización. La polimerización de una reacción en cadena es extremadamente rápida y muchas veces mucho mayor que la polimerización por pasos. Las reacciones en cadena incluyen tres pasos principales que son; iniciación, propagación de centros reactivos y terminación.

Polimerización por radicales.

Los radicales libres R^\bullet pueden ser producidos cuando un compuesto orgánico lábil (iniciador) se descompone por calor, luz o radiación de partículas. Cuando se calienta estireno o metil metacrilato se forman fácilmente radicales libres.

Polimerización iónica o polar.

Puede ser aniónica cuando los grupos de electrón salientes tales como cloruros, o catiónicos cuando sean grupos donadores de electrones tales como el grupo metilo.

Cuando la propagación de la cadena es un ion libre y no un par iónico, el ion polimérico puede ser coordinado, el crecimiento de la cadena puede ser estereoespecífico.

Las polimerizaciones aniónica (carbanión) y catiónica (ion carbono) son más complejas y más versátiles que las reacciones de

polimerización por radicales libres. Estas reacciones polares son caracterizadas por la rápida producción de polímeros de alto peso molecular a bajas temperaturas.

Polimerización aniónica.

La polimerización de vinilos precedida por la adición de ciertos monómeros o centros activos con carga total o parcialmente negativa recibe el nombre de polimerización aniónica. En los últimos años la polimerización aniónica ha sido estudiada extensivamente, particularmente en el uso de metales alcalinos como iniciadores.

La polimerización aniónica de olefinas se investigó por Matthews a principios del siglo XX. Los desarrollos recientes de la estereoespecificidad de la polimerización aniónica está relacionada casi enteramente a la polimerización de monómeros de vinilos y dienos. ✓

Los iniciadores son compuestos metálicos electropositivos y los cationes pueden ser contraiones que se aparean con los carbaniones poliméricos. Las velocidades de los pasos de iniciación y propagación en la polimerización aniónica de compuestos de vinilo son dependientes de la electropositividad de los iniciadores, la electronegatividad de los sustituyentes sobre el monómero, la constante dieléctrica del solvente, la estabilidad de resonancia del carbanión y el grado de solvatación del catión.

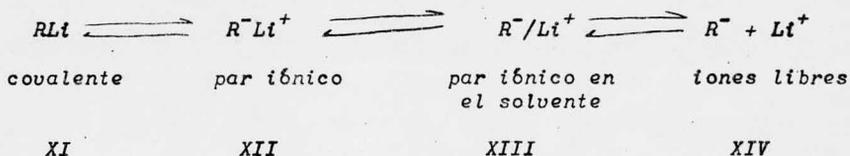
Por ello es ventajoso utilizar metales de electronegatividades bajas, tales como el litio y solventes con alto poder de solvatación, tales como éteres o aminas.

Desde que ambos iniciadores y carbaniones poliméricos reaccionan con agua, alcoholes, CO_2 y oxígeno, la polimerización debe conducirse en la ausencia de estos compuestos. Sin embargo, agua o alcoholes pueden ser adicionados para terminar con la polimerización.

Los monómeros con sustituyentes altamente electronegativos tales como el acilonitrilo, cloruro de vinilo y el metil metacrilato pueden ser polimerizado por iniciadores electropositivos débiles, tales como bromuro de n-butil magnesio u otros reactivos de Grignard. Monómeros con sustancias menos electronegativas tales como estireno y alfa metil estireno requieren de iniciadores más electropositivos tales como n-butil litio.

Casi todas las polimerizaciones iniciadas con compuestos organometálicos son comúnmente polimerizaciones aniónicas.

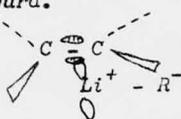
Los compuestos de alquil litio se han usado ampliamente como iniciadores.



En hidrocarburos, se espera un comportamiento como XI y XII, int-

ciada la polimerización a una velocidad baja, XIII y iones libres en solventes tales como éteres y aminas. La temperatura también afecta el equilibrio entre XII y XI. Los solventes polares favorecen las especies XIII y XIV y nos llevan a una verdadera polimerización aniónica. En estas condiciones el crecimiento de aniones poliméricos puede imaginarse como especies de propagación libres.

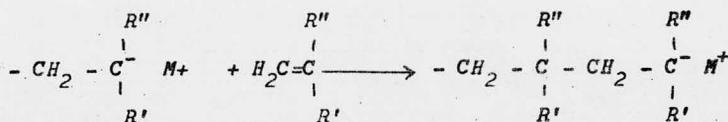
Las condiciones para polimerización estereoespecífica son similares a las necesarias para producir un mecanismo por radicales libres y se obtendrán normalmente a bajas temperaturas. Además se esperan del tipo sindiotáctico. Cuando las condiciones de reacción favorecen las especies XI y XII en medios tales como hidrocarburos alifáticos la polimerización estereoespecífica dirige a polímeros isotácticos, sucede comúnmente con monómeros acrílicos. La temperatura a la cual los polímeros isotácticos pueden prepararse, depende sin embargo, de la estructura del monómero. La fuerza que lleva a la propagación es la formación de un complejo inicial o coordinación entre átomos de Li en especies XI y XII y los electrones π del sistema monomérico. Esto involucra sin duda el solapamiento de electrones π olefinicos con orbitales vacíos s o p en el litio y es análogo a la reacción de una olefina con un ion carbonilo, la aproximación más probable se muestra en la figura.



La coordinación de la olefina será seguida por un rearrreglo intramolecular involucrando la migración del carbanión R^- al átomo de C más electrofílico de la molécula insaturada.

El producto de esta reacción será entonces otro alquil-litio que posee la forma XI y XII y el proceso se repetirá hasta que el monómero sea agotado o la unión metal álcali sea desactivada de algún modo.

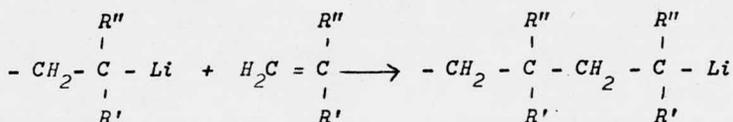
El paso de propagación en una polimerización aniónica se representa generalmente por:



M^+ representa el contraion positivo. En muchos casos M^+ es un ion de un metal alcalino. Las uniones entre el metal alcalino y el átomo de C está representado como iónico, lo cual, está de acuerdo con las propiedades que presenta la unión metal-carbono con la excepción del litio, que como ya se vió la unión carbono-litio es covalente. En los casos en donde el litio actúa como contraion la propagación debe ser escrita como la adición de un monómero a una unión covalente carbono-litio.

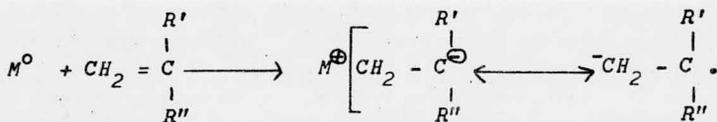
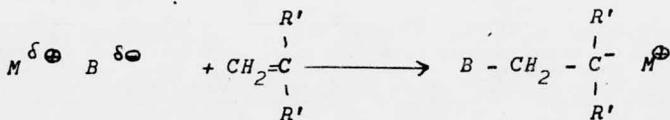
Hablando de una forma general R' y R'' debe ser un grupo donador de electrones o una función insaturada que estabilizará una

carga negativa por resonancia o por distribución de una carga inductiva.



Los grupos funcionales típicos que permiten la polimerización aniónica de un monómero son: $-CN$, $-COOR$, $-C_6H_5$ y $-CH=CH_2$.

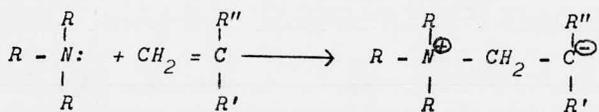
La iniciación de los centros activos puede ocurrir de dos formas:



$M^{\delta\oplus} B^{\delta\ominus}$ puede ser covalente o metal iónico de una amida, alcoholido, alquilo, arilo o hidróxido dependiendo de la naturaleza del monómero.

M^{\ominus} representa generalmente un metal alcalino que puede dar un electrón al monómero para formar un radical aniónico.

Un tercer tipo de iniciación en el cual no se involucra un contraión, se representa a continuación aunque no se haya investigado del todo.



Una base de Lewis forma una nueva unión en virtud de sus electrones sin compartir. En el paso de propagación un par iónico debe interactuar con los electrones pi del monómero para formar un nuevo par iónico.

La naturaleza del estado de transición de la propagación en un solvente orgánico (un hidrocarburo o del tipo que contiene pares de electrones) es extremadamente difícil definirlo de una manera rigurosa.

La velocidad de propagación carbaniónica obedece a una relación de reacciones de carbaniones simples en solución, las diferencias en reactividad relaciona la solvatación precisa del par iónico y de la naturaleza del contraión. Como una consecuencia directa de la solvatación del par iónico y de la formación de un complejo específico antes o después de un estado de transición, la estereoespecificidad puede probar que el complejo es de tal naturaleza y rigidez que permite una velocidad y camino de reacción. Esta es precisamente la situación que sucede con metil metacrilato en hidrocarburos como solventes, con BuLi, fluoroenil litio o reactivos de Grignard como catalizadores.

Las reacciones de terminación en polimerización aniónica se han

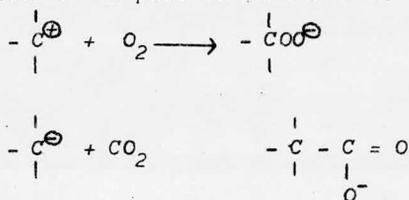
estudiado extensivamente, debido a que la mayoría de las polimerizaciones se llevan a cabo en solventes como hidrocarburos y éter, caen dentro de la clase de reacción de no terminación, debido a que la terminación ocurre solamente por virtud de impurezas tales como oxígeno y agua.

Se sabe muy poco acerca de los pasos de terminación en solventes protónicos, aunque se han estudiado un cierto número de casos, particularmente en solventes tales como amonio líquido y aminas primarias y secundarias.

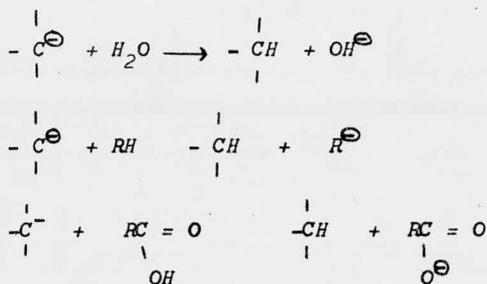
Hasta hace poco la importancia comercial de la polimerización aniónica era mínima. Sin embargo, con sistemas catalíticos de Ziegler-Natta utilizando metales de transición y con la polimerización de isopreno con Li el auge comercial se ha acelerado notablemente.

Propiedades de carbaniones.

Debido a la reactividad de carbaniones con oxígeno, dióxido de carbono y compuestos protónicos se debe tener cuidado en los sistemas de polimerización para evitar esas impurezas. De lo contrario se observarán anomalías en el paso de terminación.



y se observarán también reacciones de transferencia:



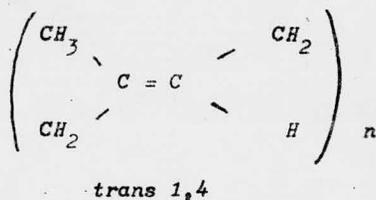
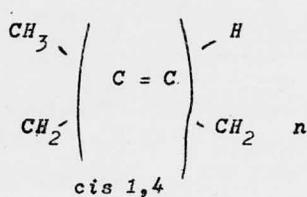
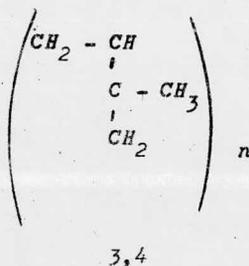
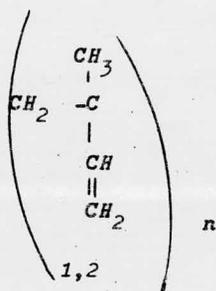
Para evitar estos problemas generalmente se trabaja con técnicas de líneas de vacío o utilizando cajas de atmósferas inertes. Referencias recientes indican que compuestos organolitios y organomagnesianos en los cuales el metal está unido a un átomo asimétrico pierde toda su actividad óptica. Más recientemente Curtin y Kochl continuaron un trabajo que había mostrado que el secbutil litio puede ser preparado por un intercambio con un compuesto organomercurio ópticamente activo. Los organolitio tienen una configuración estable a bajas temperaturas en solventes hidrocarbonados como lo indica el hecho de que la carbonación puede llevarse a cabo con un 83% de retención de la configuración. (23)

Polimerización de dienos y su estructura.

Por muchos años las polimerizaciones aniónicas iniciadas por metales alcalinos seguían un mecanismo por radicales libres. En 1912 Harries en Alemania observó que el Na polimerizaba al butadieno e isopreno a 60° .

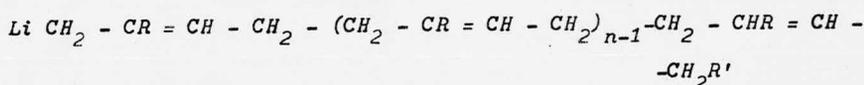
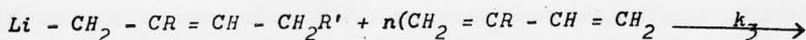
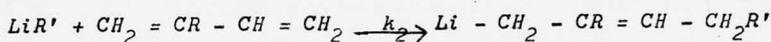
Aproximadamente al mismo tiempo una patente británica debida a

Mathews and Strange describían esencialmente el mismo proceso. Estos descubrimientos fueron la base de una extensiva producción de hule sintético en Alemania y Rusia. Los dienos que se han investigado más ampliamente son butadieno e isopreno. Debido a la presencia de los dobles enlaces se pueden presentar una variedad de segmentos estructurales. Considerando el caso del isopreno, todas o algunas de las siguientes unidades pueden estar presentes en el polímero.



El isopreno y butadieno son rápidamente polimerizados con Li metálico y alquil litio como iniciadores y las reacciones pueden representarse:





Las constantes de velocidad K_1 y K_2 representan las velocidades de iniciación cuando el Li metálico y alquil-litio son utilizados como iniciadores.

Con estos monómeros es posible obtener polímeros de adición cis y trans 1, 4, así como: 1, 2 y 3, 4. La distribución precisa de estos modos de adición en el polímero final muestran un efecto pronunciado en las propiedades físicas y mecánicas del hule sintético y es bastante claro que el solvente y el catión metal alquilo son los que causan la variación en la microestructura del polímero.

	pentano			total	
	cis	trans			
	1,4	1,4	1,2	3,4	
BuLi	92.6	0	0	7.4	88.9

Las modificaciones drásticas en la estructura del polímero causados por la adición de pequeñas cantidades de solvente activo tales como THF.

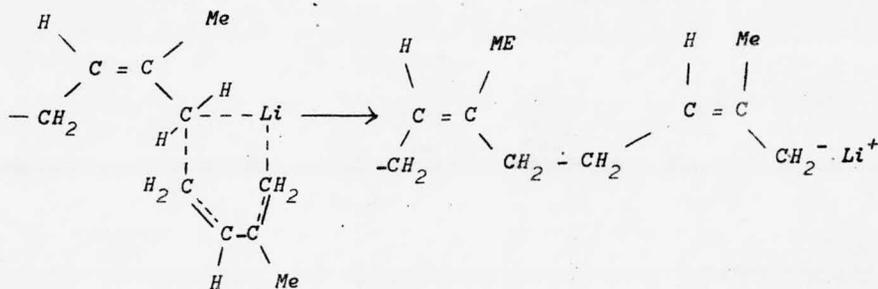
En el caso del butadieno Kuntz y Gerber encontraron que la polimerización en heptano iniciada con BuLi da unos resultados de aproximadamente cantidades iguales de cis 1,4 y trans 1,4 y el 10% de adición 1,2.

En la polimerización del isopreno iniciada con Li y sus derivados alquílicos, se observa que la alta proporción de cis 1,4 que resulta de la polimerización en solventes hidrocarbonados es el resultado de un crecimiento esencialmente covalente, o par iónico, unión carbono litio.

Interacción del isopreno y una molécula esencialmente covalente de alquil litio.

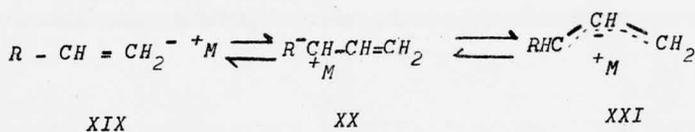
Para el alto contenido de poli-isoprenos cis 1,4 bajo estas condiciones se asume que se forma un pseudo anillo de 6 miembros.

Este tipo de complejo es esencialmente favorable para alquil litios (comparados con otros compuestos organometálicos) debido al pequeño radio iónico del litio y a la alta proporción de carácter p en sus orbitales exteriores.



Cuando la polimerización iniciada con litios se lleva a cabo en solventes básicos tales como éter o aminas, el poli-isopreno resultante contiene principalmente uniones 3, 4 con el 25% de trans 1,4. Estructuras similares resultan de polimerizaciones que se inician con otros metales alcalinos aún en solventes hidrocarbonados. Estas observaciones son fácilmente razondas en términos del radio iónico relativo y del carácter iónico en metales alcalinos de órgano derivados. Los compuestos organometálicos de Na, K, Rb y Cs serán mucho más polares y altamente disociados que los correspondientes derivados de Li. Es posible imaginar por lo tanto que la estructura básica de estos metales alquílicos se aproximan aún en solventes hidrocarbonados a la estructura del par iónico del solvente separado, propuestos para los alquil-litio.

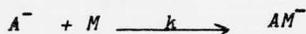
Los catalizadores reaccionan esencialmente como un anión solvatado en la polimerización de dienos, será siempre un anión alílico. El comportamiento de los metales alílicos de este tipo serán similares a los alílicos de los reactivos de Grignord y es significativo que de las tres estructuras extremas para tales derivados, la reacción con compuestos carbonilos produce derivados organometálicos correspondientes principalmente a adición 3, 4 lo cual indica que el crecimiento de los derivados del metal alílico también reaccionan como si tuvieran una estructura análoga a XX.



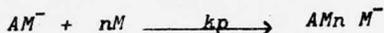
Szwarc ha racionalizado los estudios de polimerizaciones, asumiendo que en un anión alílico en resonancia la forma que contiene un carbanión secundario XX es la más reactiva. También hizo consideraciones estéricas, las cuales muestran que cuando se lleva una adición 1,4 en tales sistemas sería en forma trans. La estructura actual de un solvente disociado del derivado del metal alílico con solvente disociado como se muestra en la figura y solamente cuando el dieno se aproxima a una configuración trans es posible para el anión alílico resultante.

En el esquema siguiente propuesto por Higginson y Wooding la carga parcial negativa sobre la cadena polimérica y de aquí la tendencia para formar pares de iones es dependiente de la electropositividad del iniciador, la electronegatividad de los sustituyentes sobre el monómero.

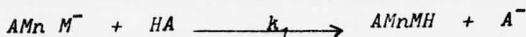
Iniciación :



Propagación



Terminación:



Por lo tanto, como se muestra en las ecuaciones anteriores, se resume, que la velocidad de propagación R_p es directamente proporcional a la concentración del anión (A^-) y al cuadrado de la concentración del monómero (M) e inversamente proporcional a la concentración del iniciador (CA).

Ecuación para la velocidad de propagación en polimerización aniónica.

$$R_p = \frac{K_p K_i (A^-) (M^2)}{K_t (CA)}$$

El grado de polimerización DP es proporcional a la relación de la concentración del monómero (M) y del iniciador (CA)

$$DP = \frac{K_p (M)}{K_t (CA)}$$

Los polímeros producidos por técnicas aniónicas se caracterizan por una distribución de su peso molecular $\bar{M}_w / \bar{M}_n \cong 1.1$ (10).

Catálisis.

Generalidades.

El término catálisis fué introducido por Berzelius para describir los efectos activos en un número de reacciones químicas por ciertas sustancias llamadas catalizadores, asumió que ejercen una fuerza catalítica sobre los reactivos. Con el desarrollo de la fisicoquímica a fines del siglo XIX y particularmente con el descubrimiento de las leyes del equilibrio químico y los principios de la teoría de las velocidades de reacción, la catálisis llegó a ser un fenómeno cinético. Ostwald definió a un catalizador como un agente que aceleraba una reacción química sin afectar el equilibrio químico, esta definición solamente es válida para reacciones reversibles y no incluye ninguna forma de autocatálisis. Sabatier consideró a la catálisis como un simple mecanismo que produce o acelera ciertas reacciones químicas por medio de sustancias que no son alteradas irreversiblemente. Esta definición es menos restrictiva que la de Ostwald. Sin embargo, la mayoría de los catalizadores llegan a ser inactivos debido a la reacción o a la presencia de contaminantes. Algunas reacciones se llevan a cabo estequiométricamente, solamente si el catalizador es transformado en una forma inactiva.

El proceso puede ser catalítico por acoplamiento con un paso de

regeneración catalítica. Si este paso se lleva a cabo simultáneamente con la reacción principal, el efecto neto no se distingue de un verdadero proceso catalítico.

Con el desarrollo de las teorías de las velocidades de reacción llegó a ser claro que los catalizadores en general disminuyen la energía de activación de una reacción.

Esto en principio es una definición útil aunque no está realmente apegada a la complejidad del fenómeno.

Debe especificarse que la disminución de la energía de activación ocurre a través de la interacción directa del catalizador con los sustratos. (24)

Funciones de un catalizador.

1.- El catalizador incrementa la velocidad de reacción debido a su habilidad para disminuir las restricciones impuestas al proceso.

2.- El catalizador logra que los participantes de la reacción interaccionen energética y estéricamente de una manera favorable.

3.- El catalizador introduce alternativas de reacción eficientes en virtud de las interacciones específicas con el sustrato.

Desde el punto de vista termodinámico, para que cualquier reacción sea posible, su cambio de energía libre debe ser negativa.

Sin embargo, a pesar de que ΔG sea negativa, la velocidad de reacción puede ser muy lenta; en tales casos, el propósito del

catalizador será aumentar la velocidad de reacción permitiendo un acercamiento más rápido a las condiciones de equilibrio, (13) (14). Aunque a menudo, un catalizador puede hacer variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces, también se encuentra que para muchas reacciones la característica más importante del catalizador es su selectividad. Se entiende por selectividad, la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado, pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada. (19)

Catálisis Homogénea.

El catalizador se encuentra disperso en una solución líquida o gaseosa y en consecuencia, actúa como una molécula individual y distinta. Debido a esta dispersión molecular, cada molécula de catalizador tiene la misma actividad.

Las moléculas del catalizador se combinan con las del compuesto reaccionante formando un producto intermedio; éste se descompone dando los productos de reacción y regenera al catalizador que así puede actuar de nuevo.

Dentro de las reacciones homogéneas, la mayor parte se llevan a cabo en fase líquida, dentro de ésta los ejemplos más estudiados son los incluidos bajo el título de catálisis ácido-base; recien-

temente, se ha empezado a estudiar la catálisis por compuestos de coordinación. Los mejores ejemplos de la especificidad y selectividad de la catálisis homogénea son las reacciones de ciclización del butadieno. (11)

Catálisis homogénea por compuestos de coordinación.

Los compuestos de coordinación de metales de transición, juegan un importante papel como catalizadores en reacciones homogéneas, heterogéneas y biológicas, incluyendo procesos de oxido-reducción, reacciones de hidrólisis, de sustitución, hidrogenación y una gran variedad de reacciones de isomerización y adición con moléculas insaturadas.

Esta extraordinaria versatilidad catalítica se debe a los siguientes factores:

- 1.- La habilidad que tienen los metales de transición para estabilizar una gran diversidad de ligando a través de la coordinación: por medio de enlaces sigma con ligandos como hidruros y enlaces pi con olefinas, acetilenos, polienos, etc.
- 2.- La existencia, relativamente estable pero altamente reactiva de complejos de alto spin de metales de transición, que permiten intermediarios reactivos como compuestos penta o tetracoordinados.
- 3.- La diversidad de estados de oxidación y números de coordinación que presentan los metales de transición.

Los catalizadores homogéneos, consisten de un metal central, átomo o ion, rodeado por un número de ligandos arreglados de una

forma regular, la cual, depende de la configuración electrónica del metal, tamaño y carga de los ligandos y otros factores.

El metal central, es un elemento de transición que se caracteriza por tener incompletas las capas electrónicas d. Los ligandos que rodean el átomo central pueden ser iones, radicales o moléculas.

Los complejos de los elementos del grupo VIII, presentan una reactividad especial ya que poseen propiedades que contribuyen a la actividad del catalizador como son la transferencia de electrones, la estabilidad del enlace y la sustitución de ligandos. La selectividad de un catalizador está asociada con los sitios de coordinación favorables, la configuración electrónica y el número de electrones transferibles.

Los principales tipos de reacciones, las cuales, se llevan a cabo por catálisis homogénea que se han estudiado son la hidrogenación y deshidrogenación.

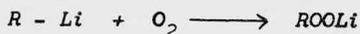
El reciente desarrollo de los sistemas de hidrogenación homogénea ha sido de gran ayuda para entender varios de los factores que envuelve la hidrogenación catalítica; por ejemplo, los productos intermedios de la reacción son más fácilmente identificables en catálisis homogénea que los productos quemisorbidos de la catálisis heterogénea.

Compuestos organometálicos.

La alta reactividad de los compuestos organometálicos, su fácil preparación y su solubilidad los caracteriza por su gran valor para síntesis. Se ha considerado la importancia de los iniciadores de alquil-litio en la síntesis de polidienos estereoespecíficos, al igual que el carácter de no terminación en la polimerización aniónica.

Muchos trabajos recientes se han dirigido a la síntesis de polímeros, particularmente aquellos que tienen una importancia comercial como elastómeros termoplásticos. Organolitios de alto grado de pureza se necesitan para producir el carácter elastomérico del material y perfección en la estructura para su máximo potencial.

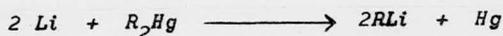
Los organolitios son muy reactivos con contaminantes atmosféricos, en particular agua y oxígeno.



Todos los métodos para preparar compuestos de organolitio son a partir de Li metálico. La fuente más común para obtener litio

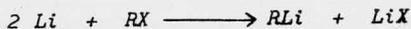
es en forma de dispersiones en aceite mineral. Para utilizarlo es necesario limpiarlo con hexano o un solvente similar, el cual disuelve la grasa protectora.

Cuando desea usarse inmediatamente el alquil litio puede obtenerse a partir de un compuesto de mercurio.



Es necesario emplear un solvente inerte que puede ser éter de petróleo o benceno, si se utiliza éter, el producto debe utilizarse inmediatamente.

Estos compuestos pueden prepararse también por la reacción entre Li metálico y haluros de alquilo, pero una de las dificultades es evitar la presencia de haluros en el producto.

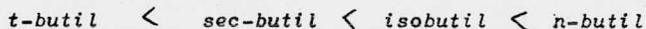


La reacción se lleva a cabo en éter de petróleo, ciclohexano, benceno o éter en atmósfera de nitrógeno.

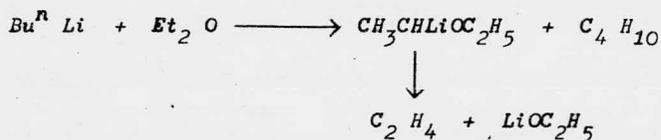
En alifáticos, los cloruros se prefieren a los bromuros y con la importante excepción del yoduro de metilo, los yoduros no pueden ser usados dado que reaccionan rápidamente con los compuestos organometálicos.



La concentración de n-butil litio en éter disminuye su valor a la mitad en aproximadamente una semana a 25 grados, es ventajoso guardarlo en un refrigerador. Los alquil litio secundarios y terciarios son menos estables en éter el orden es:



La reacción consiste principalmente de un ataque nucleofílico sobre el carbono alfa seguido por la eliminación de la olefina.



El THF es atacado más rápidamente por un alquil litio que el dietil éter debido a que el solvente más básico (donador) incrementa el carácter nucleofílico del carbanión del átomo de carbono unido al litio.

El n-butil litio es mucho más estable en hidrocarburos que en éter, especialmente en hexano y heptano purificado y además protegidos en contra del aire y la humedad.

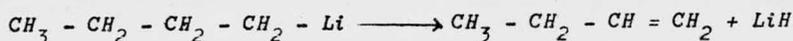
El n-butoxido de Li es soluble en soluciones de n-butil litio por esta razón debe observarse que la ausencia de precipitado no es prueba suficiente de que el oxígeno ha sido excluido. En muchas ocasiones los alcohóridos de Li así formados catalizan la descomposición de los alquil-li. Esto no es solo importante

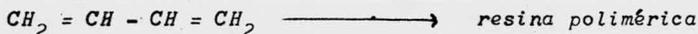
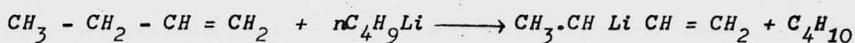
para el almacenamiento de *n*-butil litio sino para el uso de alquil litio secundarios y terciarios. Por ejemplo, soluciones de *t*-butil litio pueden calentarse en hexano sin pérdida apreciable debido a la descomposición térmica de los reactivos, pero se descomponen relativamente pronto en presencia del butóxido. La adición de alquil-litio o Li metálico a diolefinas conjugadas da como resultado una polimerización estereo-regular, la más conocida es la conversión de isopreno a un polímero sintético 1, 4 *cis*, similar al gutta percha. Tales dienos conjugados son fácilmente polimerizados, más que olefinas simples.

Propiedades y constitución.

Los compuestos de organolitio son con pocas excepciones solubles, no solamente en éter sino también en parafinas. Altamente sensibles a la humedad y al oxígeno (los compuestos puros de alto contenido de litio, se inflaman en el aire), deben ser manejados en vacío o en atmósfera inerte, de preferencia nitrógeno. (5)

Butil-litio. Líquido a temperatura ambiente. Puede destilar lentamente aproximadamente a 100 grados y es descompuesto rápida y completamente a 150 grados, principalmente a buteno (aproximadamente 92%), butano (8%) y el hidruro de litio. Su densidad es de 0.77 g/cm³ a temperatura ambiente. (7)





Para determinar el punto de fusión el n-butil litio se enfrió a -76°C , durante una hora con agitación mecánica.

Solamente se observó un gran incremento en la viscosidad sin ninguna señal de cristalización.

Reacción de interconversión halógeno metal con compuestos de organo-litio.

La reacción de un derivado halogenado con un compuesto organometálico, en la cual un intercambio de halógeno y metal tiene lugar, se conoce como reacción de interconversión halógeno-metal (Li).

Los compuestos organolitio son empleados como intermediarios sintéticos e inmediatamente después de su preparación pueden ser usados para otras reacciones.

Debido a su carácter fuertemente básico son empleados estos compuestos, especialmente el n butil litio, como bases en varias síntesis de productos naturales. En general estos compuestos funcionan en todas las reacciones que son características de los reactivos de Grignard.

No presentan ventaja con los reactivos de Grignard en el sentido de que son más caros los compuestos de organolitio.

Sin embargo, debido a su gran reactividad pueden ser usados en

reacciones donde los reactivos de Grignard no funcionan. Los reactivos más simples tales como fenil litio y n butil litio, se preparan fácil y económicamente por la reacción de un halógeno orgánico con Li metálico.



Muchos halógenos orgánicos no reaccionan satisfactoriamente con Li metálico para formar compuestos RLi o con Mg metálico para formar reactivos de Grignard. Aunque muchas veces pueden ser obtenidos por una reacción de interconversión halógeno-metal. Las reacciones de interconversión halógeno-metal también han sido observadas con compuestos organometálicos de sodio, magnesio, bario y aluminio. El mecanismo de la reacción de interconversión halógeno metal no ha sido ampliamente investigada. Se ha establecido que la reacción es reversible y rápida aún a bajas temperaturas. La facilidad de interconversión es proporcional al grado de polarización positiva de los átomos de halógeno. El yodo relativamente positivo y el bromo se intercambian fácilmente con Li. El Cl menos positivo se intercambia con mayor dificultad y el flúor no presenta reacciones de interconversión. Para propósitos prácticos la interconversión halógeno metal es reducida íntegramente a bromuros y yoduros. Algunos ejemplos de interconversión involucrando cloruros se han encontrado, pero para la mayoría de los cloruros estas reacciones no se llevan a cabo.



Ningún fluoruro orgánico se ha observado en estas reacciones de interconversión. Las reacciones tienen efecto más rápido en éter dietílico, el éter di-n-butílico es un solvente satisfactorio, la dimetil anilina, benceno, ciclo hexano y éter de petróleo son menos efectivos. Por otra parte, el bajo punto de ebullición del éter de petróleo parece ser especialmente útil para reacciones que incluyen alquil litios secundarios y terciarios los cuales no pueden ser preparados o usados en éter.

Las reacciones pueden tomar cursos enteramente distintos en éter de petróleo que en éter. Mezclas de éter, benceno se han empleado en varias reacciones de interconversión, permiten que las reacciones se lleven a cabo a temperaturas de reflujo de 60-65 grados.

Generalmente los monobromuros y yoduros de compuestos aromáticos simples, tales como, benceno, naftaleno, anisol y dimetil anilina fácilmente entran en reacciones de intercambio con n-butil litio para dar altos rendimientos de compuestos aromáticos de Li. La reacción de interconversión no ofrece ventaja para la preparación de muchos de esos compuestos de organo-litio, los cuales pueden ser obtenidos directamente de un halogenuro orgánico y litio metálico.

Por otra parte, la preparación de ciertos compuestos aromáticos de Li, directamente de Li metálico es acompañado por la formación de productos indeseables.

Esos molestos sub-productos, los cuales a menudo causan dificultad en el aislamiento y purificación del producto final de reacción, pueden ser ampliamente evitados cuando los compuestos organolitio son preparados por el método de intercambio halógeno-metal. Algunos haluros que no reaccionan totalmente con Li, reaccionan fácilmente en intercambio halógeno metal para obtener el compuesto organolitio deseado. (20)

Terbutil-litio. Sin color cristalino, soluble en hidrocarburos y sublimado a 70 grados y 0.1 mm, el más volátil, no funde pero descompone lentamente a 140 °c, si la solución en heptano se calienta, descompone. (26)

El *t*-butil litio se ha preparado en solución para uso en síntesis, es fácilmente soluble en hidrocarburos.

Síntesis de los catalizadores.

Los métodos para la preparación de compuestos de organolitio son a partir de Li metálico. Es conveniente tenerlo en forma de una arena muy fina para aumentar la superficie de contacto y estar perfectamente libre de óxidos, carbonatos o nitruros.

Los compuestos de organolitio se pueden preparar haciendo reaccionar Li metálico y haluros de alquilo, pero una de las dificultades es evitar la presencia de haluros en el producto.



La reacción se lleva a cabo en éter de petróleo, ciclohexano, benceno o en éter y en atmósfera de nitrógeno. Para la preparación de los n butil e isómeros se empleo hexano. (9)

Para la síntesis de los compuestos organolitios fué necesario sintetizar los compuestos halogenados.

La técnica empleada fué la siguiente:

Enfriando el alcohol primario se trata con 0.5 moles de ácido sulfúrico concentrado y se adicionan 1.25 moles de HBr al 48%.

La mezcla se calienta durante varias horas. Los alcoholes secundarios y terciarios reaccionan sin la adición de ácido sulfúrico, para evitar la formación de alquenos.

1.- Los bromuros de alquilo volátiles se destilan directamente de la mezcla de reacción.

2.- La preparación de los bromuros menos volátiles se lleva a cabo dejando la reacción en reflujo durante 6 horas. Después se destila.

Purificación.

El producto se agita cuidadosamente con H_2SO_4 6 HCl concentrado en un embudo de separación para disolver el éter formado como sub-producto. Se lava con agua. Para eliminar el ácido se le adiciona una solución de bicarbonato de Na y se lava otra vez con agua, se seca sobre cloruro de calcio y se destila con una columna vigreux. De esta manera se obtuvieron los bromuros de isobutilo y terbutilo. (12) (13)

Arena de litio.

Se coloca el Li en un matraz de una boca con nujol y un agitador mecánico. Se calentó a $200\text{ }^{\circ}C$ (la temperatura de fusión del Li es de $181\text{ }^{\circ}C$). Cuando ya está fundido el Li se agita energicamente. Se guarda en hexano.

Condiciones experimentales.

Los compuestos de organolitio son preparados y manejados de la misma forma que los reactivos de grignard.

Son extremadamente sensibles al aire y a la humedad. Por lo tanto los aparatos deben estar perfectamente secos y una atmósfera inerte debe ser mantenida todo el tiempo. Se utiliza un matraz de tres bocas como recipiente de reacción, provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico, un embudo de goteo y se usa nitrógeno seco como atmósfera inerte.

El solvente usado comunmente para reacciones en donde intervienen los compuestos organometálicos es éter dietílico. Debe estar seco y libre de etanol (generalmente secado sobre Na metálico).

Las soluciones étereadas deben ser usadas luego de ser preparadas.

Para la preparación de los compuestos organometálicos se tuvo que preparar antes éter anhidro, el cual se obtuvo lavando primero con solución saturada de sulfato ferroso para eliminar oxidantes presentes en el éter. Después se lava con solución diluida de ácido sulfúrico, para quitar posibles insaturaciones.

Después de todos estos lavados se seca con CaCl_2 anhidro hasta que flote en el éter. Enseguida se pone en un matraz bola a reflujo con tiras de sodio recién hechas, durante tres días aproximadamente y se hacen pruebas para saber si aún tiene humedad. Se destila y se recibe sobre mallas moleculares.

Técnica experimental.

En un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador, un termómetro y un embudo de adición se colocan 200 ml de éter.

Después de que el aparato ha sido saturado con N seco libre de oxígeno, se colocan 8.6 g de la arena de litio en el matraz de reacción. Con agitación se empieza a adicionar la solución de bromuro. La mezcla de reacción es entonces enfriada a -10 grados centígrados por inmersión del frasco en un baño de hielo seco-acetona. El sobrante de bromuro en solución es adicionado en un tiempo de 30 minutos manteniendo la temperatura a -10 grados.

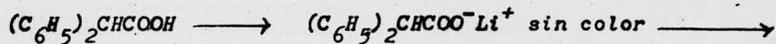
Después que la adición es completa la mezcla de reacción se deja calentar de 0 a 10 grados con agitación durante una o dos horas. La mezcla se filtra entonces bajo atmósfera de N por decantación a través de un tubo angosto saturado de N. El rendimiento es del 80 al 90 %. (15), (14), (16).

Método para la determinación de la concentración de alquil-litio.
Los reactivos de alquil-litio han tenido un incremento notable en síntesis orgánicas. Los productos comerciales generalmente van acompañados con un análisis, pero a menudo las soluciones recientemente preparadas se descomponen, siendo de una coloración oscura, la mayoría de estas soluciones se deterioran después de que el recipiente que las contiene ha sido abierto.

Por lo tanto siempre es deseable un análisis del alquil-litio. Se utiliza ácido difenil acético que tiene la ventaja de ser un sólido estable. Se utilizan generalmente 0.5 g de ácido difenil

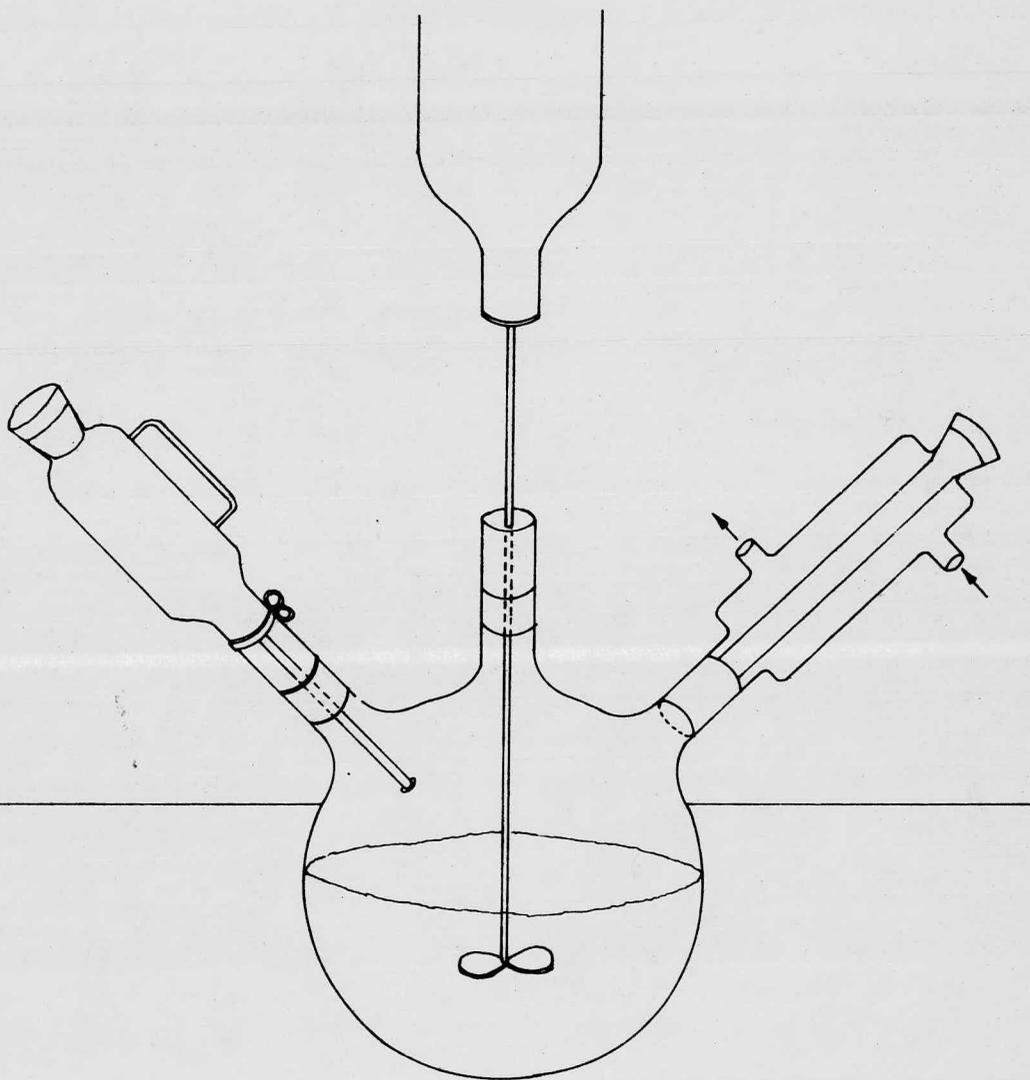
acético y se disuelven en 10 ml de THF y la solución de alquil litio se introduce con una jeringa hasta que se alcance el punto indicado por una coloración amarilla./

El color amarillo indica la formación de:



después de que todos los protones carboxílicos se hayan consumido.

(17), (18).



Técnicas de alto vacío.

Empleando las técnicas de alto vacío, las sustancias sean activas o no, se aíslan, se purifican y se preservan, se consigue examinar y hacerlas reaccionar químicamente con una facilidad y un control que no es asequible por otro medio. El manejo de una sustancia volátil a bajas presiones depende de la rapidez de difusión de su vapor a todas las partes del aparato. La presencia de todos los gases que condensan por debajo de -150 C a una presión parcial de más de 10^{-3} mm no es deseable, ya que pueden causar cierre de gas, los cuales impiden la libre distribución del vapor. Por enfriamiento de una parte del sistema a temperatura a la que la presión de vapor de la muestra es muy pequeña, la energía de traslación de las moléculas se elimina irreversiblemente, se consigue un traslado casi cuantitativo, con lo que la sustancia se recoge como un líquido o un sólido.

Para llevar a cabo esto y otras operaciones mucho más complicadas que son posibles, se requiere un aparato cerrado y provisto de una bomba, manómetro, llaves, colectores, mercurio y lubricantes. En la mayoría de los casos, la serie de recipientes necesarios se proyecta para un fin específico, su complejidad viene determinada por lo variable de la manipulación a realizar. Normalmente los aparatos se fabrican con tubo de vidrio, llaves y uniones esmeriladas, junto con tal variedad de otras piezas más, que van más allá de la capacidad del investigador para soplar vidrio y han de ser preparadas por un soplador profesional.

Como se acaba de decir, el vidrio se usa como material de construcción en la mayor parte del aparato. Pero ciertos factores, como la temperatura a la que se realizan las reacciones, la actividad química de los materiales empleados y las condiciones mecánicas a conseguir condicionan su uso, siendo a veces sustituido, en una o en la totalidad del aparato, por sílice, porcelana, alúmina, alúmina fundida o metales.

La disponibilidad de esmerilados intercambiables y de otros métodos útiles para unir tubos de materiales diferentes, ha reducido en mucho el problema de fabricar un aparato construido parcialmente de vidrio. Sin embargo, el vidrio presenta muchas ventajas, entre las que se pueden enumerar su transparencia, su completa resistencia química a prácticamente todas las sustancias, su baja solubilidad, despreciable presión de vapor y la facilidad con que se trabaja. El mercurio presenta también sus ventajas sin las que la neumática no se hubiera desarrollado.

Los aparatos de vidrio deben disponer de un soporte adecuado. Se puede construir un enrejado con ángulo de hierro ranurado junto con barras de acero de media pulgada de diámetro, cruzadas vertical y horizontalmente a las que se acoplan las correspondientes nueces y pinzas. También se puede asegurar una fila de plataformas la una con la otra mediante barras largas y nueces. La ventaja del armazón es que no viene restringido en la altura y puede construirse desde el suelo o sujetarse a la pared. Vale la pena mencionar que las pinzas para sujetar el vidrio se han de

forrar con asbesto mejor que con corcho, el cual puede arder si se encuentra cerca de una llama. Cuando una pieza del aparato se ha terminado, la inevitable tensión a que se somete al sujetarlo con las pinzas puede atenuarse calentando secciones hasta el punto de ablandamiento y acoplando las pinzas mientras el vidrio es todavía plástico.

Con el fin de evitar el riesgo de fugas en los aparatos destinados a alto vacio es conveniente siempre que sea posible, hacer las juntas por fusión. Cuando las conexiones han de abrirse, se utilizan tubos de goma de alta presión o juntas de vidrio esmerilado. Se escogen estas últimas siempre que su precio no las haga prohibitivas, ya que presentan la ventaja de la facilidad con que hacen posible un vacio sin fugas.

Generalmente, es necesario poder aislar ciertas secciones de una pieza del aparato con el fin de regular, cortar o desviar el flujo de gas. Para este propósito se emplean llaves y válvulas o cierres de mercurio, si los vapores de mercurio contaminan en menor grado que la grasa de las llaves. Para lograr éxito en el uso de estas llaves es condición que sean lubricadas correctamente con una grasa convenientemente escogida para el trabajo a realizar. La llave se calienta ligeramente sobre una llama pequeña y se extiende una mínima cantidad de grasa sobre la superficie esmerilada, excepto sobre las áreas inmediatamente encima o abajo de los agujeros. La grasa no debe extenderse con el dedo porque

la humedad natural y la grasa de la piel tienen una presión de vapor apreciable.

Una buena bomba rotatoria producirá un vacío de aproximadamente 5×10^{-3} mm de mercurio en un sistema de vidrio libre de fugas esto es adecuado para la mayor parte del trabajo preparativo. Un vacío de 10^{-6} mm se alcanza fácilmente con una bomba de difusión de mercurio o aceite unida a una bomba rotatoria y puede ser necesario en algunos casos, especialmente cuando los reactivos o productos tienden a descomponerse por trazas de agua que permanecen en el vidrio a la presión alcanzada por la bomba rotatoria.

Notas de precaución. El escape de todas las bombas rotatorias debe llevarse por un tubo a una campana. El no observar esta sencilla precaución ha conducido a accidentes fatales.

Debe vigilarse el vidrio cuando se opera en una línea de vacío.

Las propiedades de algunas grasas corrientemente utilizadas se dan en la tabla.

Grasa	Naturaleza química	Observaciones
Apiezon N	Hidrocarburo	Temperatura máxima de trabajo 35 grados.
Apiezon L	Hidrocarburo	Presión de vapor a 33 c, 10^{-3} mm.
Apiezon T	Hidrocarburo	Temperatura máxima de trabajo 120 grados.
Silicona	Silicona	Util para trabajo en alto vacío.
kel- F	Fluoclorocarbano	Adecuada para experiencias con compuestos fluorados. (25), (26)

Técnica para la polimerización del isopreno.

Se muestra a continuación un diagrama del aparato empleado. El aparato en forma de U tiene como finalidad obtener un mejor control de la temperatura y lograr una mezcla del isopreno con el catalizador.

Se introdujeron 9 ml de hexano en el matraz A y la condensación de A hacia B y de B a C se llevó a cabo a alto vacío y por medio del enfriamiento de los B y C en aire líquido. Se sigue el mismo procedimiento para destilar 3 ml de isopreno.

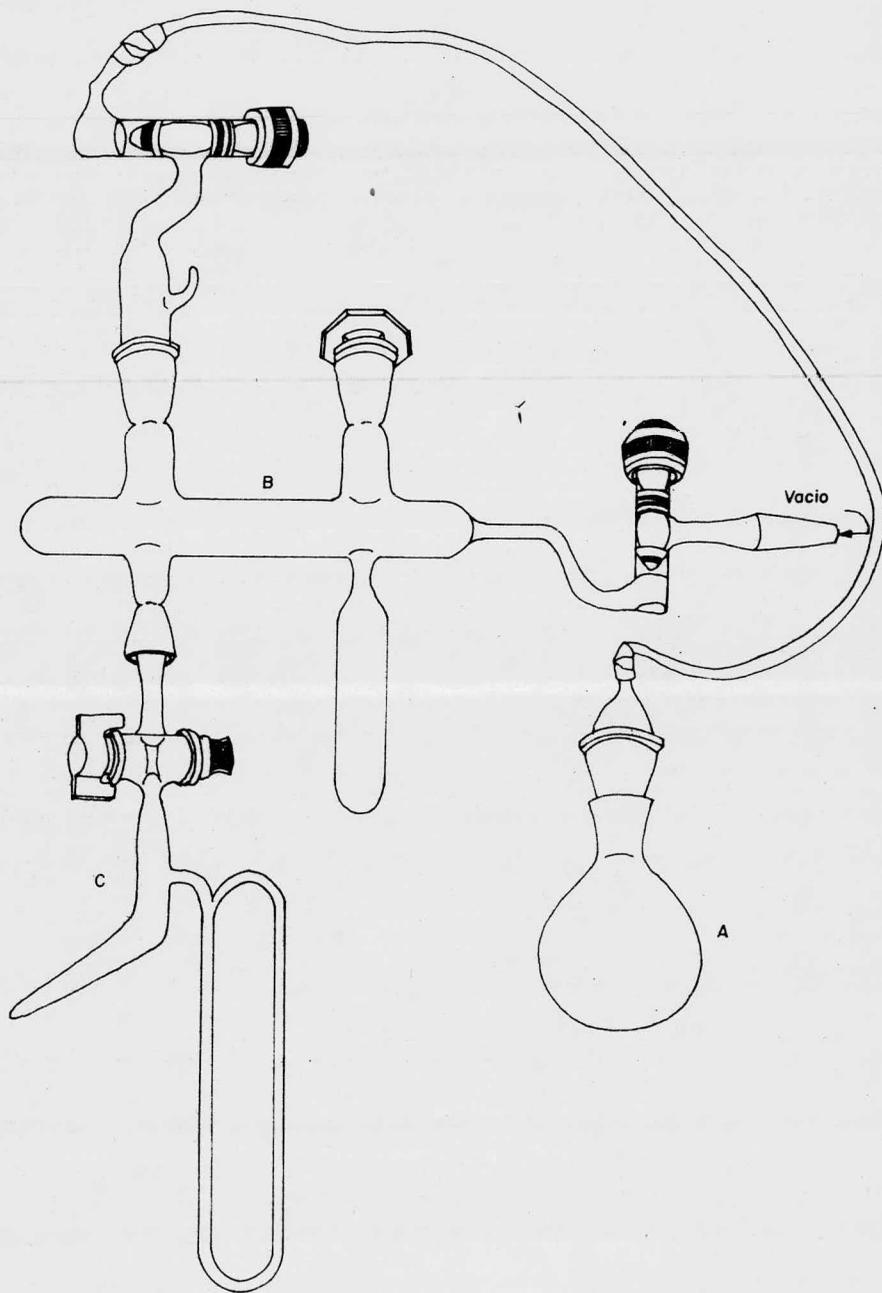
Entonces se adiciona el catalizador dentro del tubo C, utilizando una jeringa y trabajando además en una cámara de nitrógeno.

Se mezcla el catalizador con el isopreno por rotación del envase en un baño de hielo.

Ya completa la polimerización, se transfiere el producto en una cámara de N a un frasco y se le adicionan unas gotas de metanol para inhibir la polimerización.

Purificación del hexano.

Se trata el n-hexano con ácido sulfúrico con agitación durante varias horas y se destila.



Determinación del peso molecular.

Existen diversos métodos para determinar pesos moleculares de macromoléculas entre ellos se encuentran: presión osmótica, difusión de la luz, sedimentación y viscosimetría.

La viscosidad es una propiedad de las disoluciones de macromoléculas que depende del peso molecular.

Las determinaciones de la viscosidad son importantes en el estudio de los polímeros. Utilizando medidas de viscosidad se puede determinar el peso molecular promedio y pueden tomarse ciertas conclusiones cualitativas.

Los líquidos, al igual que los gases, oponen resistencia a fluir, a esto se le llama viscosidad. La viscosidad se considera como fricción interna, la cual impide movimiento relativo de porciones adyacentes de la sustancia.

La fuerza f que se requiere para que una capa de fluido (líquido o gas) de área A se mueva a una velocidad v , con respecto a otra capa de la misma área separada por una distancia a , está dada por la ecuación:

$$f = n \frac{Av}{a}$$

n es el coeficiente de viscosidad de fluido, se mide en poises y es una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza del fluido y de su temperatura. El coeficiente de viscosidad tiene un poise cuando $f = 1$ dina, $A = 1 \text{ cm}^2$, $v = 1 \text{ cm/seg}$ y $a = 1 \text{ cm}$.

El coeficiente de viscosidad puede medirse utilizando la ecuación de Poiseville:

$$\eta = \frac{t r^4 \Delta P}{8 V l}$$

donde t es el tiempo requerido para que fluya un volumen V de fluido a través de un capilar de radio r y longitud l , cuando se le aplica una diferencia de presión ΔP . (19), (20).

Este método de determinación del peso molecular es relativo, al contrario de los otros que son absolutos, pero las medidas son más fáciles de realizar, requieren de un equipo más sencillo y pueden servir para calcular el peso molecular de una muestra de concentración conocida del polímero.

Se puede considerar que la viscosidad mide la resistencia a fluir de las disoluciones, al añadir a un disolvente moléculas de polímero, la viscosidad se incrementa invariablemente respecto a la del disolvente puro. Para relacionar este incremento de viscosidad con las propiedades del soluto, se hace uso de diferentes coeficientes formales de viscosidad de la disolución que dependen de los coeficientes de viscosidad experimentales.

η_0 para el disolvente y η para la dilución

Viscosidad relativa $\eta_r = \eta / \eta_0$

Viscosidad específica $\eta_{sp} = \eta_r - 1$

Viscosidad intrínseca $n = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n_{sp}}{c}$

$$n = \lim_{c \rightarrow 0} \ln \frac{n_r}{c}$$

donde c es la concentración del soluto, generalmente en g/100 ml de solución.

Como la viscosidad es proporcional al tiempo, en las relaciones anteriores se puede sustituir T por n y T_0 por n_0 .

Berl, Biltz y Ostwald, indicaron la existencia de una relación, entre el peso molecular de un polímero y su capacidad para producir soluciones de gran viscosidad; Staudinger formuló una relación cuantitativa entre la capacidad relativa de espesamiento de un polímero en solución y su peso molecular. Kramer expresó dicha relación de la siguiente forma:

$$[\eta] = KM^a$$

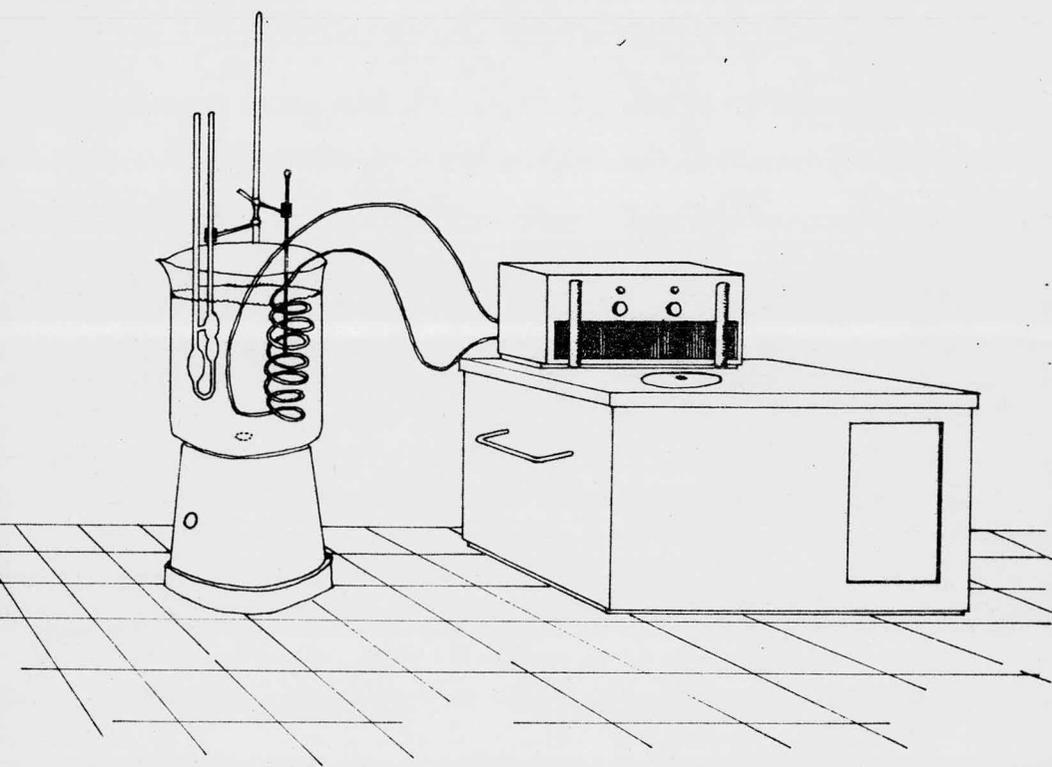
en donde $[\eta]$ número límite de viscosidad o viscosidad intrínseca, M peso molecular promedio del soluto K y a constantes.

Las constantes K y a son conocidas como constantes de Staudinger, las cuales dependen de la naturaleza del polímero, disolvente usado y temperatura.

Para obtener la viscosidad intrínseca se miden las viscosidades tanto del solvente como de disoluciones a diferentes concentraciones para después construir gráficas con los valores, ya sea como n_{sp} / c

o $\ln n_r / c$ contra la concentración; extrapolando esta a cero, se obtiene la viscosidad intrínseca.

El viscosímetro utilizado fué el de Ostwald, se colocó en un baño a temperatura constante y los tiempos de flujo se determinaron con un cronómetro. (21)



RESULTADOS

Los sistemas estudiados se resumen en la Tabla I, en donde se presentan los pesos moleculares medios obtenidos por viscosimetría para los diferentes compuestos alquil-litio empleados como iniciadores en la reacción de polimerización del isopreno. Los valores son reportados para diferentes tiempos de reacción.

En las tablas II a X se presentan los diferentes parámetros empleados en las determinaciones de pesos moleculares.

TABLA I.

<i>Nombre del catalizador</i>	<i>tiempo de reacción</i>	<i>peso molecular</i>
<i>n - butil litio</i>	<i>30 minutos</i>	<i>144.93</i>
<i>n - butil litio</i>	<i>60 minutos</i>	<i>6377.78</i>
<i>n - butil litio</i>	<i>120 minutos</i>	<i>41700.45</i>
<i>isobutil litio</i>	<i>30 minutos</i>	<i>530.48</i>
<i>isobutil litio</i>	<i>60 minutos</i>	<i>2819.79</i>
<i>isobutil litio</i>	<i>120 minutos</i>	<i>6487.0</i>
<i>terbutil litio</i>	<i>30 minutos</i>	<i>397.24</i>
<i>terbutil litio</i>	<i>60 minutos</i>	<i>543.36</i>
<i>terbutil litio</i>	<i>120 minutos</i>	<i>690.05</i>

TABLA II. n - butil litio.

Solvente: Benceno.

Tiempo de reacción: 30 minutos.

Tiempo de flujo del solvente: 259.45

$K = 0.00145$

$\alpha = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.44	318.3	0.2268	0.515
2	0.22	261.5	0.0079	0.035
3	0.11	268.2	0.033	0.300

PESO MOLECULAR: 144.93

TABLA III. n - butil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: 60 minutos.

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100ml)	tiempo (seg.)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.7806	443.4	0.0975	0.1249
2	0.7025	438	0.08415	0.1197
3	0.6322	435.6	0.0782	0.1236

PESO MOLECULAR: 6377.78

TABLA IV. n- butil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: dos horas.

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg.)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.8478	720.5	0.7834	0.924
2	0.6782	521.5	0.2908	0.428
3	0.5425	516.2	0.277	0.511
4	0.434	495.1	0.2254	0.5195
5	0.3472	489	0.2103	0.6059

PESO MOLECULAR: 41 700.45

TABLA V. Isobutil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: 30 minutos.

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg.)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.9016	420.9	0.04183	0.0463
2	0.7212	418.46	0.0357	0.0495
3	0.577	413.49	0.0234	0.0405

PESO MOLECULAR: 530.48

TABLA VI. Isobutil litio.

Solvente: Dioxano

Tiempo de reacción: 60 minutos

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg.

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg.)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.768	429.16	0.0622	0.08109
2	0.6912	426.6	0.0559	0.0809
3	0.622	424.2	0.05	0.0803

PESO MOLECULAR: 2 819.79

TABLA VII. Isobutil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: dos horas.

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg.

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.4342	425	0.0519	0.1195
2	0.3907	422	0.045	0.1151
3	0.3516	421.3	0.042	0.1194

PESO MOLECULAR: 6 487

TABLA VIII. Terbutil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: 30 minutos/

Tiempo de flujo del solvente: 415 seg

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.44	433.4	0.09	0.04
2	0.28	423.3	0.0714	0.02

PESO MOLECULAR: 397.24

TABLA IX. Terbutil litio.

Solvente: Dioxano.

Tiempo de reacción: 60 minutos.

Tiempo de flujo del solvente: 404 seg.

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.7154	415.53	0.0285	0.0398
2	0.4292	410.5	0.01608	0.0374

PESO MOLECULAR: 543.36

TABLA X. Terbutil litio.

Solvente: Dioxano

Tiempo de reacción: dos horas.

Tiempo de flujo del solvente: 412.5 seg.

$K = 0.00145$

$a = 0.5$

Experimento	concentración (g/100 ml)	tiempo (seg)	$t/t_0 - 1$	n_{sp}/c
1	0.8406	432.5	0.0484	0.0575
2	0.6725	429.5	0.0412	0.0612
3	0.538	423.4	0.0264	0.049

PESO MOLECULAR: 690.05

CONCLUSIONES.

Se determinaron los pesos moleculares de poliisopreno formados por la reacción iniciada con *n*-butil litio, isobutil-litio y *ter*butil-litio, encontrándose una gran dependencia de acuerdo a la estructura del iniciador utilizado.

Dado que en el tratamiento cinético de dicha reacción de polimerización es necesario tomar en consideración al fenómeno de asociación que presentan estos compuestos alquil-litio en solución, el cual está relacionado con la estructura de los diferentes grupos alquilo.

Esta asociación ocasionará una alteración del equilibrio "especies activas-monomero" determinante en la velocidad de polimerización.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Abdel, Kader M Hilal. Contribution to the stereospecific polyisoprene using n butyllithium catalyst. *J. Chem UAR. No. 4, 583-86 (1969).*
- (2) Adams y Raynor. Q
Química Inorgánica Práctica Avanzada.
Ed. Reverté
- (3) Bawn and Ledwith. *Quarterly Reviews, Stereoregular addition polimerization.*
1962, 16, 361, 382-383.
- (4) Brandrup, J EH
Polymer Handbook
Immergutt Ed.
1975.
- (5) Coates, G. E.
Organometallic compounds.
London (1960)
- (6) Crompton, T. R.
Chemical Analysis of organometallic compounds.
Chapter 1, Vol 1
Academic Press, N.Y.
- (7) *Chimia* 18, 1964 April. Some physical properties of n and sec butyllithium
- (8) Daniels Mathews, William, Bender Albert
Experimental Physical Chemistry
Mc Graw Hill Book, Co. Inc.
1965
- (9) Dodd, R. E., PL Robinson
Química Inorgánica Experimental
- (10) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology.*
Ed Bourd Herman Pág IV-12
- (11) Farkas, A. *Hydrocarbon processing.* May, June (1971)
- (12) Flory, Paul J.
Principles of polymer chemistry
Ithaca, N. Y.
1953
- (13) Glastone, S.
Tratado de Química Física
Ed. Aguilar, 1972
- (14) Hougen O. A., Watson.
Chemical process principles.
3a. Part Kinetics and catalysis.
N. Y. 1947

- (15) *Journal of american chemical society*. 71, 1499 (1949). Preparation of n butyllithium.
- (16) *Kann y Marvel. Organic Synthesis 1*, (1) Métodos de preparación de bromuros de alquilo.
- (17) *Kofron, William and Leonam Baclawske. J. Org. Chem. Vol 41 No. 10, 1976*
- (18) *Leigh C. Anderson, Werner E. Backmann. A manual for the Organic chem. lab. John Willey N. Y.*
- (19) *Levenspiel. Ing. de las reacciones químicas Ed. Reverté, S.A. España, 1974*
- (20) *Organic Reaction. Chapter 7. The halogen metal interconversion reaction with organolithium compounds. 339-353.*
- (21) *Reed, P. J. and Urwin. J. of Organometallic chemistry . pág 1, 39 (1972)*
- (22) *Sandler, Sand Kuro Wolf. Organic functional groups preparation. Pág 118 N. Y. 1968*
- (23) *Seymour, Raymond Benedict. Introduction to Polymer Science.*
- (24) *Schrauzer. Transition metal in homogeneous catalysis Third chapter.*
- (25) *Urquiza. Experimentos de fisicoquímica. Ed. Limusa.*



Impresiones Lupita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.
TEL. 548-49-79