



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

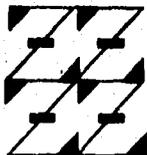
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

24
Zej

SINTESIS Y POLIMERIZACION VIA METATESIS
POR APERTURA DE ANILLO DE UN
NUEVO NORBORNENO QUE CONTIENE
3,5-DI-TERT-BUTIL-4-HIDROXIBENZOIL
COMO GRUPO ANTIOXIDANTE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
EDMUNDO MIRANDA JAIME

U.N.A.M.
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO E: E
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D.F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/002/96

SR. EDMUNDO MIRANDA JAIME
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

- PRESIDENTE: QUIM. FERNANDO CANTU GARZA
- VOCAL: DR. MIKHAIL TLENKOPATCHEV
- SECRETARIO: QUIM. TERESA MENDOZA MATA
- SUPLENTE: QUIM. CECILIA BUGINA MATSUBARA ODA
- SUPLENTE: QUIM. MIKI OTANI INURA

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 12 de febrero de 1996

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZARAGOZA
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERIA QUIMICA


ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

<IRM

**A mis padres
Martha y Agustín**

**Que esto no sea una dedicatoria
sino un reconocimiento
a su esfuerzo y paciencia
Los quiero mucho.**

**A mis hermanos
Carmen
Sergio
Ernesto
Rogelio
y
Enrique**

**Por su apoyo
y porque sé que siempre
contare con ellos.**

**A todos las personas que formaron parte de mi vida
y que, por no mencionar nombres para no olvidar a nadie,
solo menciono los lugares donde los conoci
del CCH azcapotzalco,
de los equipos
Academia Río Blanco
Piratas Exhibición
y Real Zaragoza
gracias a todos.**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata por permitirme pertenecer a su equipo de trabajo y de esa forma poder conocer a personas con otra forma de pensar y otra ideología.

Al Dr. Mikahil Tlenkopatchev por la dirección de este trabajo, pero más importante por la confianza depositada en mí.

Al Quím. Fernando Cantú Garza, a la Quím. Teresa Mendoza Mata, a la Quím. Cecilia Matsubara Oda y a la Quím. Miki Otani Imura porque con su colaboración, revisión y recomendaciones se pudo enriquecer este trabajo.

A los Drs. Ludmila y Sergei Fomine por sus consejos, pero antes que nada por su amistad y confianza, y por enseñarme otra forma de ver la vida.

Al Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda, consejos, por facilitarme mucha información bibliográfica y por su generosa amistad.

A los I.Q. José Jesús Navarro Díaz, Carlos Sánchez Alvarado y Francisco Díaz Camacho por su apoyo, confianza y por la gran amistad que se formó entre nosotros con el paso del tiempo.

A todas las personas del I.I.M que de una u otra forma ayudaron a la finalización de este trabajo.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
RESUMEN	iii

INTRODUCCIÓN

1.1	Introducción	1
1.2	Planteamiento del problema	3
1.3	Objetivos	4
1.4	Hipótesis de trabajo	4

GENERALIDADES

	Generalidades	6
2.1	Definiciones generales	6
2.2	Tipos de copolímeros	8
2.3	Espectroscopia	8
2.3.1	Espectroscopia de infrarrojo (I.R)	9
2.3.1.1	Frecuencias características de grupo	12
2.3.1.2	Espectros de infrarrojo de polímeros	12
2.3.1.3	Técnicas de preparación de muestras de polímeros	13
2.3.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	14
2.4	Análisis térmico	14
2.4.1	Análisis termogravimétrico (T.G.A)	15
2.4.2	Calorimetría diferencial de barrido (D.S.C)	16
2.5	Peso molecular	19
2.6	Degradación de polímeros	20
2.7	Alquenos	21
2.7.1	Alquenos cíclicos	21
2.7.2	Entropía y tensión angular	23
2.8	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (P.M.A.A) de cicloalquenos	25
2.8.1	Metátesis de alquenos acíclicos	27
2.8.2	Cometátesis de alquenos cíclicos y acíclicos	29
2.8.3	Mecanismos	29
2.8.4	Sistemas catalíticos	31
2.8.5	Sistemas homogéneos	35
2.8.6	Sistemas heterogéneos	36
2.8.7	Síntesis de polímeros vía metátesis	36
2.8.8	Aplicaciones industriales	39

PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Parte experimental	43
3.1.1	Hipótesis de trabajo	43
3.1.2	Material	43
3.1.3	Reactivos y disolventes	44
3.1.4	Equipo	44
3.2	Método experimental	45
3.2.1	Purificación de disolventes	45
3.2.2	Síntesis de monómero BHBN	45
3.3	Preparación de catalizadores	51
3.4	Polimerización y copolimerización	51
3.5	Síntesis del copolímero BHBN-NB	52
3.5.1	Purificación de polímero y copolímero	52
3.6	Caracterización	53
3.6.1	Caracterización por infrarrojo (I.R)	53
3.6.2	Caracterización por resonancia magnética nuclear (R.M.N)	53
3.6.3	Caracterización por termografía (T.G.A y D.S.C)	53
3.6.4	Determinación del peso molecular	54

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1	Análisis de resultados	56
------------	-------------------------------	-----------

CONCLUSIONES

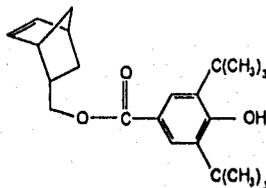
	Conclusiones	78
--	---------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA

79

RESUMEN

Se sintetizó el nuevo monómero 3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxibenzoil-2-norborneno (BHBN),



y se caracterizó empleando espectroscopia por infrarrojo (I.R) y resonancia magnética nuclear R.M.N de ^1H y de ^{13}C , al igual que por análisis termogravimétricos (T.G.A) y calorimetría diferencial de barrido (D.S.C).

Este monómero se polimerizó mediante una reacción vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) para la obtención de un nuevo polímero antioxidante empleando principalmente catalizadores de Rutenio y Osmio (RuCl_3 y OsCl_3), también se llevaron a cabo reacciones de copolimerización utilizando como comonómero norbornileno (NB), utilizando los mismos catalizadores, y empleando como disolventes para estas reacciones de polimerización clorobenceno y tolueno.

Los polímeros y copolímeros resultaron solubles en disolventes orgánicos como cloroformo, THF, etc. permitiendo de esta manera formar disoluciones de estos para preparar películas transparentes, delgadas y resistentes.

Al analizar las propiedades antioxidantes del copolímero se comprobó que al incorporar pequeñas cantidades de BHBN al norbornileno, la propiedad antioxidante mejoraba notablemente.

1. INTRODUCCION

1.1 INTRODUCCIÓN ¹⁻⁹

La polimerización por apertura de anillo vía metátesis (PMAA) de cicloalquenos es una nueva ruta de catálisis por coordinación. Esta reacción hace posible la producción de muchos materiales poliméricos los cuales no se pueden preparar por métodos de polimerización ordinarios.

Se ha informado la preparación de los polialquénámeros empleando polimerización por apertura de anillo vía metátesis (PMAA) de cicloolefinas que contienen grupos funcionales como anhídridos, nitrilos, cicloimidias, ésteres, boranos, y siloxanos. La PMAA de cicloalquenos y ciclopolienos bajo la acción de sistemas catalíticos homogéneos procede a gran velocidad a temperatura ambiente y lleva a la formación de polímeros de alto peso molecular (polialquénámeros) reteniendo la insaturación del monómero inicial. Por ejemplo, la PMAA de ciclobuteno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5,9-ciclododecatrieno, lleva a la formación de estructuras de polibutadieno. La PMAA de norborneno, ciclopenteno, cicloocteno y ciclododeceno depende de la razón de las estructuras cis y trans, formando plásticos amorfos o polialquénámeros cristalinos. Desde 1976 Charbonnages de Francia inició la producción comercial de polinorborneno (NORSOREX) partiendo de norborneno. En 1980 Química Werke Huls inicio la producción industrial de polioctenámero (Vestnamero 8012) obtenido por la polimerización vía metátesis de cicloocteno.

La reacción de metátesis puede ser iniciada por catalizadores tipo Ziegler-Natta. Estos catalizadores consisten en su mayoría en haluros de algunos metales de transición (Tungsteno, Molibdeno, Tantalio, etc.) y un compuesto organometálico del grupo metálico I-III como cocatalizadores. La composición de los catalizadores para metátesis es similar a los catalizadores Ziegler-Natta. De esta manera, en contraste con los catalizadores Ziegler, donde el crecimiento de la cadena tiene lugar en los enlaces M-C, en la reacción de metátesis tratamos con un nuevo tipo de especies activas, los complejos de carbeno con los metales de transición (enlaces M=C). Los complejos de carbenos individuales y estables de tungsteno y molibdeno, han llamado la atención en años recientes como catalizadores para la polimerización de cicloolefinas y sus derivados. Recientemente se demostró que pueden ser bien caracterizados complejos alquilidénicos de molibdeno y tungsteno. En contraste con los catalizadores para metátesis clásicos, los complejos alquilidienos no son ácidos de Lewis fuertes, y por lo tanto éstos pueden tolerar varios grupos polares en el monómero.

Una de las principales características de PMAA de cicloolefinas es la ciclo degradación de la cadena polimérica formada, la cual procede simultáneamente con la reacción de propagación. Este fenómeno ha sido demostrado con la polimerización de ciclopenteno, 1,5-ciclooctadieno y cicloocteno.

Lo anterior ha sugerido que la reacción por PMAA de cicloolefinas y la ciclo destrucción de polialquénámeros en el proceso en cadena tiene lugar por la acción de especies activas de carbenos.

La PMAA de hidrocarburos cíclicos que contienen dobles enlaces conjugados representa una nueva ruta para la preparación de polímeros altamente insaturados y reactivos. La primera polimerización vía metátesis de este tipo de monómeros fue demostrada con el 1,3-ciclooctadieno. Con éste se preparó un buen polímero plástico de alto peso molecular que contiene dobles enlaces conjugados. Después, la síntesis directa de poliacetileno partiendo de 1,3,5,7-ciclooctatetraeno ha sido demostrada utilizando los catalizadores de metátesis clásicos y complejos de carbeno de tungsteno.

Hace algunos años, diferentes grupos de desarrollo han preparado muchos polímeros derivados de norborneno conteniendo diferentes sustituyentes. Los monómeros de norborneno han llamado la atención debido a su alta reactividad en la polimerización vía metátesis y por adición, así como por su alta funcionalización.

La incorporación de los grupos funcionales dentro de los polialquénámicos ofrece una ventaja potencial para el perfeccionamiento en las propiedades del material como su resistencia, dureza, permeabilidad de gases, foto y electroluminiscencia, retardancia al fuego, estabilidad al aire, etc.

En este trabajo se realizó la síntesis de un nuevo monómero que tiene como sustituyente el grupo 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoil con el cual se llevaron a cabo una serie de copolimerizaciones vía PMAA con la finalidad de probar la capacidad del polímero para mejorar la estabilidad al aire y a los rayos ultravioleta de los polialquénámicos que incluyen dienos elastoméricos.

El motivo que llevó a realizar este trabajo es el problema de la estabilidad al aire del polinorborneno comercial (Norsorex) y el polioctenámico (Vestenamero) y de los dienos elastoméricos el cual pensamos, puede ser resuelto por la copolimerización de estos polímeros con cicloolefinas que contienen grupos antioxidantes, en nuestro caso empleamos catalizadores a base de Rutenio y Osmio para llevar a cabo las polimerizaciones vía metátesis así como el monómero 5-[(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-benzoil)oxi]metil]-2-norborneno (BHBN) el cual fué sintetizado en el laboratorio.

Cabe hacer mención que este monómero no ha sido empleado frecuentemente para polimerizaciones por PMAA.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Es muy conocido que todos los polímeros de hidrocarburos saturados e insaturados son sensibles a la degradación por oxígeno y la luz solar. Para detener el proceso oxidativo, e incrementar la vida útil de los polímeros, usualmente se adicionan grupos antioxidantes a los polímeros.

Los antioxidantes utilizados para este propósito incluyen fenoles y aminas que tienen impedimentos estéricos, los cuales tienen funciones similares y se utilizan en la industria de plásticos y hule natural.

El cambio en la estructura del antioxidante está limitado por los factores como la solubilidad y la volatilidad. Otro problema muy importante de los antioxidantes sintéticos diseñados para los empaques plásticos de comestibles, es la migración dentro del comestible, produciendo efectos tóxicos desconocidos. Desafortunadamente la mayoría de los antioxidantes efectivos como el 3,5-di t-butil 4 hidroxil tolueno que son utilizados son muy volátiles.

Los problemas de volatilidad y solubilidad pueden ser resueltos por el enlace químico de antioxidantes en la matriz polimérica. Para este propósito preparamos el monómero antioxidante 5-[[[3,5-di-t-butil-4-hidroxil-benzoil]oxil]metil]-2-norborneno (BHBN) para que sea incorporado mediante una polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) utilizando catalizadores a base de Rutenio y Osmio a otros polímeros que se manejan industrialmente para evitar la oxidación y degradación de éstos principalmente.

Para llevar a cabo la identificación y caracterización del polímero y copolímeros obtenidos se emplearán técnicas como:

- Espectroscopia por infrarrojo (I.R)
- Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N)
- Análisis Termogravimétrico (T.G.A)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (D.S.C)
- Rayos X

1.3 OBJETIVOS

Utilizar el monómero 5-(((3,5-di-t-butil-4-hidroxi-benzoil)oxi)metil)-2-norborneno (BHBN) para lograr estabilizar polímeros industriales como el polinorborneno comercial (Norsorex) y el polioctenamero (Vestenamero) y así mejorar sus propiedades evitando la degradación por oxígeno y radiación por ultravioleta de éstos.

Llevar a cabo la síntesis del monómero 5-(((3,5-di-t-butil-4-hidroxi-benzoil)oxi)metil)-2-norborneno (BHBN).

Realizar una serie de polimerizaciones vía metátesis de este monómero utilizando catalizadores a base de Rutenio y Osmio.

Realizar copolimerizaciones utilizando monómeros como norbornileno y ciclooctadieno con BHBN.

Realizar la caracterización de todos los monómeros, polímeros y copolímeros obtenidos.

1.4 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Si al emplear la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) en nuevos derivados de norborneno que contienen grupos estabilizantes es posible la obtención de buenos polímeros estables, entonces será posible obtener de igual manera copolímeros que contengan estos grupos estabilizantes utilizando el mismo mecanismo.

2. GENERALIDADES

GENERALIDADES 23-28

2.1 DEFINICIONES GENERALES

Los polímeros son moléculas gigantes, o macromoléculas. Los polímeros naturales incluyen proteínas (tales como las fibras de los músculos y las enzimas), polisacáridos (almidón y celulosa), hule o caucho y ácidos nucleicos. Cuando un polímero contiene un pequeño número de unidades estructurales usualmente se llama oligómero.

Un compuesto macromolécula está formado por una mezcla de compuestos poliméricos homogéneos, donde la diferencia en la composición se debe a la presencia de diferentes grupos finales, ramificación ocasional, variación en la orientación de los monómeros, irregularidad en la secuencia de los diferentes tipos de monómeros (en copolímeros), y algunas otras irregularidades.

Un polímero regular es aquel que está formado del mismo tipo de monómeros, siendo cada monómero la unidad más pequeña repetida en la cadena polimérica.

Un homopolímero es aquel que está formado por moléculas (aparte de los grupos finales, uniones ramificadas, y otras irregularidades menores) de un mismo tipo.

Un copolímero está formado por moléculas químicamente diferentes que contienen unidades de dos o más tipos en una secuencia irregular. El producto de la adición en la copolimerización forma un copolímero que consiste de solamente dos tipos de monómeros alternados regularmente en la cadena polimérica. La regularidad de cada copolímero alternado no es rigurosa.

2.2 Tipos de copolímeros.

Los copolímeros pueden dividirse en varios grupos de acuerdo a sus estructuras, (Figura 2.2.1) éstos son:

i. Copolímeros aleatorios que son producidos en volumen, solución, suspensiones acuosas, o emulsiones que utilizan iniciadores con radicales libres del tipo peróxido o sistemas redox. También es posible la iniciación utilizando irradiación.

ii. Copolímeros aleatorios con secuencia de distribución ordenada que se producen por el control de la alimentación del monómero durante la reacción de copolimerización.

2.3 ESPECTROSCOPIA.

2.3.1 Espectroscopia por Infrarrojo (I.R).

La espectroscopia infrarroja se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas, se aplica como una técnica analítica cuantitativa y cualitativa para obtener datos sobre grupos funcionales y otras características estructurales.

En algunos casos, esta técnica puede detectar grupos funcionales, cuya presencia es imposible de determinar por ensayos químicos convencionales, y es posible advertir variaciones pronunciadas cuando la sustancia está contaminada con cantidades apreciables de impurezas de otras especies o de compuestos isómeros.

Es por lo anterior que la técnica de infrarrojo resulta útil para comprobar la identidad de materias primas en preparaciones orgánicas a gran escala y para el control de procesos de producción continuos, como también se puede emplear para tener información acerca de las velocidades de reacción y constantes de equilibrio.

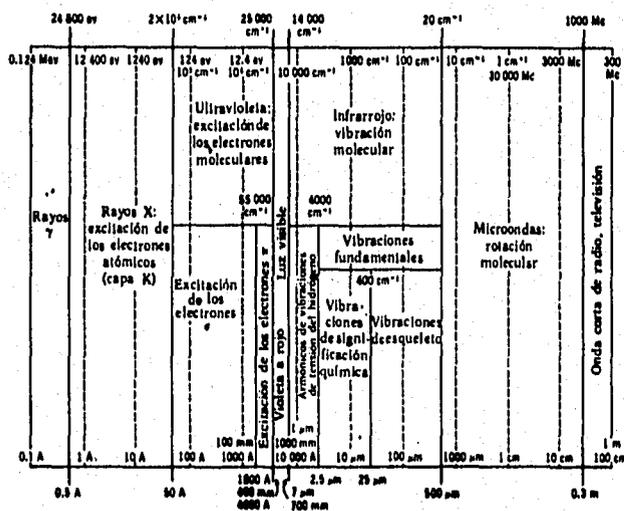


Figura 2.3.1 El espectro electromagnético

La figura 2.3.1 resume las características más destacables del espectro electromagnético, e incluye las regiones de rayos X, ultravioleta-visible e infrarrojo.

Como se puede observar, una gran parte del espectro magnético está en la región de infrarrojo y de ahí la importancia de esta técnica para el análisis químico.

Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región de infrarrojo total puede dividirse de la siguiente forma:

Región	Intervalo de frecuencias (cm ⁻¹)	Intervalo de longitudes de onda (μm)
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300 - 4000	0,75 - 2,5
Rotación-vibración fundamental	4000 - 400	2,5 - 25
Infrarrojo lejano (Vibraciones de esqueleto)	400 - 20	25 - 500

Observando los intervalos de frecuencias se puede ver que todos los grupos funcionales de los compuestos absorben en la región infrarroja, en particular las sustancias orgánicas.

2.3.1.1 Frecuencias características de grupo.

El espectro de infrarrojo de un compuesto orgánico muestra un cierto número de bandas de absorción asociadas a ciertas unidades estructurales de la molécula. Por ejemplo, el grupo CH₂ en un alcano como el pentano tiene vibraciones parecidas a las encontradas en un gran número de otras moléculas que tienen el grupo metileno formando parte de su estructura molecular.

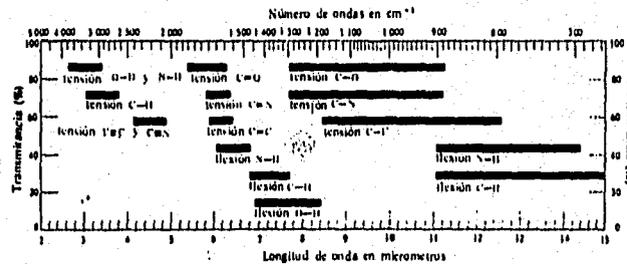


Figura 2.3.2 Correlaciones simples de vibraciones de grupo en las distintas regiones de absorción en el infrarrojo.

La figura 2.3.2 resume algunas de las correlaciones de grupos fundamentales más sencillas, y como se puede apreciar, las bandas de absorción de frecuencias superiores (5000 a 1000 cm⁻¹, 2 a 10 μm) resultan de las vibraciones de tensión y flexión de grupos considerados como conjuntos diatómicos; por ejemplo, C-H, N-H, O-H, C=O, C=C, etc.

Es importante hacer notar que factores como el estado físico de la sustancia y las asociaciones intermoleculares (la solvatación o el enlace de hidrógeno) causan desplazamientos de las bandas y cambios en sus intensidades, por lo que se debe tener presente el método empleado para obtener el espectro.

En compuestos no conjugados que contienen el grupo C=C, se pueden observar ciertos cambios en el espectro de infrarrojo si se compara con el espectro de un alcano, estos cambios son debidos a las absorciones que resultan de las vibraciones de los enlaces =C(H) del sistema, y de las propias de la unidad C=C en el espectro de la figura 2.3.3 se muestra un ejemplo típico del espectro de un alqueno en donde se puede observar las regiones de mayor interés interpretativo.

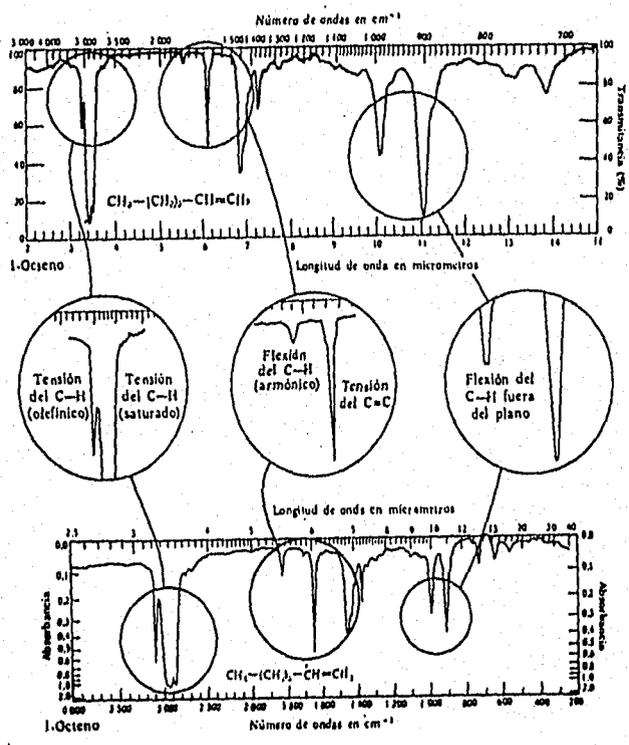


Figura 2.3.3 Espectro de una olefina terminal típica y partes ampliadas de las regiones de importancia particular para la interpretación.

Para un doble enlace aislado, el máximo de absorción aparece en la región entre 1680 y 1620 cm^{-1} (5.95 a 6.17 μm). Los compuestos que poseen un doble enlace terminal ($\text{R}_1\text{R}_2=\text{CH}_2$; donde R_1 y R_2 son grupos alquilo) absorben en la región de 1658 a 1648 cm^{-1} (6.03 a 6.07 μm). La tabla 2.3.1 resume la posición de las vibraciones de tensión del $\text{C}=\text{C}$ en función de los sustituyentes presentes y de la geometría relativa del sistema.

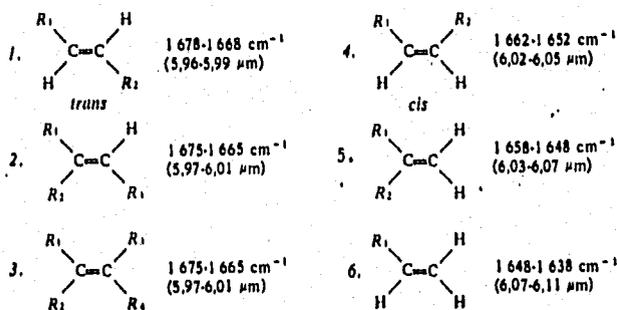


Tabla 2.3.1 Bandas de tensión del doble enlace carbono-carbono en alquenos

En el caso de una conjugación alifática de las unidades $\text{C}=\text{C}$, ocurre una escisión de la banda de absorción olefínica.

Cuando un $\text{C}=\text{C}$ está conjugado con un anillo aromático, la vibración de la tensión del $\text{C}=\text{C}$ absorbe en la región de 1625 cm^{-1} . También se advierte un desplazamiento pequeño de la banda del doble enlace cuando se halla conjugado con un grupo carbonilo o con otros grupos similares con enlaces múltiples. En estos casos hay un aumento notable en la intensidad de la absorción olefínica, comparada con la intensidad de la banda de absorción no conjugada. Esto se puede observar si se comparan las figuras 2.3.3 y 2.3.4.

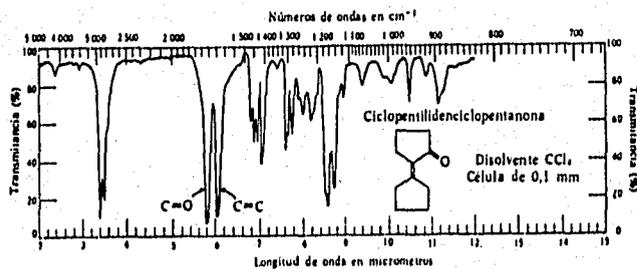


Figura 2.3.4 Efecto de la conjugación sobre la intensidad de la banda de tensión del $\text{C}=\text{C}$

Existen otras dos bandas características del enlace olefinico. En la región de 1400 a 1280 cm^{-1} las vibraciones de deformación o de flexión de carbono-hidrógeno en el plano absorben con intensidad media. En algunos casos, se observa una banda armónica en la región de 1850 a 1750 cm^{-1} , de intensidad débil.

2.3.1.2 Espectros de infrarrojo de polímeros.

La interpretación de los datos de infrarrojo obtenidos en el examen de los espectros de infrarrojo de polímeros tienen que abordarse con cuidado. Las frecuencias características establecidas para estructuras orgánicas sencillas no son valores absolutos. Sino que, estos valores caen en regiones estrechas y definidas, que son características para el examen de un gran número de moléculas orgánicas de estructura conocida. En sistemas de alto peso molecular, los desplazamientos de distinto grado, debidos a las interacciones de disolventes, al enlace de hidrógeno, a la cristalización o a la disposición estructural del polímero pueden afectar notablemente al espectro de infrarrojo registrado de sustancias que parecen ser idénticas desde el punto de vista químico.

2.3.1.3 Técnicas de preparación de muestras de polímeros.

El método que resulta más adaptable a estudios de polímeros es la técnica de formación de películas. El procedimiento más directo consiste en cubrir con una pasta espesa de polímero-disolvente una lámina de cloruro de sodio con la posterior evaporación del disolvente. La evaporación se lleva a cabo, por lo general, a vacío o a temperaturas bajas en una atmósfera inerte, para evitar la degradación.

Algunos polímeros, pueden formar películas de una masa fundida del mismo, o por calentamiento y compresión. En estos casos, hay que tener cuidado de evitar una degradación térmica u oxidativa de la muestra.

Otra técnica empleada es la disolución de la muestra, pero esta está muy limitada en su aplicación a materiales polímeros, debido sobre todo a la baja solubilidad de la mayoría de los polímeros en disolventes no polares, o a la insolubilidad completa de la mayoría de las resinas endurecidas en cualquier disolvente orgánico. La interacción entre el disolvente y el polímero en disolventes polares limita seriamente la interpretación de los datos espectrales de dichas muestras.

Las principales ventajas de la técnica de disolución son el control preciso de la concentración, la posibilidad de eliminar variaciones espectrales debidas al estado cristalino, y la capacidad de proteger la muestra de la oxidación. Las desventajas son el efecto de las interacciones disolvente-polímero, tales como el enlace de hidrógeno, y la posibilidad de reacciones entre el polímero y el disolvente.

2.3.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear. (RMN)

La Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica con la que se obtienen las transiciones entre los niveles de energía del núcleo magnético en un campo magnético externo. Esta involucra la absorción de la energía de radiación electromagnética en la región de radio-frecuencia de una muestra colocada en un campo magnético externo. Esta absorción es una función de las propiedades de algunos núcleos atómicos en la molécula. El diagrama de absorción de energía de radio-frecuencia contra el campo magnético externo está dado por el espectro de RMN.

El núcleo atómico puede ser clasificado de acuerdo a su spin nuclear.

El único núcleo que puede absorber radiación electromagnética es aquel que tiene un número cuántico (M_I) mayor que cero.

La interpretación del espectro de RMN se realiza de acuerdo a:

- i. Posición de la línea.
- ii. Intensidad de la línea.
- iii. División de la línea.
- iv. Anchura de la línea.

La frecuencia de todos los protones en una muestra de polímero (en los átomos de hidrógeno de los grupos CH_3 , CH_2 y CH) toma lugar en un campo magnético estático externo (H_0) que no es igual, y el valor preciso de un solo protón depende de su medio ambiente químico. Por esta razón el cambio en la frecuencia es llamado cambio químico.

El cambio químico es una diferencia en la posición de absorción de un protón dado y la posición de absorción de un protón de referencia. Este cambio depende del valor de la fuerza del campo magnético (H_0) y de la radio-frecuencia. El medir esta frecuencia de un grupo de núcleos en unidades de frecuencia absoluta es difícil. Por ello, la diferencia en la frecuencia se mide comúnmente con una referencia dada.

Estas frecuencias se representan en un diagrama por medio de líneas que son conocidas como señales de RMN, cuya área bajo la curva es proporcional al número de átomos de hidrógeno en el grupo. Esta medición es llevada a cabo automáticamente por el espectrómetro de RMN, que se encarga de integrar cada señal y reportarla en el diagrama.

2.4 ANÁLISIS TÉRMICO.

El análisis térmico se define como la medición de una propiedad de una muestra de polímero en función de la temperatura.

Las técnicas más empleadas para realizar dicho análisis son:

i. Métodos estáticos asociados con el cambio de peso.

a) Determinación del cambio de peso isobárico. Es una técnica con la que es posible obtener el cambio de peso de una sustancia como función de la temperatura a una presión parcial constante de productos volátiles.

b) Determinación de cambio de peso isotérmico. Es una técnica que permite obtener la dependencia del peso de una sustancia con el tiempo a una temperatura constante.

ii. Métodos dinámicos asociados con el cambio de peso.

a) Termogravimetría (TG). Es una técnica que proporciona el cambio en el peso de una sustancia en un medio ambiente caliente o frío controlado como función del tiempo y la temperatura.

b) Termogravimetría derivativa. Proporciona la primer derivada de la curva termogravimétrica con respecto al tiempo o la temperatura.

iii. Métodos asociados con el cambio de energía.

a) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Es una técnica que proporciona los cambios en el peso entre una muestra y un material de referencia con respecto al tiempo o la temperatura que son sujetos a iguales condiciones en un medio ambiente frío o caliente controlado.

2.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es un método dinámico en el cual la pérdida del peso de una muestra es medido continuamente, ya sea como una función de la temperatura a razón constante o bien, como una función del tiempo a temperatura constante (Termogravimetría estática o isotérmica).

Por este método se pueden obtener una serie de curvas en un diagrama (Figura 2.4.1) las cuales pueden representar a su inicio una pérdida de disolvente o humedad que pueda contener la muestra siempre y cuando esta ocurra cerca de los 100 °C, y al final del diagrama se puede presentar una descomposición de la muestra resultado del calentamiento de la misma.

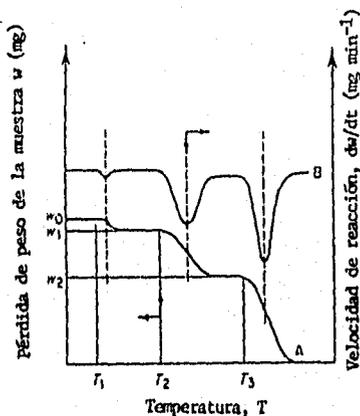


Figura 2.4.1 Termograma típico. A representa una curva termogravimétrica y B representa la curva termodinámica derivativa.

2.4.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).

Es una técnica que permite obtener la energía necesaria que se establece como diferencia a una temperatura entre una muestra y una referencia con el paso del tiempo o temperatura, es decir, dos especies son sujetas a las mismas condiciones en un medio controlando el enfriamiento o el calentamiento.

Los esquemas de DSC presentan curvas que están en función de la temperatura o del tiempo a una razón de calentamiento o enfriamiento constante. Además representan datos como:

- Una transición de primer orden, la cual puede ser una transición física del polímero que puede ocurrir en su estructura o como una variación en el tamaño y su configuración.
- Una transición de segundo orden o transición vítrea la cual causa cambios abruptos en la curva del diagrama, en este caso, la muestra absorbe más calor debido a su alta capacidad calorífica.
- Puede ocurrir una reacción química como una polimerización, una oxidación, o entrecruzamiento que produzca señales anchas en el diagrama

La interpretación de estos diagramas es difícil y solamente depende de información proporcionada por la aplicación de otras técnicas analíticas.

Con la aplicación de esta técnica se pueden obtener datos que permitan conocer :

- Temperaturas de transición vítrea.(Tg)
- Temperatura de fusión.
- Temperatura de descomposición.

También esta técnica puede ser aplicada para conocer mediciones directas de la energía de absorción o involucrarse en estudios de:

- Calores de fusión.
- Calores de vaporización.
- Calores de cristalización.
- Calores de reacción, (incluyendo polimerización, oxidación y combustión).
- Calores de descomposición (Deshidratación).
- Calores específicos.

2.5 PESO MOLECULAR.

El peso molecular de un polímero es de gran importancia en la síntesis y en la aplicación del mismo. La mayoría de las propiedades mecánicas dependen y varían considerablemente del peso molecular como se puede observar en la figura 2.5.1

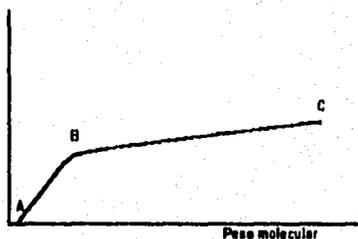


Figura 2.5.1 Dependencia de la resistencia mecánica con el peso molecular

Donde (A) es el peso molecular mínimo, usualmente de mil o aproximado y se observa que la resistencia se incrementa rápidamente hasta llegar a un punto crítico (B) y a partir de ese punto, la resistencia mecánica se incrementa gradualmente hasta llegar al punto límite (C). El punto crítico B generalmente corresponde al peso molecular mínimo que un polímero debe presentar para resistir ese esfuerzo al ser utilizado. Este peso molecular (B) generalmente es del rango de 5000-10000, y difiere de acuerdo al tipo de polímero. Las cadenas de polímeros con grandes fuerzas intermoleculares, por ejemplo, poliamidas y poliésteres desarrollan una resistencia suficiente para ser utilizados con pesos moleculares menores que los polímeros que tienen fuerzas intermoleculares débiles, por ejemplo, el polietileno.

La procesabilidad de un polímero disminuye conforme aumenta el peso molecular del mismo, ya que su viscosidad también aumenta y por lo tanto el transporte del líquido es más difícil. Es por esto que el obtener altos pesos moleculares en un polímero no siempre es el objetivo al sintetizarlo en una polimerización típica, sin embargo, el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica de un proceso de polimerización.

En los polímeros hay una gran cantidad de pequeñas moléculas polidispersas o heterogéneas que se presentan en el peso molecular. Esta distribución de pesos moleculares es causada por la naturaleza estadística del proceso de polimerización.

Hay una gran variedad de métodos que permiten medir el peso molecular de un polímero, entre ellos hay métodos que se basan en las propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultracentrifugación y sedimentación. Algunos solo son utilizados para medir grandes moléculas poliméricas y otros para moléculas pequeñas.

Ciertas técnicas para determinar pesos moleculares son capaces de proporcionar los pesos promedio de la distribución. Estos promedios son definidos en términos del peso molecular M , y el número de moles n , ó el peso w , de las moléculas que lo componen.

El peso molecular promedio en número \bar{M}_n se determina midiendo las propiedades coligativas como el punto de congelamiento (crioscopia), el punto de ebullición (ebullometría), la presión osmótica, y la presión de vapor. \bar{M}_n se define como el peso total w de todas las moléculas existentes en una muestra de polímero dividida entre el número de moles totales presentes.

Por lo tanto, el peso molecular promedio en número \bar{M}_n se define como (2):

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (2)$$

donde se suman todas las moléculas de diferentes tamaños del polímero, de $x = 1$ a $x = \infty$ y N_x es el número de moles con peso M_x . Esta ecuación también puede ser escrita como (3):

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x \quad (3)$$

donde $\frac{N_x}{\sum N_x}$ es la fracción mol (o la fracción número) de las moléculas de tamaño M_x .

El peso molecular promedio en peso \bar{M}_w (4) se obtiene midiendo la dispersión de luz y se define como:

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x \quad (4)$$

donde w_x es la fracción peso de las moléculas de peso M_x o bien puede ser definido como (5):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (5)$$

donde c_x es la concentración peso de las moléculas M_x , c es la concentración del peso total de todas las moléculas de polímero y se relaciona de la siguiente manera (6):

$$\begin{aligned} w_x &= \frac{c_x}{c} \\ c_x &= N_x M_x \\ c &= \sum c_x = \sum N_x M_x \end{aligned} \quad (6)$$

El peso molecular promedio viscoso \bar{M}_v (7) se obtiene midiendo la viscosidad y se define como:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum w_x M_x^a}{\sum w_x M_x} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (7)$$

donde a es una constante. La viscosidad y el peso molecular promedio en peso son iguales cuando a es igual a la unidad. Ahora bien, \bar{M}_v es algo menor que \bar{M}_w , por eso a usualmente es del rango de 0.5 - 0.9.

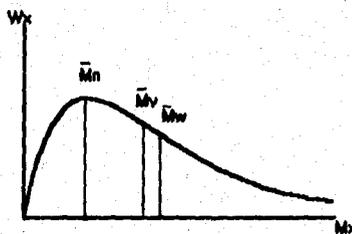


Figura 2.5.2 Distribución de peso molecular en una muestra de polímero típica.

Para un polímero disperso tenemos que $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ (Figura 2.5.2)

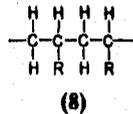
El valor de \bar{M}_w/\bar{M}_n puede ser la unidad para un polímero perfectamente monodisperso. Este cociente es mayor que la unidad para los polímeros actuales y se incrementa conforme aumenta el valor de la polidispersidad.

2.6 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS.

La degradación de los polímeros es un proceso que ocurre con la ruptura de la cadena principal o bien en los enlaces de los grupos laterales.

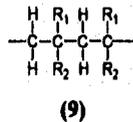
Dos de los más importantes tipos de degradación son los siguientes:

i) La degradación aleatoria de los polímeros se caracteriza por la ruptura de la cadena principal de acuerdo con las leyes de probabilidad. Los polímeros que contienen átomos de hidrógeno terciarios como en el caso de (8)



tienen la tendencia a degradarse aleatoriamente y/o entrecruzarse.

ii) El proceso de depolimerización es el proceso contrario al proceso de polimerización. Los polímeros que tienen la estructura de la forma (9)



tienen la tendencia a degradarse vía una reacción de depolimerización que consiste de los siguientes pasos:

- a) Iniciación de la cadena final.
- b) depropagación.
- c) Terminación de 2º orden, como una desproporción y/o combinación.

La degradación aleatoria y el proceso de depolimerización pueden ocurrir si la muestra del polímero es afectada por:

- i) Calentamiento (degradación térmica).
- ii) Estar expuesta a la luz (foto degradación).
- iii) Alta energía de radiación (degradación radiativa).
- iv) Fuerzas de corte, vibraciones ultrasónicas, cambios de temperatura rápidos y constantes del polímero en solución, agitación vigorosa (degradación mecánica).
- v) Agentes químicos.
- vi) Enzimas, bacterias, hongos (biodegradación).

Cuando ocurre la fotodegradación en los polímeros estos pueden sufrir cambios como lo son:

La fotodegradación directa que se presenta cuando la macromolécula absorbe luz directamente y forma radicales libres después de la fotoexcitación, o bien, la fotodegradación sensibilizada que se presenta cuando la degradación de la macromolécula es iniciada por los radicales libres que se forman de la fotodescomposición de fotoiniciadores de bajo peso molecular (sensibilizadores).

2.7 ALQUENOS.

Los alquenos son una familia de hidrocarburos que contienen menos hidrógenos que los alcanos con igual número de carbonos, razón por la cual se les describe como hidrocarburos insaturados, pero esta insaturación puede ser satisfecha con otro tipo de reactivos diferentes al hidrógeno.

Un rasgo característico de los alquenos es el doble enlace carbono-carbono y precisamente este doble enlace es su grupo funcional.

El doble enlace de los alquenos consiste en un enlace σ fuerte y un enlace π débil es por ello que la ruptura siempre ocurre en el enlace π . No es sorprendente que en muchas de sus reacciones el doble enlace sirva como fuente electrónica, es decir, que actúe como base.

Es por esto que la reacción típica de un alqueno es la adición electrofílica o, en otras palabras la adición de reactivos ácidos; así como también puede sufrir de adición de radicales libres ya que este tipo de reactivos buscan electrones.

A los compuestos que tienen dos dobles enlaces se les conocen como dienos, pero estos tienen las mismas propiedades que los alquenos típicos.

Los dienos se dividen en dos clases importantes de acuerdo con la distribución de sus dobles enlaces (figura 2.7.1). De las uniones dobles que alternan con enlaces simples se dice que están conjugados, las dobles uniones separadas por más de un enlace simple se denominan aisladas

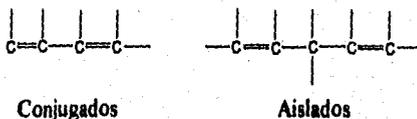


Figura 2.7.1 Tipos de dobles enlaces que presentan los alquenos

Un tercer tipo de dienos tienen los dobles enlaces acumulados y se les conoce como alenos Figura 2.7.2.

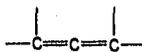


figura 2.7.2 representación esquemática de un aleno

2.7.1 Alquenos Cíclicos

Los hidrocarburos alicíclicos (hidrocarburos alifáticos cíclicos) son importantes en el estudio de química orgánica, pero la naturaleza cíclica de los alquenos y alcanos les da propiedades muy especiales.

A menudo un anillo alifático se representa por figuras geométricas simples en donde los vértices de la figura representan un carbono y dos hidrógenos, a menos que figure otro grupo.

De igual manera se presentan los compuestos policíclicos que contienen 2 anillos o más, y estos comparten 2 ó más átomos de carbono y pueden ser nombrados como norbornanos.

La síntesis de hidrocarburos alicíclicos partiendo de otros compuestos alifáticos generalmente se lleva a cabo dos etapas: (a) conversión de algún compuesto lineal en uno que forme un anillo, este proceso es llamado ciclización y (b) la conversión del compuesto cíclico obteniendo la sustancia que deseamos.

Los cicloalcanos presentan principalmente reacciones de adición, tanto electrofílica, como por radicales libres, y al igual que otros alquenos pueden someterse a división y sustitución alílica.

A pesar de que los alquenos son considerados como no polares, son ligeramente más solubles en agua que los alcanos correspondientes, debido a los electrones π , que son atraídos hacia el hidrógeno del agua parcialmente positivo.

A partir de las diferencias de ΔH , se puede observar que el 1-buteno contiene más energía (1.7 Kcal/mol) que el cis-2-buteno y este a su vez, contiene más energía (1.0 Kcal/mol) que es el trans-2-buteno. Observando estos valores se muestra que el trans-2-buteno es el más estable de los tres butenos y por lo mismo el 1-buteno es el menos estable.

1.- Los alquenos con más grupos sustituidos sobre los carbonos que soportan al enlace π , son más estables (probablemente debido al efecto inductivo de los grupos alquilo, los cuales envían su densidad electrónica hacia los átomos de carbono sp^2).

2.- Los dienos conjugados son más estables que los dienos con dos dobles enlaces aislados (debido a la deslocalización de la densidad electrónica π).

3.- Los alquenos trans son más estables que los alquenos cis (debido a que en los isómeros trans hay menos repulsión estérica).

La reactividad de los alquenos y de los alquinos surge de la debilidad y exposición del enlace π , así como de la exposición del carbono trigonal o lineal. A diferencia de otros hidrocarburos, un alquino con un grupo $-C\equiv CH$ es generalmente ácido.

Una reacción prohibida por la simetría se puede llevar a cabo bajo ciertas circunstancias, pero la energía de activación sería muy elevada, probablemente tan alta que otras reacciones, tales como reacciones por radicales libres, podrían ocurrir primero.

La isomería geométrica es un tipo de isomería muy especial que resulta de la rigidez de las moléculas y se presenta en solo dos clases de compuestos, los alquenos y los compuestos cíclicos.

Los grupos unidos por un doble enlace no pueden girar alrededor del doble enlace sin romper el enlace π . Las moléculas a temperatura ambiente no disponen de la cantidad de energía necesaria para romper el enlace π $C=C$ (alrededor de 98 Kcal/mol).

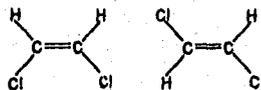


Figura 2.7.3 Representación estereoquímica cis y trans en un doble enlace

Se dice que dos grupos que están en el mismo lado, el enlace π está en cis y grupos de lados opuestos se dice que está en trans (Figura 2.7.3).

Estos tipos de enlaces cis y trans son diferentes, y por lo tanto tienen propiedades físicas diferentes.

Los átomos unidos a un anillo no pueden girar libremente alrededor de los enlaces σ del anillo. La rotación alrededor de los enlaces σ del anillo requerirán que los átomos o grupos unidos pasen por el centro del anillo.

2.7.2 Entropía y Tensión Angular.

En 1885 Adolf Von Baeyer propuso una teoría para justificar ciertos aspectos de la química de los compuestos cíclicos.

Esta teoría se basaba principalmente en lo siguiente:

Cuando el carbono está unido a otros cuatro átomos, el ángulo entre cualquier par de enlaces es el tetraédrico de 109.5° , pero el anillo de ciclopropano es un triángulo cuyos tres ángulos son de 60° , y el ciclobutano es un cuadrado con 4 ángulos de 90° . En consecuencia, en el ciclobutano un par de enlaces por carbono no puede formar el ángulo tetraédrico, como tampoco lo puede lograr el ciclopropano sino que debe ser comprimido a 90° y 60° respectivamente, para ajustarse a la geometría del anillo.

Estas desviaciones del valor "normal" tetraédrico de los ángulos de valencia determinan que las moléculas esten "tensas" y, en consecuencia sean inestables en comparación con las moléculas con ángulos de valencia tetraédricos.

El ciclopropano y el ciclobutano sufren reacciones que abren los anillos, porque éstas eliminan la tensión dando productos de cadenas abiertas más estables. Debido a que la desviación de los ángulos de valencia es mayor en el ciclopropano ($109.5^\circ - 60^\circ = 49.5^\circ$) que en el ciclobutano ($109.5^\circ - 90^\circ = 19.5^\circ$), aquél tiene más tensión, es más inestable y más propenso a abrir el anillo que el ciclobutano.

Los ciclos son menos estables que las cadenas abiertas con igual número de anillos, la tendencia a sufrir reacciones con apertura de anillo tiene relación con esta inestabilidad.

Los anillos de 5 y 6 miembros son los más estables en química orgánica porque son suficientemente grandes como para estar libres de tensión angular y suficientemente pequeños como para que el cierre angular sea probable, ya que esta desviación de los ángulos de enlace "normales" va acompañada de tensión angular.

A continuación se dan las constantes físicas de algunos cicloalquenos (Tabla 2.7.1) para poder comparar los valores de éstos y así poder comprender el comportamiento de los mismos cuando se utilizan como reactivos químicos en la síntesis de polímeros.

Nombre	P.M	P.e $^\circ$ C	P.f. $^\circ$ C	δ	η
Ciclobuteno	54.09	2	---	0.733	----
Ciclopenteno	68.13	44.242	-135	0.772	1.4225
Ciclohexeno	82.15	82.98	-103.5	0.810	1.4465
Ciclohepteno	96.17	115	-56	0.822	1.4552
Cicloocteno Cis	110.2	138	-12	0.847	1.4898
Cicloocteno Trans	110.2	143	-59	0.848	1.9741

Tabla 2.7.1 Constantes físicas de cicloalquenos

El ciclopentano debe ser el anillo más estable (debido a sus ángulos de enlace son muy próximo al tetraédrico) y la reactividad aumentaría después del ciclohexano.

total	-AH por CH ₂	Energía de tensión por CH ₂	Energía de tensión
Ciclopropano	167	10	30
Ciclobutano	164	7	28
Ciclopentano	159	2	10
Ciclohexano	157	0	0

Tabla 2.7.2 Energías de tensión a partir de datos de calores de combustión.

De acuerdo con la teoría de Baeyer el anillo de ciclopentano es más estable y mucho menos reactivo que los anillos de 3 y 4 miembros (tabla 2.7.2).

Esta teoría falló con el ciclohexano y moléculas de un número de carbonos mayores y se pensó que se debía a la tensión angular. Ahora se sabe que la rareza de los anillos más grandes no se debe fundamentalmente a las altas energías de enlace, en vez de ello, la escasez de estos compuestos surge del hecho de que a medida que aumenta la longitud de la cadena, disminuye la probabilidad de que sus extremos se encuentren para experimentar reacción y formar un anillo (el problema es de entropía o falta de probabilidad y no de entalpía o cambio de energía)

La tensión angular disminuye la estabilidad de los compuestos cíclicos y explica la energía de tensión de los compuestos de anillo pequeño.

A medida que aumenta el tamaño de los anillos de los compuestos cíclicos, la desviación con respecto a la planaridad disminuye la tensión torsional.

Los cicloalquenos con menos de 8 carbonos solo existen en formas cis. El cicloocteno es el primer cicloalqueno para el cual existen los isómeros cis y trans.

Es necesario explicar que los alquenos y los alcanos presentan sus energías de tensión similares, por ello, presentamos los valores de los alcanos.

En este trabajo hablaremos de un mecanismo que recientemente se ha desarrollado para polimerizaciones de cicloalquenos, alquenos y alquinos, éste es el mecanismo de polimerización via metátesis por apertura de anillo (PMAA) utilizada solamente en las últimas dos décadas al igual que la polimerización Ziegler-Natta.

2.8 POLIMERIZACIÓN VIA METATESIS POR APERTURA DE ANILLO (PMAA) DE CICLOALQUENOS.¹⁰⁻²⁰

La palabra metátesis viene del griego (μεταθεσις), y significa transposición o intercambio de dobles enlaces en alquenos y cicloalquenos.

La polimerización de cicloalquenos por metales de transición puede llevarse a cabo por medio de dos rutas Figura 2.8.1:

- 1.- Polimerización por apertura de anillo sin cambiar la insaturación.
- 2.- Polimerización por doble enlace (polimerización por adición).

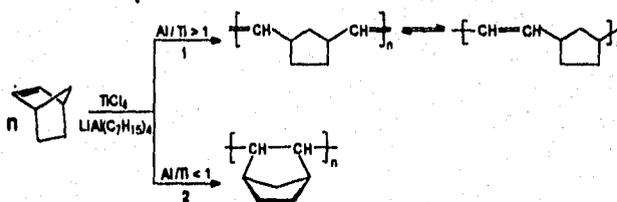


Figura 2.8.1 Rutas de polimerización de cicloalquenos

El primer trabajo reportado fue de Truett y sus colaboradores teniendo como resultados de polimerización de norborneno usando el catalizador típico de Ziegler-Natta $TiCl_4-LiAl(C_2H_5)_4$, que mostró que la dirección de la polimerización de norborneno depende de la relación entre los componentes del catalizador.

En el caso cuando la polimerización se desarrolla con una relación molar de Al/Ti mayor a uno produce polinorborneno que contiene dobles enlaces (ruta 1), cuando la relación es menor que uno se forman unidades de cadenas cíclicas (ruta 2).

Durante los últimos 30 años, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos ha recibido más atención que la polimerización por adición de estos monómeros.

La polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) de cicloalquenos es una nueva ruta en el uso de catalizadores por coordinación. Esta reacción hace posible la producción de muchos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por Ziegler-Natta y otros métodos de polimerización comunes. La PMAA de cicloalquenos bajo la acción de sistemas catalíticos homogéneos procede a muy altas relaciones a temperatura ambiente, llevando a cabo la formación de polímeros de alto peso molecular (polialquénámeros) reteniendo la insaturación de los monómeros iniciales. Por ejemplo, la PMAA de ciclopenteno de bajo costo lleva a la formación de polipenténámero cis o trans dependiendo del catalizador y las condiciones de reacción.

El cis-polipentenamero (figura 2.8.2) tiene buenas características a bajas temperaturas, y el trans-pentenámero es comparable con el hule natural.

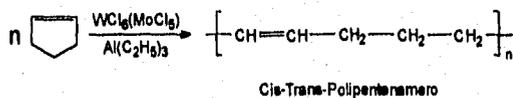


Figura 2.8.2 Polimerización vía metátesis del ciclo-penteno

La PMAA de norborneno, ciclo-penteno, cicloocteno y ciclododeceno depende de la relación de las estructuras cis y trans, produciendo polialquénameros amorfos o cristalinos.

Un polímero el cual ha recibido mucha atención en la literatura es el polinorborneno el cual puede ser fácilmente formado vía polimerización (Figura 2.8.3) por apertura de anillo del norborneno (biciclo [2,2,1]-hepteno) con catalizadores de metátesis:

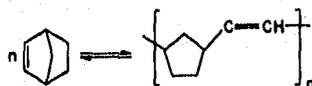


Figura 2.8.3 Polimerización de norborneno vía metátesis

Copolímeros perfectamente alternados pueden ser producidos de cicloalquenos sustituidos. Por ejemplo, la metátesis de 5-metilcicloocteno (Figura 2.8.4) da un polímero que puede ser considerado como un copolímero de butadieno, eteno y propeno:

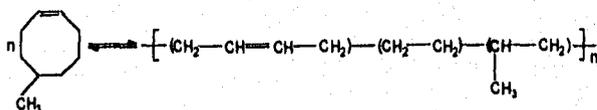


Figura 2.8.4 Polimerización vía metátesis de 5-metilcicloocteno

Los dienos cíclicos y los polienos pueden experimentar metátesis en la presencia de un catalizador apropiado. El 1-metil-1, 5-octadieno produce un polímero el cual es equivalente a un copolímero regular de isopreno y butadieno (Figura 2.8.5) (> 97% perfectamente alternado), mientras que la copolimerización convencional de esos dos

monómeros produce polímeros que contienen secuencias casuales de las unidades monoméricas

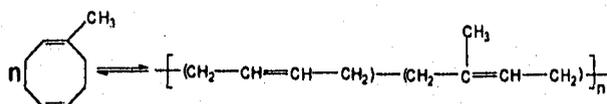
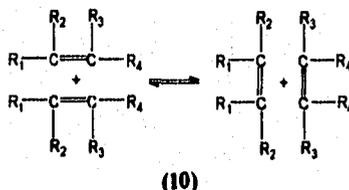


Figura 2.8.5 Polimerización via metátesis de 1-metil-1, 5-octadieno

Varios tipos de hidrocarburos insaturados pueden experimentar metátesis por contacto con el catalizador apropiado. Un breve estudio se da a continuación, y puede ilustrar la visión potencial de la metátesis de alquenos.

2.8.1 Metátesis de alquenos acíclicos

Ambos alquenos terminales e internos pueden experimentar metátesis. que corresponde a la ecuación (10), donde R representa un grupo alquil o hidrógeno.



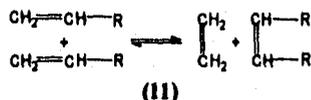
La molécula del alqueno que reacciona necesita ser diferente. Cuando dos alquenos diferentes reaccionan entre ellos el término "cometátesis" (o metátesis cruzada) es utilizado.

Cuando se lleva a cabo la PMAA entre moléculas idénticas se dice que hay "metátesis idéntica" y se puede notar que la PMAA de alquenos es una reacción reversible.

Para alquenos acíclicos simples la diferencia de entalpia entre productos y reactivos es virtualmente cero, lo cual significa que la reacción es controlada por la entropía, y el equilibrio en la concentración corresponde a la distribución estadística de los grupos alquilideno. Entonces, en la metátesis de 2-penteno la conversión en el equilibrio es cerca del 50%. Para sustratos en los cuales los factores electrónicos o estéricos pueden ser importantes la distribución en el equilibrio puede no ser estadística. Generalmente, también la relación de equilibrio termodinámico de los componentes de los productos cis y trans son obtenidos, pero la estereoselectividad puede ser alcanzada.

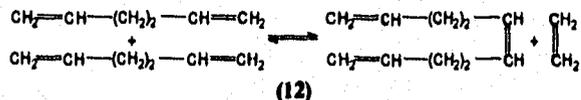
El estudio más a fondo de las reacciones está en la heterogeneidad de los catalizadores de metátesis para propeno a eteno y 2-buteno, y la homogeneidad de los catalizadores de metátesis para 2-penteno a 2-buteno y 3-hexeno.

La metátesis de un α -alqueno acíclico como reactante proporciona eteno y un alqueno interno simétrico (11).



Esto hace posible el producir, por ejemplo, 5-deceno de 1-hexeno, 7-tetradeceno de 1-octeno, etc. El equilibrio puede ser cambiado fácilmente a la derecha por la remoción continua del coproducto volátil eteno. El reverso de la reacción (11) es una reacción de cometales con eteno como uno de los reactantes, ésta es llamada "etenólisis" o "división de eteno". Por este camino, los α -alquenos tienen un número impar de átomos de carbono que pueden ser preparados por parejas numeradas de alquenos lineales.

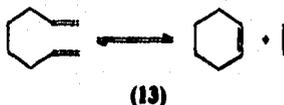
La reacción de metátesis no está limitada a mono-alquenos: dienos y polienos pueden también reaccionar. La metátesis de alquilidienos y polienos puede seguir una ruta inter o intra molecular. La reacción intermolecular de un α,ω -dieno da como resultado la formación de un trieno y eteno simétricos. Un ejemplo de la conversión de 1,5-hexadieno es (12):



En la práctica solamente polienos de bajo peso molecular se forman de α,ω -dienes, debido a la competencia entre la metátesis intramolecular y las reacciones intramoleculares. Es así como también el 1,4-pentadieno, y otros dienos conjugados pueden experimentar metátesis. Entonces el 2,4-hexadieno se convierte a 2-buteno y 2,4,6-octatrieno como productos primarios de la reacción de metátesis.

En química orgánica es bien conocido que los polienos en la mayoría de los casos fácilmente tienen reacciones de ciclización. Un ejemplo de metátesis seguida por ciclización es la reacción de butadieno sobre catalizadores de metátesis a altas temperaturas. El producto 1,3-ciclohexadieno, se puede obtener vía ciclización del producto primario de metátesis 1,3,5-hexatrieno.

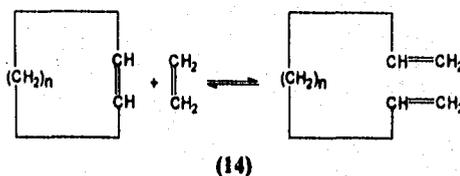
La metátesis intramolecular de un α,ω -dieno proporciona un eteno y un cicloalqueno. Un ejemplo es la reacción de 1,7-octadieno para producir ciclohexeno y eteno (13):



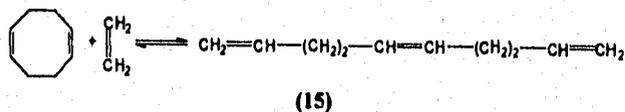
Donde la vía predominante inter o intramolecular depende de la estabilidad relativa de los productos cíclicos contra los lineales.

2.8.2 Cometátesis de alquenos cíclicos y acíclicos

La cometátesis entre un alqueno cíclico y un acíclico proporciona una ruta conveniente para ciertos compuestos poli-insaturados. Donde estos cicloalquenos son divididos a etenos para producir α,ω dienos que pueden ser utilizados como agente de entrecruzamiento para polimeros. Por ejemplo, el 1,9-decadieno (14) puede ser obtenido



por eteno separado de cicloocteno; el 1,13-tetradecadieno puede ser obtenido por ciclodeceno y eteno. Los trienos son sintetizados por etenólisis de ciclodienos. Entonces el 1,5,9-decatrieno puede ser preparado por cometátesis de 1,5-ciclooctadieno con eteno (15):



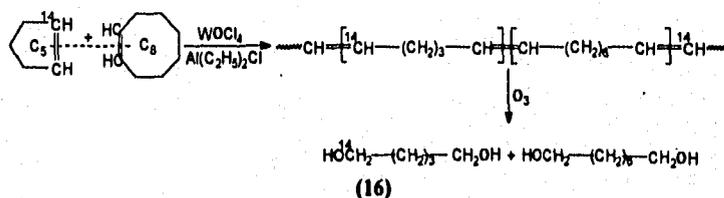
Si utilizamos un exceso de eteno además tiene lugar la división de etileno y se obtienen principalmente 1,5-hexadieno.

2.8.3 Mecanismo

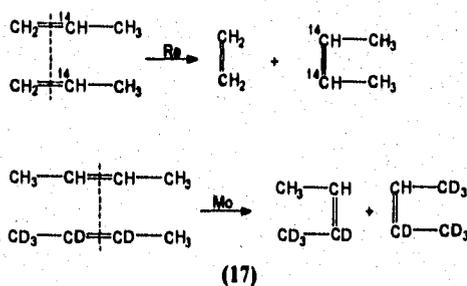
En los primeros años después del descubrimiento de la reacción de metátesis la pregunta fundamental fue cuál enlace en el alqueno reactante es el que se rompe. Podemos considerar 2 opciones:

- 1.- División en el enlace C=C:
- 2.- División en el enlace adyacente al doble enlace C-C

Como se muestra por el análisis del copolimero preparado por la copolimerización del cicloocteno que contiene C¹⁴ junto al doble enlace con cicloocteno utilizando el catalizador WOCl₄ en combinación con Al(C₂H₅)₂Cl que se lleva a cabo via PMAA (16) lleva a la división del doble enlace C=C.

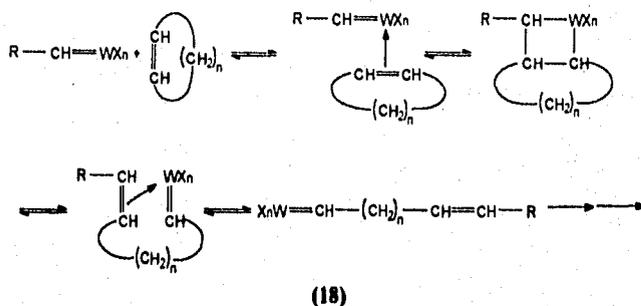


En el caso de alquenos lineales la reacción por metátesis tiene lugar por la división del doble enlace. La metátesis de propileno que contiene C^{14} (17) produce dos productos, etileno y 2-buteno. El etileno formado no muestra radioactividad, pero el 2-buteno muestra una radioactividad específica dos veces mayor que el propileno inicial. Cuando se lleva a cabo la reacción de 2-buteno con 2-deuterobuteno también la reacción de metátesis procede por la división del doble enlace.

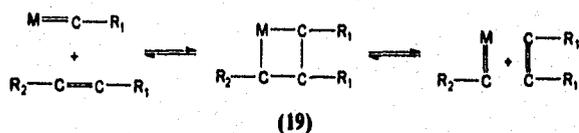


Con lo anterior, podemos concluir que la reacción de metátesis se presenta solamente en la división del doble enlace y no en la división de enlaces simples. Esta conclusión fue determinante para poder entender la reacción de metátesis.

Por eso ahora se acepta que los complejos de carbenos son intermedios clave como inicialmente lo propusieron Herisson y Chauvin. Ellos fueron los primeros en sugerir que los complejos de carbeno reaccionan con los cicloalquenos vía un metálciclobutano (18) de la siguiente forma:



En el caso de alquenos lineales (19) se lleva a cabo el mismo mecanismo como se muestra.



2.6.4 Sistemas catalíticos

Un número discreto de sistemas catalíticos activos para metátesis se conocen. Estos sistemas catalíticos pueden ser clasificados en varios tipos. En vista de que se involucran complejos carbenos la clasificación lógica podría ser:

- 1.- Sistemas que contienen complejos carbenos por ejemplo $\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$.
- 2.- Sistemas que contienen un componente como ligante que puede ser convertido en un carbeno ligante por ejemplo $\text{WCl}_6 \cdot \text{SnMe}_4$.
- 3.- Sistemas que no contienen ligantes y que pueden ser convertidos en un carbeno ligante por ejemplo $\text{Re}_2\text{O}_7 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Aunque sería más conveniente dividirlos en sistemas homogéneos y sólidos. En general los catalizadores tipo 1 y 2 constituyen los sistemas homogéneos y los tipo 3 representan los sistemas sólidos.

Los estudios mecánicos y de síntesis en la química organometálica han proporcionado una penetración considerable dentro de la polimerización via metátesis y Ziegler-Natta en olefinas.

Nuevas olefinas como complejos con catalizadores de metátesis basados en un alto estado de oxidación del metal de transición, han abierto nuevas oportunidades en la síntesis de polímeros proporcionando un control sin precedentes en la polimerización por apertura de anillo de alquenos cíclicos. El desarrollo reciente de sistemas de polimerización por coordinación viva, ha llevado a la preparación de un número de nuevos e interesantes materiales que incluyen a los copolímeros en bloque, polímeros conductores o precursores y substratos poliméricos ionofóricos.

La disciplina de la química organometálica y la síntesis polimérica ha beneficiado grandemente la relación simbiótica que ha sido desarrollada durante las últimas décadas. Claros ejemplos han sido determinados en la polimerización por coordinación y por metátesis de olefinas y alquenos, utilizando en ambos como catalizadores complejos con metales de transición con un alto estado de oxidación. Muchas de las raíces de la química organometálica moderna, han sido trazadas con los descubrimientos de los complejos con metales de transición de Ziegler y Natta en combinación con fuertes compuestos ácidos de Lewis como el alquil aluminio, que son catalizadores eficientes para la polimerización de etileno y propileno. Este primer trabajo, acoplado con el subsecuente descubrimiento de la reacción de metátesis de olefinas han ayudado mucho en el rápido desarrollo de nuevas áreas de la química organometálica. Una gran proporción de este desarrollo involucra carbenos, alquenos, y complejos metacíclicos con metales de transición que han sido orientados hacia el entendimiento de estas importantes secuencias catalíticas. El avance de la química organometálica es producto de los esfuerzos de entender y formar ese desarrollo básico en la apertura de nuevas oportunidades en la síntesis de polímeros.

Se han revisado el desarrollo de nuevas olefinas homogéneas con catalizadores de metátesis que han proporcionado un control sin precedentes en la polimerización vía metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas. Desde entonces se han escrito un gran número de artículos respecto a la polimerización de olefinas vía metátesis y Ziegler-Natta, ambas homogéneas y heterogéneas, nuestros intentos son muy importantes dado los mecanismos recientes y los aspectos de síntesis de carbenos y complejos metacíclicos de los primeros metales de transición en altos estados de oxidación, o bien, con su relación con la química de polímeros. Los mecanismos detallados y los métodos de síntesis han sido resultado de los estudios que han sido explotados en la síntesis orgánica y la química de polímeros.

El primer catalizador de Ziegler-Natta para la polimerización de alquenos consiste en un complejo de un metal de transición combinado con un ácido de Lewis como co-catalizador y de estructura indefinida.

Este comienzo de la polimerización por coordinación llevó a intensos estudios de numerosos monómeros olefinicos incluyendo olefinas cíclicas como el ciclopenteno, el cual subsecuentemente llevó al descubrimiento de la reacción vía metátesis de olefinas.

Un interesante aspecto de la química organometálica es que muchos intermediarios catalíticos son algunas veces suficientemente estables para ser detectados y aislados. A menudo, cambios en el metal, ligantes, solventes o condiciones experimentales pueden causar cambios energéticos así que la estructura que sería un intermediario transiente en el sistema, viene a estabilizar y aislar componentes en otro sistema. Entonces, la información del mecanismo puede ser obtenida a través de la caracterización de un producto intermedio principal y la factibilidad de cierta clase de intermediarios puede ser mostrada. La mayoría de los estudios utilizados, en los cuales se modelen complejos que pueden demostrar el efecto de la secuencia catalítica en investigación. Cada estudio ha proporcionado mucho de la excitación en química organometálica durante los últimos 20 años.

Se han realizado numerosos intentos para separar los componentes activos de las mezclas en la reacción de metátesis de olefinas y el modelo de la reacción vía metátesis conociendo los bajos estados de oxidación en los carbenos de Fisher o en los últimos metales, (por ejemplo platino) y en los metalciclobutanos con muy bajos resultados. Varias observaciones clave han sido el resultado de los estudios de la síntesis organometálica.

Los catalizadores para metátesis que toleran fuertes grupos funcionales han sido estudiados desde el descubrimiento de la reacción de metátesis en olefinas. Desde entonces el centro metálico en el catalizador para metátesis muestra un carácter electrofílico, esto puede tener una correlación directa entre la razón por la cual el doble enlace metal-carbono reacciona con el doble enlace carbono-carbono y la razón por la cual reacciona con un grupo funcional como el carbonilo.

Por lo tanto, dado un doble enlace metal-carbono, éste puede reaccionar relativamente seleccionando un doble enlace muy reactivo (en un fuerte ciclo olefínico) relativo a la funcionalidad en otra parte de la molécula. Claro que puede haber muchos más ejemplos de polimerización de norbornenos que contengan grupos funcionales donde el doble enlace de olefinas ordinarias tengan grupos funcionales. Ahora bien, algunos detalles concernientes a la estructura y reactividad de los catalizadores clásicos para metátesis son virtualmente inexistentes, ya que esta reactividad no puede ser controlada sistemáticamente. En contraste, un catalizador bien elegido puede ser "desactivado" de una manera sistemática evitando que ataque al grupo funcional pero, aun tiene actividad hacia los enlaces carbono-carbono mientras dure la polimerización. El desarrollo de catalizadores vivos para la polimerización vía metátesis por apertura de anillo que toleran los grupos funcionales, ha creado la posibilidad de preparar una gran variedad de polímeros funcionalizados de este tipo general y tal vez creó la posibilidad de lograr un grado significativo de control sobre la estructura del polímero.

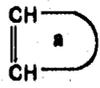
Los catalizadores clásicos basados en otros metales de transición como el rutenio parece que toleran grupos funcionales en un alto grado, y estudios recientes han mostrado que la tolerancia a estos grupos funcionales por el catalizador con rutenio pueden ser preparados y activados en agua y que tiene algunas características "vivas".

La expulsión de pequeñas moléculas en un polímero precursor que produzca un polímero conjugado bastante maduro es un tema de química de polímeros. El poli(vinil acetato), poli(cloruro de vinilo) y el poli(vinil alcohol) pierden ácido acético, ácido clorhídrico y agua, respectivamente, y producen secuencias de polienos conjugados a altas temperaturas que pueden ser unos de los primeros reportes de polimerización vía metátesis por apertura de anillo.

2.8.5 Sistemas homogéneos

En general los catalizadores de metátesis solubles, son derivados de un compuesto con metales de transición y de un compuesto con metales no de transición, también llamados co-catalizadores. En la mayoría de los casos el co-catalizador es un compuesto organometálico, por ejemplo AlEtCl_2 o SnMe_4 , pero algunos co-catalizadores con grupos alquílicos como el AlBr_3 se han reportado. Especialmente importantes desde el punto de vista mecánico son los catalizadores de los co-catalizadores, por ejemplo, el complejo carbeno $(\text{Ph})_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_2$.

Tabla 2.8.1 Principales tipos de catalizadores homogéneos para metátesis

Catalizadores Clásicos	Catalizadores individuales	Complejos estables de carbeno.
WCl_6 , WOCl_4 , $\text{W}(\text{OR})_n\text{Cl}_{6-n}$ (R=aril, alquil, n=1-6), MoCl_5 , MoOCl_4 , ReCl_5 , NbCl_5 , TaCl_5 (TiCl_3 , TiCl_4 , CrCl_3), $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, LiC_4H_9	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{OsCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$, $\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, $\text{Cl}_2(\text{PPh})_2\text{Ru}=\text{CH}-$ $\text{CH}=\text{C}(\text{PPh})_2$ (Grubbs)	$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Ph}$ (Fischer) $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})_2$ (Casey) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{NAr})\text{M}=\text{CHPh}$ (Donde M=W o Mo, Ar=2,6-diisopropilfenil) (Schrock)
 <p>donde $\text{a}=(\text{CH}_2)_n$ $n=2,3,5,6,8,10$</p>		 <p>Donde $\text{a}=(\text{CH}_2)_n$ $n=2,3,5,6,8,10$</p>

La actividad de estos complejos es usualmente baja, pero el hecho de que éstos son catalíticamente activos soporta directamente la hipótesis de que estos complejos son especies activas. La tabla 2.8.1 muestra un número de sistemas típicos que muestran una actividad catalítica significativa en la metátesis, claro que la metátesis puede ser llevada a cabo con una muy alta actividad y selectividad.

Además una gran diferencia en la actividad y en la selectividad también puede ocurrir. Usualmente la reducción de la selectividad ocurre por la forma en que se llevan a cabo las reacciones colaterales, como lo son la isomerización y la alquilación del disolvente. Las reacciones colaterales dependen del tipo de reactivos, el sistema catalítico, el disolvente, y algunas veces el procedimiento empleado para llevar a cabo la reacción. El comportamiento de los catalizadores depende del tipo de disolvente que se usa, por ejemplo, en benceno la alquilación del disolvente y la reacción de metátesis ocurren simultáneamente, pero en tolueno solamente la alquilación del disolvente ocurre, de acuerdo con esto, se determinó que la reacción de metátesis y la alquilación en presencia de benceno favorece la relación de los alquenos.

Como se muestra en la tabla 2.8.1 un gran número de sistemas catalíticos han sido reportados, estos catalizadores pueden ser derivados de la mayoría de los metales de transición, por lo que en su mayoría se preparan con Molibdeno, Renio y especialmente Tungsteno cuyos catalizadores son los que han dado mejores resultados.

2.8.6 Sistemas heterogéneos

Un gran número de catalizadores sólidos han sido reportados en la literatura por ser activos para metátesis. En general estos sistemas pueden ser descritos como un compuesto con metales de transición depositados en una gran área de soporte. La mayoría de estos catalizadores son similares a los catalizadores homogéneos que tienen como base renio, molibdeno o tungsteno, algunos ejemplos son: $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Especialmente se mencionó el catalizador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a su alta actividad y selectividad a temperatura ambiente y presión atmosférica. Cabe hacer mención que no solamente los compuestos con muchas valencias son activos, también compuestos muy poco activos como $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan excelente actividad catalítica.

2.8.7 Síntesis de polímeros vía metátesis

Los catalizadores de metales de transición para metátesis (intercambio alquilidénico) de olefinas cíclicas lleva a polimerizaciones que permiten polímeros por apertura de anillo. Esta importante aplicación de metátesis de olefinas ha sido investigada ampliamente; varios polímeros como el trans-polioctenamero y polinorborno son producidos comercialmente, aunque un número de sistemas metálicos sean utilizados como catalizadores (entre homogéneos y heterogéneos) para la PMAA, detallando los pasos concernientes a la iniciación y propagación, la PMAA es una buena técnica para el control de la distribución del peso molecular y la estereoquímica del polímero aunque no disponemos de ellos por ahora. Los últimos años han tenido avances significativos en el entendimiento y control de la PMAA debido al desarrollo de catalizadores homogéneos que proporcionan polímeros con distribuciones de pesos moleculares controlables que pueden ser bien caracterizados.

En 1984, Grubbs y Gilliom reportaron que los primeros sistemas de polimerización viva (como se define a continuación) para la polimerización por apertura de anillo de olefinas cíclicas.

El catalizador de titanciclibutano polimeriza el norborneno dando un polímero que limita el control en la distribución de peso molecular además, la propagación de la cadena intermedia puede ser bien caracterizada. Como se ha discutido, este trabajo ha llevado a controlar la síntesis de nuevas estructuras poliméricas, incluyendo polialquénameros con grupos funcionales, copolímeros que contienen segmentos monodispersos, polímeros conductores y otros polímeros precursores.

Lo antes discutido de los desarrollos recientes en PMAA, una breve clasificación de reacciones poliméricas es apropiada. Son dos formas básicas de síntesis de polímeros de cadenas crecientes y de pasos crecientes. En las cadenas crecientes, el mejor ejemplo es la polimerización por radicales donde la cadena que polimeriza inicia con una especie reactiva, (por ejemplo, un radical libre), adicionada al monómero y la reacción solo puede ocurrir al finalizar la reacción de la cadena polimérica creciente. El crecimiento de la cadena o la propagación de ésta continúa hasta que ocurre la terminación o la transferencia de la cadena. Bajo estas condiciones, el equilibrio del peso molecular numérico del polímero M_n , es esencialmente independiente de la extensión de la conversión (ésto es, un diagrama de M_n contra conversión es importante). En la polimerización de pasos crecientes, como en la síntesis de poliéster, los grupos funcionales en el final del polímero y en los grupos funcionales en el monómero tienen esencialmente la misma reactividad. Consecuentemente, M_n se incrementa un poco hasta que la mayoría del monómero se ha consumido y hasta entonces M_n se incrementa rápidamente.

La polimerización viva es un caso especial de cadena creciente donde la cadena de transferencia y la cadena terminal tienen una muy baja relación en la iniciación y en la propagación. Desde entonces, todo el monómero que se consume resulta en el incremento de la longitud del polímero en este caso, un diagrama de M_n contra porcentaje de conversión puede dar una línea con intersección en cero. Si todas las cadenas iniciales son crecientes al mismo tiempo (esto es, la razón de iniciación es mayor que la razón de propagación), entonces cada evento lleva a que el crecimiento de la cadena sea igualmente probable y el sistema sea descrito estadísticamente mediante una distribución de Poisson. La distribución del peso molecular del polímero es descrita por la polidispersidad, la cuál es la razón del peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n). Para un sistema vivo, M_w/M_n es igual a $(1 + 1/p)$, donde p es el grado de polimerización. En muy altos pesos moleculares ($1/p$ tiende a cero), un polímero monodisperso tiene M_w/M_n es igual a la unidad.

Estudios de catálisis por PMAA se enfocaron inicialmente en norbornenos primarios debido al trabajo pionero de Ivin y Rooney y sus colaboradores en la micro estructura de polinorbornenos y sus derivados. La esteoquímica de estos polímeros puede ser analizada por espectroscopia de NMR y la distribución de peso molecular puede ser medida por cromatografía de permeación en gel. El peso molecular del polímero se incrementa linealmente con el tiempo. El último peso molecular M_n , es determinado por la relación del

número de equivalentes de monómero por catalizador de titanio consumido. Esta reactividad contrasta con otros catalizadores de metátesis que son mas conocidos en este tiempo.

Los catalizadores clásicos exhiben características estandar en el crecimiento de la cadena, como el peso molecular y la polidispersidad cambia muy poco después de iniciar la reacción. El Mn del monómero producido por estos catalizadores estandar es controlado por la cinética inherente del sistema y ésta no es controlable directamente por variables experimentales. Las polidispersidades que el polinorborno produce con el titanacilo son muy bajas 1.1 indicando que este proceso es una polimerización viva. Los únicos ejemplos bien documentados de polimerizaciones vivas son aniónicas, catiónicas y polimerizaciones con grupos transferibles. Estos procesos abren un nuevo control en la síntesis de polímeros y entonces los nuevos catalizadores para PMAA , son el único método para preparar polímeros en bloque y estructuras relacionadas con pesos moleculares bien definidos. Los sistemas de polimerización viva proporcionan polímeros con distribuciones de peso molecular controlables o bien un cambio de monómeros a polímeros grandes.

La característica clave para el diseño de catalizadores vivos para PMAA ha emergido del trabajo de los ciclos metálicos de titanio. La primera característica, la cual no se determina usualmente con los catalizadores estandar de metátesis, es su baja actividad. Un catalizador con alta actividad puede reaccionar y degradar el polímero a lo largo de la cadena de transferencia o en la terminación de ésta, y por lo tanto ensanchar la distribución del peso molecular. Una segunda característica especial es la disponibilidad de rutas de propagación que son mucho mas favorables en el paso de terminación. En contraste a los sistemas Ziegler-Natta para polimerización por adición, el mecanismo para la propagación en PMAA es muy diferente a la disponibilidad de la cadena de terminación. En los sistemas Ziegler-Natta en el cuál la propagación involucra la inserción de olefinas dentro del enlace simple metal-carbono, la terminación resulta en la remoción de una olefina con la formación de un enlace metal-hidrógeno en estado de transición, y por lo tanto, los factores de control son similares para la terminación y propagación en la polimerización por apertura de anillo, la ruta de baja energía para el ciclo metálico intermedio es de retro(2+2) cicloadición, la cual contrasta con la alta energía en la eliminación de hidrógeno y otras rutas.

El centro de la metátesis de olefinas en la química del doble enlace metal-carbono , considerando que la polimerización Ziegler-Natta involucra la química de los enlaces simples metal-carbono. La clave final de lo que ocurre en el sistema titaniclobutano, es que el crecimiento de la cadena es extremadamente sensitivo a la temperatura. La reacción puede terminar efectivamente y ser reiniciada en un pequeño rango de temperaturas. Aparentemente un número estable de carbenos aislados y catalizadores con ciclos metálicos para metátesis puede proporcionar sistemas vivos. La polimerización viva de norborno ha sido reportada recientemente para tantalio y tungsteno como buenos catalizadores. Una nota particular es un sistema de tungsteno reportado por Osborn y sus colaboradores en el cuál entre la propagación de carbenos y la propagación de metalciclobutano se han detectado especies de propagación. Estos últimos sistemas no son polímeros monodispersos, debido a los problemas asociados con las relaciones de iniciación y el número de especies de propagación.

2.8.8 Aplicaciones industriales.

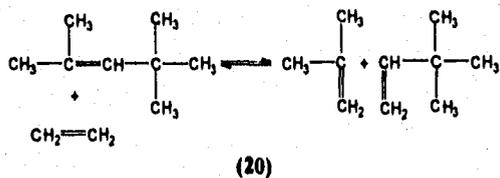
Los sistemas catalíticos de polimerización viva llevan directamente a la síntesis de nuevos polímeros de estructura controlada. Los sistemas de PMAA son fácilmente adaptables a la preparación de polímeros con grupos funcionales terminales y copolímeros en bloque. El buen establecimiento de química orgánica de los carbenos con altos estados de oxidación y de complejos con ciclos metálicos puede ser usada para polímeros con apertura de anillo con grupos funcionales terminales

La primera aplicación industrial de la metátesis de alquenos fue en el proceso triolefínico de phillips, convirtiendo el propeno mediante una polimerización gradual a etano y buteno de alta pureza lineal. Este proceso ocurrió en 1966 cuando el propeno era barato y fácilmente disponible.

La compañía Phillips de petróleo tiene la licencia del proceso de química Shawinigan (Quebec, Canadá) la cual convierte cerca de 32000 toneladas por año de propeno soportado con un catalizador de WO_3 ; El propeno se obtiene del cracking de nafta. El proceso triolefínico opera bajo una conversión cerca de 40 a 43 %, con una alta selectividad (mayor del 95%), convirtiendo el propeno que es reciclado al reactor. La alimentación en el reactor puede contener mayores cantidades de propeno, así que se pueden utilizar mezclas de propeno/propano de la refinería.

Este proceso combinado con un proceso de isomerización produce 1-buteno altamente puro. El producto es usado para la producción de polietileno así como de polibutadieno, respectivamente. El incremento en la demanda de propeno así como de materiales crudos en la industria petroquímica disminuyó el interés en este proceso y en 1973 la planta fue cerrada.

Otras aplicaciones industriales en la interconversión de hidrocarburos, ahora en operación, es la síntesis de neohexeno, (3,3-dimetil-1-buteno) (20) que es un intermediario de la manufactura de almizcle sintético. El neohexeno se produce por metátesis de β -diisobuteno con eteno.



El isobuteno producido es reciclado a un reactor de dimerización de isobuteno. Dado que el di-isobuteno comercial es una mezcla de α (2,4,4-tri-metil-1-penteno) y β -isómero (por medio del cual la división del eteno al α -isómero regenera el material inicial). Un catalizador para isomerización selectiva mezclado con un catalizador de metátesis son utilizados para cambiar el doble enlace, convirtiendo el isómero- α a isómero- β durante la reacción de metátesis.

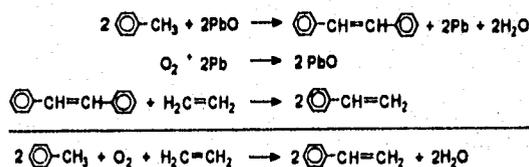
Con una mezcla de catalizadores de WO_3/SiO_2 y MgO (643 K, 30 bar, WHSV = 25, eteno-di-isobuteno= 2:1) el porcentaje de conversión de diisobutano es del 65 al 70 % y la selectividad del neohexano es de cerca del 85% de activación. Una planta de 1000 toneladas por año fue puesta en operación en 1982 en el complejo petroquímico Phillips (terminal Adams) cercano a Houston, Texas.

Una unidad piloto de metátesis está en operación desde 1983 en los laboratorios de desarrollo de Shell en Amsterdam (Holanda) en el cual el 1,5-hexadieno y el 1,9-decadieno son preparados por etenólisis de 1,5-ciclooctadieno y cicloocteno, respectivamente, llevándose acabo con un catalizador de Renio.

Otras numerosas aplicaciones industriales para la reacción de metátesis han sido sugeridas. En particular, la compañía petrolera Phillips ha desarrollado muchos trabajos en este ramo. El propósito ha sido incorporar el proceso triolefínico a varios procesos de refinería. Una refinería que combina el proceso de alquilación de isobuteno proporciona un medio para obtener un octanaje muy alto en la alquilación de propeno-isobuteno para el aumento de la producción de gasolina para motor.

Alquenos de grandes cadenas lineales con C6-C8 son usados para la síntesis de alcoholes plastificantes, y de C12-C16 son usados como intermediarios para la fabricación de lubricantes sintéticos y una gran variedad de surfactantes, que pueden ser producidos por propeno o buteno integrados en múltiples etapas de las unidades de metátesis.

Una interesante posibilidad es la producción de estireno por cometátesis de eteno y estilbeno (con catalizadores de WO_3 a 773 K). El estilbeno se obtiene de la oxidación de tolueno con PbO a 873 K.(Reacción 2.8.1)



Reacción 2.8.1 Síntesis de estireno con tolueno y eteno

La metátesis de cicloalquenos (polimerización por apertura de anillo) ha sido estudiada extensamente y tiene una importancia comercial potencial. En 1980 Química Werke Huls (Marl, Alemania) comercializó un nuevo polialquenániero (Vestenamero 8012) que se obtiene de la metátesis del cicloocteno.

Este producto contiene 80% de compuesto trans que puede ser usado mezclándolo con otros plásticos , los cuales tienen un comportamiento viscoso muy especial. Desde 1976 Charbonnages de Francia, Carlin/Saint-Avoid (Marselle, Francia) aplica la polimerización de norborneno con un 90 % de polímero trans (Norsorex) a escala industrial (una planta con una capacidad de 45000 ton/año). Este proceso utiliza catalizadores base Ru y produce elastómeros muy útiles, algunos son utilizados para la recuperación de petróleo derramado, como una barrera sónica o para evitar la humedad.

Otros procesos de la polimerización por apertura de anillo se desarrollaron en Bayer AG (Leverkussen, Alemania) para la producción de trans 1,5-polipentámero a partir de ciclopenteno de bajo costo. El polímero fue reportado como un sustituto importante de hule natural, utilizado por ejemplo en la producción de tiras radiales, pero no fue comercializado debido a que las propiedades del polímero eran muy poco satisfactorias en las condiciones de trabajo. Todas estas polimerizaciones tienen lugar en solución con catalizadores de metátesis homogéneos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PARTE EXPERIMENTAL ¹¹¹

En este capítulo se explicará la forma en que fue desarrollada la parte experimental del trabajo, esto incluirá la síntesis del monómero, de los polímeros y de los copolímeros, sus condiciones de polimerización y para finalizar las técnicas de caracterización empleadas para la identificación de estos.

3.1.1 Hipótesis de trabajo.

Si al emplear la polimerización via metátesis por apertura de anillo (PMAA) en alquenámeros que contienen grupos estabilizantes es posible la obtención de buenos polímeros estables, entonces será posible obtener de igual manera copolímeros que contengan estos grupos estabilizantes utilizando el mismo mecanismo.

3.1.2 Material.

Agitadores magnéticos	
Baño de aceite	
Desecador	
Embudo de separación	1 lt.
Espátulas	
Filtro buchner	
Gradilla	
Jeringa	20, 5 y 2 ml.
Kit para destilación	
Matraz balón	500, 250 y 50 ml.
Matraz aforado	10 ml.
Matraz kitazato	500 ml.
Placa de calentamiento con agitador magnético	
Tapones de hule látex	
Termómetros	-20 a 250 °C
Tubos de ensayo	
Trampa para vacío	
Vaso de precipitados	1 lt, 500 y 250 ml.

3.1.3 Reactivos y Disolventes

Acetona
Ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoico al 98 %
Alcohol etílico
Alcohol metílico
Clorobenceno
Cloroformo
Cloroformo deuterado
Cloruro de Osmio al 99 %
Cloruro de Rutenio al 99 %
Cloruro de tionilo
Hexano
Hidrúro de calcio
Isopropanol
Nitrógeno líquido y gas
Norbornileno
Tolueno
Trifenilfosfina
Tetrahidrófurano
5-norborneno-2-metanol

3.1.4 Equipo

Balanza analítica
Bomba para vacío
Equipo de Análisis Térmico D.S.C Dupont 2910
Equipo de Análisis Térmico T.G.A Dupont 2950
Equipo para Análisis de Peso Molecular G.P.C Varian 9012
Equipo para vacío con inyección para gas inerte
Espectrómetro de Infrarrojo Nicolet 510 FT-IR
Espectrómetro de R.M.N 300 MHz. Modelo Gémini 200 con sondas para ^1H y ^{13}C .
Fisher Johns
Rotavapor

3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.2.1 Purificación de disolventes

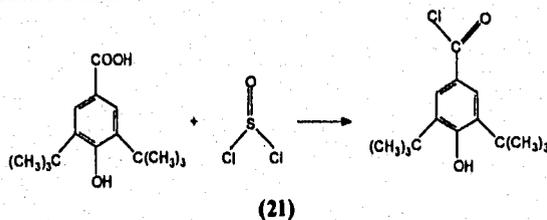
Para poder utilizar los disolventes (Tolueno y Clorobenceno) en la síntesis del monómero, de los polímeros y de los copolímeros fue necesario destilarlos en tres ocasiones en presencia de Hidruro de calcio, ya que los catalizadores empleados son sensibles a la humedad y era necesario eliminar las posibles trazas de ésta al realizar dicha síntesis.

3.2.2 Síntesis del monómero BHBN.

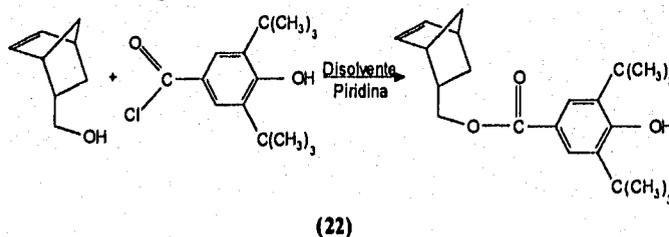
La síntesis del monómero 5-[[3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-benzoil]oxi]metil]-2-norborno (BHBN) se realizó de la siguiente manera:

En un matraz balón de 500 ml se adicionaron 80 ml. de Cloroformo, 20 gramos de ácido 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxibenzoico al 98 % y 12 ml. de cloruro de tionilo.

La solución se pone a reflujo durante 2 horas colocando un condensador y un tubo con cloruro de calcio para evitar la entrada de humedad al sistema. Una vez que termina el reflujo, se procede a eliminar el Cloroformo y el cloruro de tionilo utilizando un rotavapor, obteniéndose un sólido amarillo (21), el cual se disuelve en 40 ml. de tolueno caliente. Esta solución se coloca en un embudo de separación y se emplea poco tiempo después para preparar el monómero BHBN.



El monómero fue sintetizado por la reacción de condensación del cloruro de ácido 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxibenzoico y el 5-norborno-2-metanol (mezcla de isómeros endo y exo) usando procedimientos comunes de esterificación a temperatura ambiente (22) llevándose a cabo de la siguiente forma:



En otro matraz balón de 250 ml. se adicionan 80 ml. de tolueno, 13 ml de piridina y 12 ml de 5-Norborneno-2-metanol y se pone en agitación a temperatura ambiente la solución. Una vez que la solución es homogénea se adiciona el cloruro de ácido que se encuentra en el embudo de separación poco a poco. Al terminar de adicionar el cloruro de ácido se presenta un precipitado blanco que debe ser separado de la solución mediante filtración a vacío.

La solución resultante se puso en el rotavapor para eliminar el exceso de tolueno, siendo eliminado éste se pone a refrigeración para obtener los cristales de 5-(((3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoil)oxy)metil)-2-norborneno (BHBN).

Estos cristales se colocaron en un desecador para eliminar el tolueno que pueda estar presente en el monómero.

El monómero 5-(((3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoil)oxy)metil)-2-norborneno (BHBN), tiene un rendimiento de 80-85%. El análisis elemental calculado reportó: C=77.53%; H=8.99 %. y se determinó en: C= 77.60 %; e H= 9.02 %. y presenta un punto de fusión de 114 °C.

Como se puede observar en la figura 3.2.1 tenemos el espectro de I.R donde se presentan los señales características en:

- a) 1590 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$ del vinil)
- b) 1693 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)
- c) 3551 cm^{-1} (ν_{OH}).

De la misma forma en la figura 3.2.2 se muestra el espectro de R.M.N. ^1H del mismo monómero y se pueden observar las señales en:

- a) 1.47 ppm [s, 18 H, 2 -C(CH₃)₃]
- b) 1.65 - 1.92, 2.84 - 2.97 ppm (m, 7 H, de los protones de norborneno no olefinicos)
- c) 3.79 - 4.13 ppm (m 2 H, -CH₂O-)
- d) 5.68 ppm (s, -OH)
- e) 5.98 - 6.20 ppm (m, 2H, de los metínos en mezcla de endo y exo)
- f) 7.92 ppm (s, 2H, de los protones aromáticos)

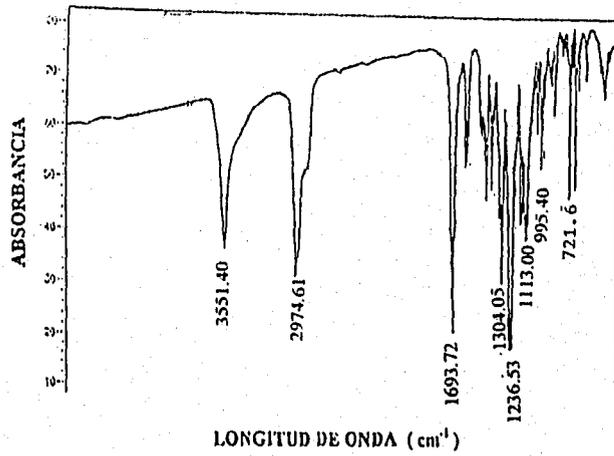


Figura 3.2.1 Espectro de I.R del monómero BHDN.

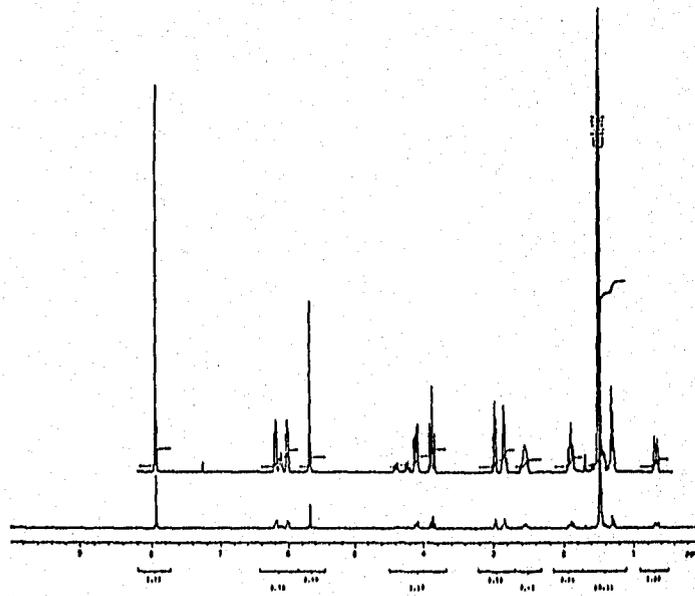


Figura 3.2.2 Espectro de R.M.N ¹H del monómero BHDN.

Señales que nos permiten identificar adecuadamente la señal del monómero al relacionarlas con las señales que se presentan en la figura 3.2.3 donde se puede observar el espectro de R.M.N. ^{13}C que presenta las señales en:

$\delta = 167.04$ ppm correspondiente al CO, $\delta = 158.03, 126.97, 121.54$ ppm correspondientes al aromático, $\delta = 137.47, 135.64, 132.30$ ppm correspondientes a los dobles enlaces, $\delta = 67.79$, del CH_2O ppm, $\delta = 49.37, 42.20, 37.95$ ppm, del grupo de carbonos del anillo, $\delta = 34.04$ ppm, del $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ y $\delta = 30.12$ ppm del CH_3 .

En la figura 3.2.4 se presenta el termograma de T.G.A. del monómero, éste se llevo a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a una razón de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ y como se puede observar el monómero comienza a perder peso cerca de los $180\text{ }^\circ\text{C}$ y a los $244.73\text{ }^\circ\text{C}$ ha perdido un 22.42% de peso la muestra, a partir de este punto la pérdida de peso se hace mayor encontrando que antes de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra se degrada totalmente.

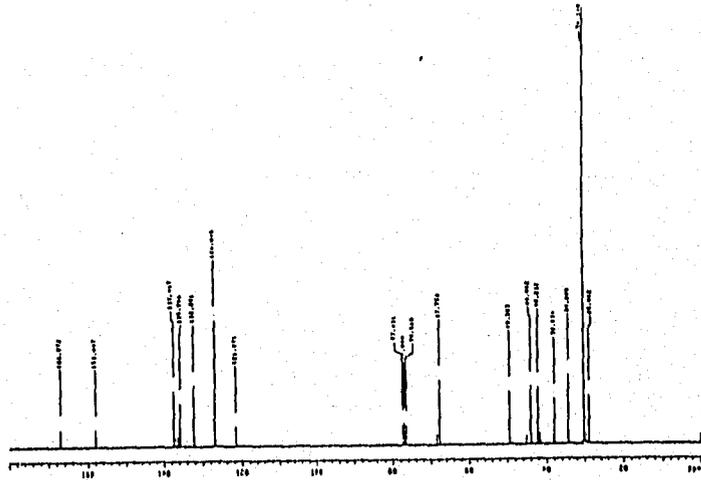


Figura 3.2.3 Espectro de R.M.N ^{13}C del monómero BHN.

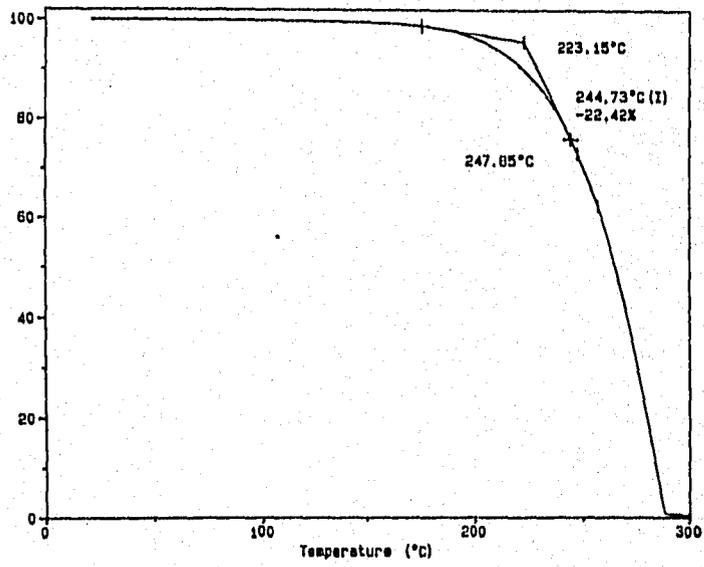


Figura 3.2.4 Termograma de T.G.A del monómero BHN.

La figura 3.2.5 muestra el termograma de D.S.C que nos presenta la temperatura de fusión del monómero en 114.48 °C.

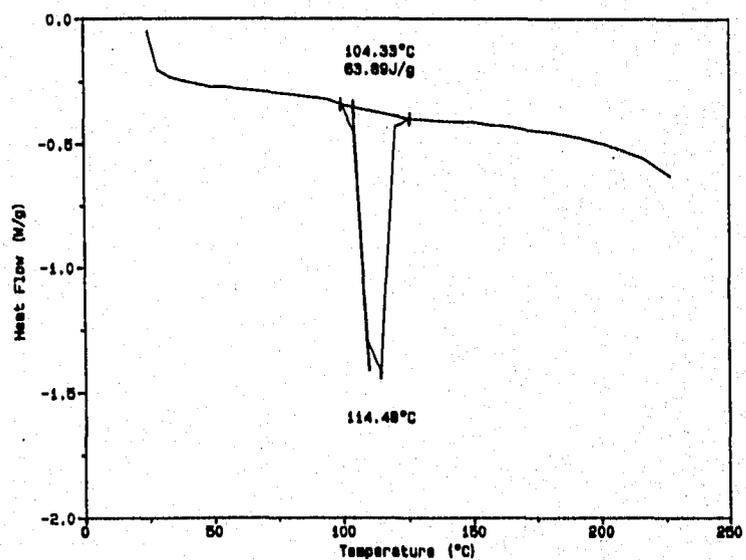


Figura 4.5 Termograma de DSC del monómero BHN

3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Los catalizadores como el cloruro de Rutenio y de Osmio se preparan de la siguiente manera:

Un matraz de 100 mL provisto de un agitador magnético es conectado al equipo de vacío con inyección de nitrógeno calentándolo por intervalos de 10 minutos para eliminar el aire y la humedad presentes.

Cuando el matraz está completamente seco se inyecta nitrógeno y se desconecta del equipo de vacío, al ser desconectado se tiene que tapar perfectamente utilizando un tapón de hule látex para evitar que se introduzca aire dentro de éste.

Ya que el matraz está seco, se adiciona y se pesa la cantidad necesaria de catalizador, el matraz se cierra y se inyecta alcohol etílico para disolver el catalizador obteniendo una concentración de 0.04-0,05 M.

Una vez que el catalizador está completamente disuelto se refluye durante 120-180 minutos para que se active, de otra forma el catalizador no permitiría la polimerización de los monómeros.

3.4 POLIMERIZACIÓN Y COPOLIMERIZACIÓN.

La polimerización vía metátesis del BHBN se realizó con los catalizadores $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, y $\text{OsCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ en seco bajo una atmósfera de nitrógeno. Para activar los catalizadores se preparó un reflujo con 56 mg. de catalizador y en 5 ml. de etanol al 90% por 3 Horas. En un experimento típico de polimerización se tiene que pesar 2 gramos de BHBN (100 equiv) que son disueltos con 7 ml. de clorobenceno en seco bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta solución se le adiciona 1 mL. de solución de catalizador (0.054 M). La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 70°C. El polímero que se forma se precipita en metanol, se filtra y se purifica mediante la reprecipitación en un sistema de CHCl_3 -metanol. El polímero reprecipitado se seca a vacío (10^{-15} mmHg) a 45°C. durante 24 horas.

3.5 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO BHBN-NORBORNILENO (BHBN-NB).

Para llevar a cabo la síntesis de los copolímeros fue necesario secar los matraces utilizando el mismo procedimiento empleado para secar los matraces para los catalizadores y para la polimerización del BHBN.

Cuando se tenía el BHBN dentro del matraz seco, se procedió a agregar el norbornileno en estado sólido e inmediatamente se cerró el matraz con un tapón de hule látex. Una vez que el matraz está cerrado se inyecta tolueno para disolver los monómeros y se inyecta el catalizador seleccionado para la polimerización.

La solución que está en el matraz se coloca en un baño a 70°C por 60 minutos, tiempo que permite que la viscosidad de la solución aumente considerablemente (el aumento de la viscosidad es un parámetro que permite saber que la polimerización se lleva a cabo), realizando la precipitación del copolímero en metanol.

3.5.1 Purificación de polímeros y copolímeros.

Para llevar a cabo la purificación de los polímeros y copolímeros que se obtuvieron, fue necesario realizar la disolución de los mismos en cloroformo, una vez que eran disueltos en su totalidad, se reprecipitaban en alcohol metílico hasta obtener productos de color blanco para estar seguros que ya no había catalizador presente en los productos.

A los polímeros y copolímeros que se purificaban, se les introducía en un desecador al que se aplicaba vacío durante 5 horas para eliminar toda traza de disolvente que pudiera estar presente en la muestra.

Cuando la muestra está completamente seca se disuelve nuevamente en cloroformo formando disoluciones con una concentración de 10% en peso para poder formar películas de los polímeros y copolímeros que se obtuvieron, y de igual forma se les realizaron pruebas de caracterización como I.R. D.S.C, T.G.A y R.M.N principalmente.

3.6 CARACTERIZACION.

Para realizar la caracterización e identificación del monómero, los polímeros y copolímeros se emplearon métodos espectroscópicos como infrarrojo (I.R), resonancia magnética nuclear (R.M.N) y métodos calorimétricos como el análisis termogravimétrico (T.G.A) y la calorimetría diferencial de barrido (D.S.C), y para determinar el peso molecular de las muestras se empleó el cromatógrafo de permeación en gel (G.P.C).

3.6.1 Caracterización por Infrarrojo (I.R).

Para llevar a cabo esta técnica de caracterización se puede tener la muestra en estado sólido o líquido, cuando es sólido se mezcla con un poco bromuro de potasio en relación 1:100 molándolo perfectamente hasta lograr una mezcla homogénea con la que se prepara una pastilla, esta pastilla es colocada en un porta muestras y se introduce al Equipo de Infrarrojo Nicolet 510 FT-IR obteniendo el espectro correspondiente a la muestra.

Cuando la muestra es líquida, ésta se coloca en una pastilla de bromuro de potasio formando una película al eliminar el disolvente, una vez que la muestra está totalmente seca se coloca en un porta muestras y se introduce al equipo de Infrarrojo Nicolet 510 FT-IR para obtener el espectro correspondiente.

3.6.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N).

Este tipo de caracterización se lleva a cabo colocando de 50 a 80 mg de muestra dentro de un tubo de vidrio especial para R.M.N al que se le adiciona 1-2 ml. de cloroformo deuterado, procurando que la muestra quede con una concentración alta, este tubo se coloca dentro del Espectrómetro de R.M.N a 300 MHz. Modelo Gémini 200 con sondas para ^1H y ^{13}C que nos proporciona el espectro correspondiente a la muestra.

3.6.3 Caracterización por Termografía (T.G.A y D.S.C)

Para obtener los termogramas de T.G.A y D.S.C se pesan entre 5 y 10 mg. de muestra en una balanza analítica, esta muestra se coloca dentro del Equipo de Análisis Térmico DSC Dupont 2910 o bien dentro del Equipo de Análisis Térmico TGA Dupont 2950 y se calienta desde temperatura ambiente hasta 500°C con incrementos de 5°C por minuto en atmósfera de nitrógeno o de oxígeno según la información que se quiera obtener.

3.6.4 Determinación del peso molecular por GPC.

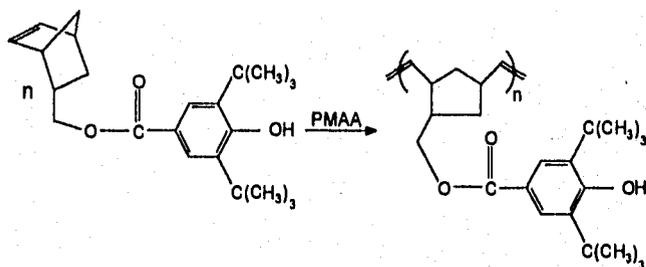
Es una técnica que nos sirve como complemento en la información para determinar cuantitativamente el peso molecular de las muestras y la forma en que se realiza es disolviendo las muestras en Tetrahydrofurano grado analítico, el equipo para Análisis de Peso Molecular GPC Varian 9012 debe estar calibrado previamente con estándares de poliestireno, cuando la muestra está totalmente disuelta es filtrada y con una micro jeringa se inyectan al equipo 50 μ l. de disolución, obteniéndose el reporte del peso molecular de la misma.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se muestran los resultados que se obtuvieron de la caracterización de los polímeros y de los copolímeros, así como también los resultados de algunas pruebas que se aplicaron a los mismos. De igual manera se incluyen los espectros más representativos de R.M.N, Rayos X e I.R, y los termogramas de T.G.A y D.S.C de este trabajo.

Al realizar la polimerización de monómero BHBN se presentó la siguiente reacción (24):



Una vez que se llevó a cabo la polimerización del BHBN utilizando catalizadores a base de Rutenio y Osmio, ambos catalizadores producían el polímero con idénticas señales en los espectros de caracterización, por lo que decidimos presentar un solo espectro de cada caracterización realizada para los polímeros y el copolímero.

El espectro de I.R. del poli(BHBN) se muestra en la figura 4.1.1 y se observa claramente una banda característica cerca de los 970 cm^{-1} que corresponde al enlace trans del $=\text{C}-\text{H}$ del anillo abierto en la estructura y la señal a 3628 cm^{-1} debida al grupo hidróxilo de la molécula de 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxibenzoil.

En la figura 4.1.2 se presenta el espectro de R.M.N. ^1H del poli(BHBN) y podemos observar que las señales de la olefina de norborneno entre 5.98 y 6.20 ppm. son reemplazadas por una nueva señal con un máximo en 5.37 ppm. Esta señal corresponde al protón de la olefina lineal donde predomina el doble enlace trans del polímero. Esto se debe a que los catalizadores que contienen rutenio proporcionen predominantemente el doble enlace trans en la metátesis por apertura de anillo en los derivados de norborneno, así mismo, el espectro de R.M.N. ^1H del poli(BHBN) sugiere que bajo las condiciones de polimerización, cuando están presentes pequeñas cantidades de alcohol en el sistema, es posible evitar la reacción de transesterificación, esto nos presenta la señal en 5.66 ppm.

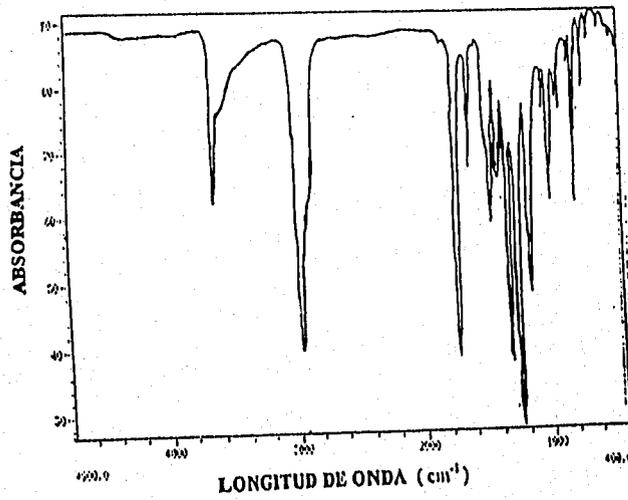


Figura 4.1.1 Espectro de I.R del poli(BHBN).

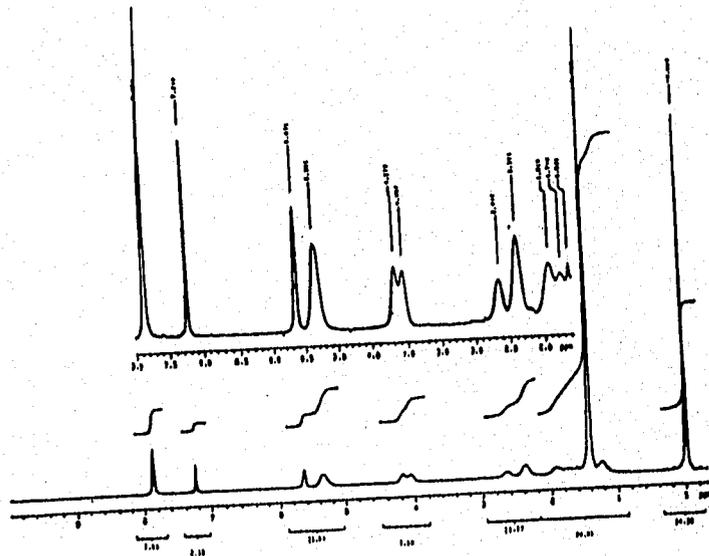
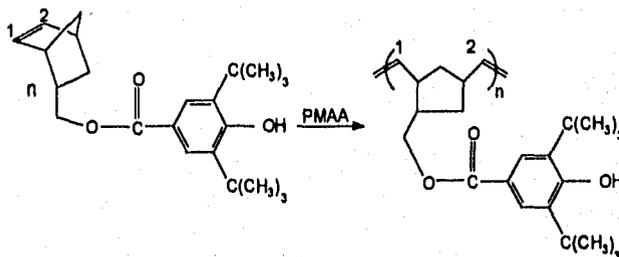


Figura 4.1.2 Espectro de R.M.N ¹H del poli(BHBN).

El espectro de R.M.N ^{13}C del poli(BHBN) se presenta en la figura 4.1.3 y al igual que el espectro de R.M.N. ^1H también nos indica que en la cadena principal del polímero predominan los dobles enlaces trans y sugiere que pueden ocurrir encadenamientos cabeza-cabeza y cabeza-cola a lo largo de la cadena. (25)



(25)

Donde al realizarse los encadenamientos cabeza-cabeza se presentaría la unión de los enlaces 1:1, el enlace cabeza-cola se presentaría por la unión 1:2 y la unión 2:2 presentaría el enlace cola-cola.

El espectro de R.M.N ^{13}C consiste de una resonancia de CO a $\delta = 167.06$, de las señales de aromáticos en $\delta = 158.01$, 126.95 y 121.49 , el grupo de las señales olefinicas en $\delta = 135 - 129$, una resonancia de CH_2O en $\delta = 66.19$, el grupo de carbonos del anillo en $\delta = 48 - 36$, la resonancia del $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ a 34.30 y la resonancia del CH a $\delta = 30.15$.

La morfología del poli(BHBN) preparado utilizando catalizadores que contienen Rutenio y Osmio, se investigó por difracción de Rayos X. El espectro se muestra en la figura 4.1.4 e indica que ambos polímeros son predominantemente amorfos (la relación de fracción amorfo/cristalino es aproximadamente 86/14).

Corrida ^a	Catalizador	[M]/[C] ^b	[M] ₀ ^c	Rendimiento % ^d	M _w /10 ³	M _w /M _n ^e
1	RuCl ₃ x H ₂ O	50	1.0	85	3.7	2.08
2	RuCl ₃ x H ₂ O	100	0.5	68	2.5	2.18
3	OsCl ₃ x H ₂ O	50	1.0	83	3.1	2.12
4	OsCl ₃ x H ₂ O	100	0.5	62	2.2	2.30
5	OsCl ₃ x H ₂ O	300	1.0	65	2.8	1.86

Tabla 4.1.1 polimerización de BHBN con catalizadores que contienen Ru y Os.

- a) La polimerización fue realizada en clorobenceno por 24 horas a 70°C.
- b) Relación molar monómero-catalizador.
- c) Concentración inicial de monómero.
- d) Polímero insoluble en metanol.
- e) Análisis de GPC calibrado con estándar de poliestireno.

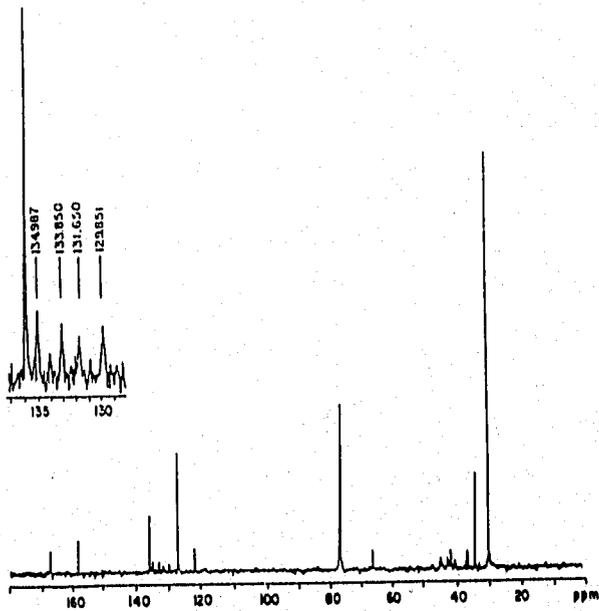


Figura 4.1.3 Espectro de R.M.N ^{13}C poli(BHBN).

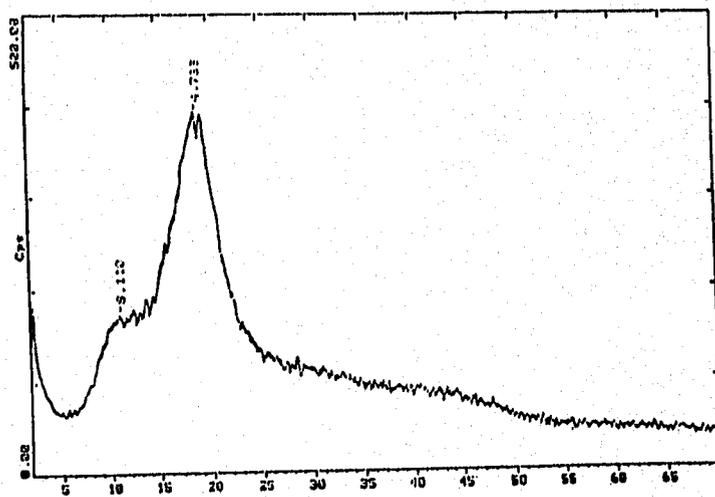
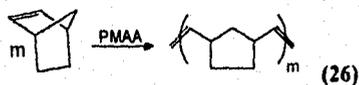


Figura 4.1.4 Espectro de Rayos X del poli(BHBN).

En la tabla 4.1.1 se presentan los resultados de las diferentes corridas realizadas para polimerizar el BHBN con los catalizadores a base de Rutenio y Osmio.

Como se puede observar los mejores resultados se presentaron cuando la relación molar monómero - catalizador fue de 50, a una concentración de 1.0 M A estas condiciones los polímeros presentaron un rendimiento de 85 y 83%, con una distribución de pesos moleculares de 3.7 y 3.1×10^5 y presentando polidispersiones de 2.08 y 2.12 utilizando catalizadores de Rutenio y Osmio respectivamente.

Después de realizar la caracterización del poli(BHBN) se realizó la polimerización de NB (25) para poder comparar los espectros de la caracterización tanto del poli(NB) como del poli(BHBN) la reacción de polimerización del norbornileno (NB) es la siguiente:



A este polímero se le realizaron las mismas pruebas de caracterización que al poli(BHBN).

En la figura 4.1.5 se presenta el espectro de I.R del polímero de NB y como se observa también presenta señales características similares al poli(BHBN). Este espectro muestra la banda a 970 cm^{-1} que indica los dobles enlaces en su estructura principalmente trans debido al catalizador de Rutenio

En la figura 4.1.6 se presenta el espectro de R.M.N ^1H del poli(NB) presentando la señal a 5.19-5.23 de los protones olefinicos lineales del doble enlace predominantemente cis del norbornileno y la señal a 5.32-5.35 del doble enlace trans, este comportamiento también se debe al catalizador de Osmio empleado en la polimerización.

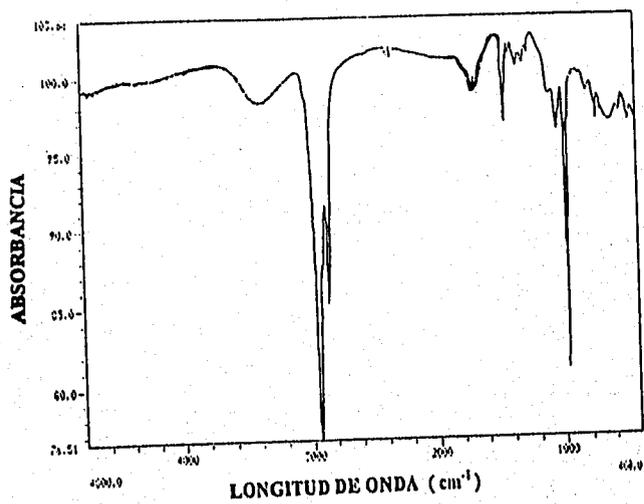


Figura 4.1.5 Espectro de I.R del poli(NB).

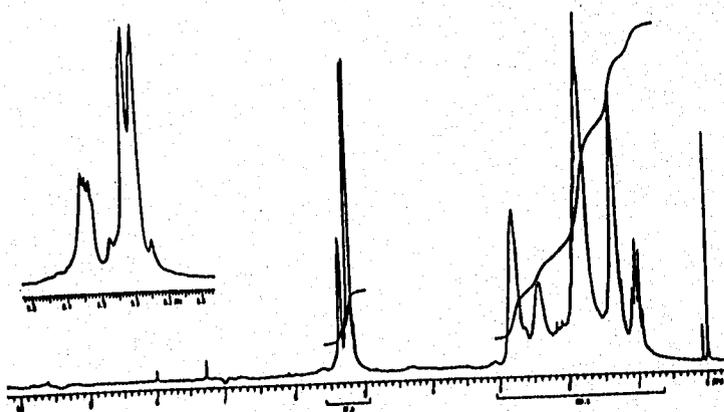


Figura 4.1.6 Espectro de R.M.N ¹H del poli(NB).

La figura 4.1.7 presenta el espectro de ^{13}C del mismo polímero utilizando catalizador a base de Osmio y nos ayuda a corroborar lo que el espectro 4.11 ya nos había mostrado presentando señales en $\delta = 133$ y 135 de los dobles enlaces cis y trans respectivamente, así como también presenta las señales entre 34-44 ppm correspondientes a los carbonos del anillo.

En la figura 4.1.8 se muestra el espectro de Rayos X que nos permitió conocer la morfología del poli(NB) cuyo resultado fue un comportamiento principalmente amorfo con una relación de 82.5/17.5 amorfo/cristalino al ser utilizados ambos catalizadores (Ru y Os).

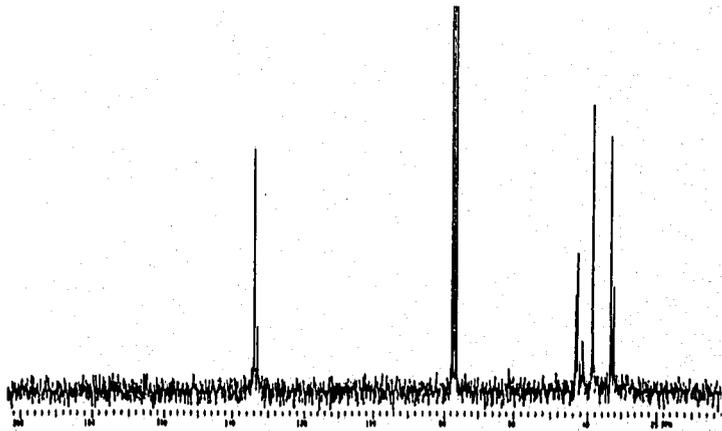


Figura 4.1.7 Espectro de R.M.N ^{13}C poli(NB).

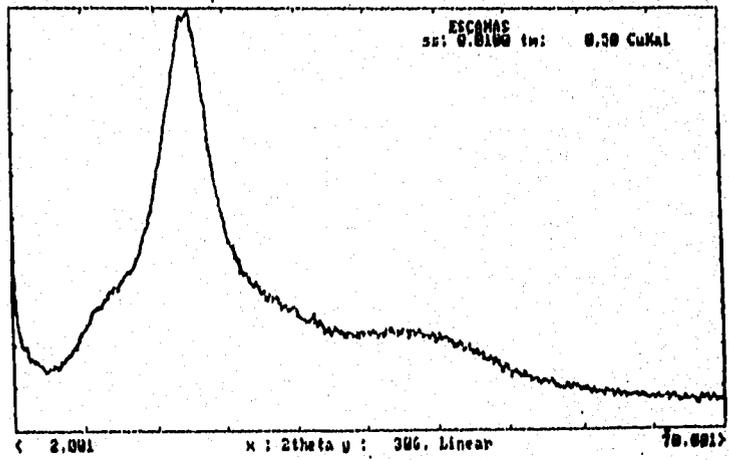
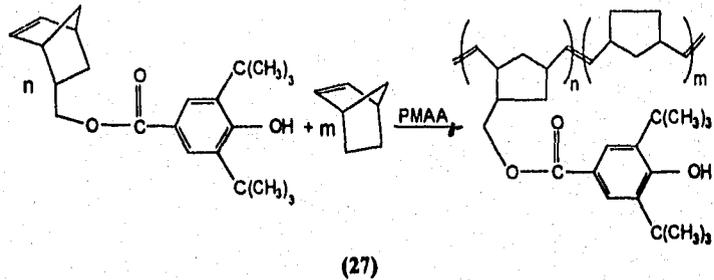


Figura 4.1.8 Espectro de Rayos X del poli(NB).

Una vez que se realizaron las polimerizaciones correspondientes a los monómeros utilizados, se realizó la copolimerización de BHBN - NB a las condiciones que se mencionaron en el capítulo anterior realizándose la reacción (27) que a continuación se ilustra:



En la figura 4.1.9 se presenta el espectro de I.R del copolímero observándose un cambio en la señal en 2900-3000 donde se presentan dos señales en lugar de la señal que presenta el monómero.

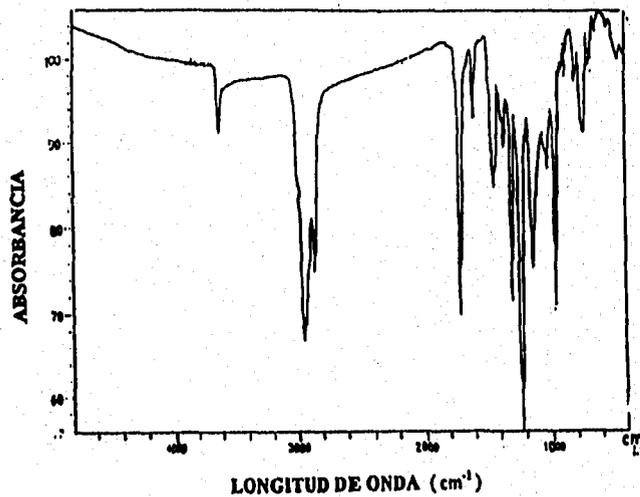


Figura 4.1.9 Espectro de I.R del Copolímero (BHBN-NB).

Ahora bien, en la figura 4.1.10 se realiza una comparación de los espectros de R.M.N. ^1H entre los copolímeros con relaciones 50/50 (a) y 8/92 (b) en mol. En esta figura se observa claramente como algunas señales cambian o son desplazadas.

La polimerización equimolar se realizó con $\text{RuCl}_3 \cdot \text{X H}_2\text{O}$. Esta polimerización se detuvo después de 60 minutos obteniendo un rendimiento del 15 %. La señal a 5.32 ppm corresponde a los protones del doble enlace trans. Las señales a 7.89, 5.62, 4.10 - 4.19 y 1.4 ppm. corresponden a los protones aromáticos, OH, CH_2 y $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ del BHBN respectivamente. La integración de los picos aromáticos y olefinicos revelando las cantidades equimolares de ambos monómeros que se incorporan en el copolímero y las señales en 5.19 - 5.21 y 5.33 - 5.34 ppm. que corresponden a los protones cis y trans respectivamente.

Es importante notar que la incorporación de pequeñas cantidades de BHBN en el poli(NB) es relativamente fácil.

En el espectro 4.1.10(b) que tiene la relación 8/92 en mol se obtuvo utilizando el catalizador a base de Osmio. Se puede notar que la señal característica de los protones olefinicos son un poco diferentes a los obtenidos utilizando catalizador a base de Rutenio, y se puede observar dos grupos de señales a 5.19 - 5.21 y 5.33 - 5.34 que corresponden a los protones cis y trans respectivamente.

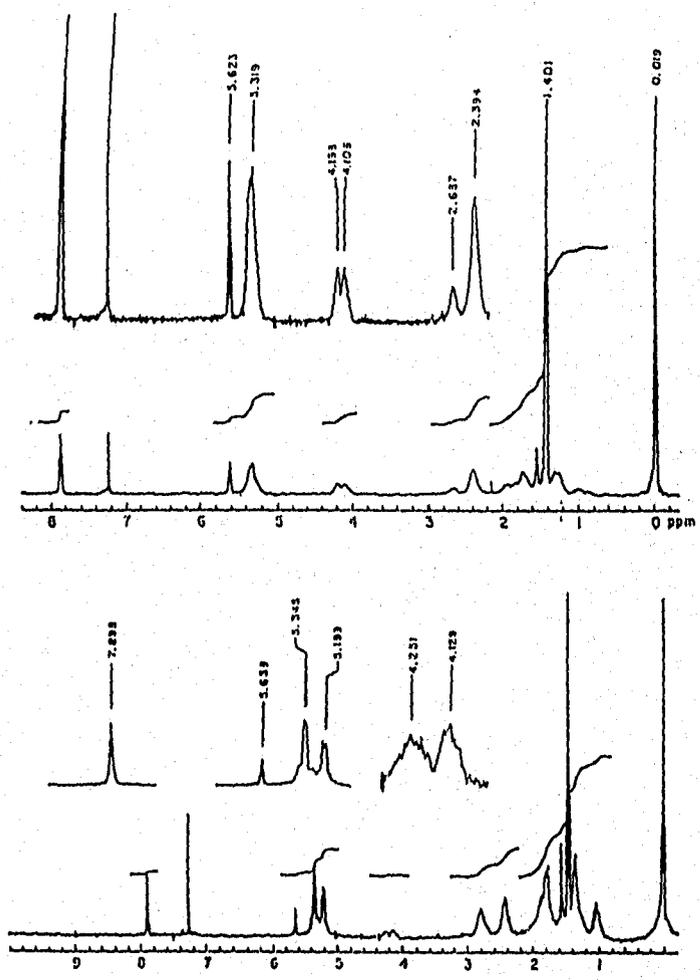


Figura 4.1.10 Comparación de los espectros de R.M.N ¹H de Copolímero (BHBN-NB) relación 50/50 (mol/mol) (a) y relación 8/92 (mol/mol) (b).

En la figura 4.1.11 se presenta el espectro de R.M.N ¹³C del copolímero (BHBN-NB) en relación 8/92, el cual nos reafirma que la cadena principal del mismo contiene predominantemente dobles enlaces trans.

Las señales características aparecen en $\delta = 127-129$ ppm del aromático y en $\delta = 132-136$ ppm de los olefinicos.

El espectro de Rayos X que se presenta en la figura 4.1.12 nos permitió obtener la morfología del copolímero con una relación 8/92 (BHBN/NB) obteniendo como resultado la relación amorfo - cristalino de 85.87/14.13 dato que reafirma que el copolímero es también predominantemente amorfo.

Corrida ^a	Catalizador	Relación BHBN/NB	Rendimiento (%) ^b	M _n /10 ³	M _w /M _n
1	RuCl ₃ x H ₂ O	1.0 : 0.0	72	2.5	2.18
2	RuCl ₃	1.0 : 0.0	65	1.2	2.02
3	RuCl ₃ x H ₂ O	0.75 : 0.25	85	2.8	2.08 ^c
4	RuCl ₃ x H ₂ O	0.5 : 0.5	87	3.1	2.12
5	RuCl ₃ x H ₂ O	0.2 : 0.8	91	3.4	2.02
6	OsCl ₃ x H ₂ O	0.2 : 0.8	94	3.5	1.98
7	OsCl ₃ x H ₂ O	0.08 : 0.92	89	3.8	2.14
8 ^d	OsCl ₃ x H ₂ O	0.0 : 1.0	94	4.5	2.08

Tabla 4.1.2 Copolimerización de BHBN con NB utilizando catalizadores a base de Ru. y Os.

- a) La polimerización para todos los casos se realizo a 70 °C por 12 Horas en clorobenceno.
- b) Fracción insoluble en metanol.
- c) Obtenido por GPC calibrado con estándar de poliestireno.
- d) A 65 °C por 4 horas en tolueno.

Como se puede observar en la tabla 4.1.2 los mejores resultados de la polimerización se obtuvieron con la relación molar BHBN/NB de 8/92 %, obteniendo un rendimiento de 89%, un peso molecular de 3.8×10^3 y una polidispersión de 2.14.

El polímero obtenido es soluble en disolventes orgánicos comunes como cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano, clorobenceno etc. y proporciona un material blanco como goma que es posible disolver para formar películas transparentes y flexibles.

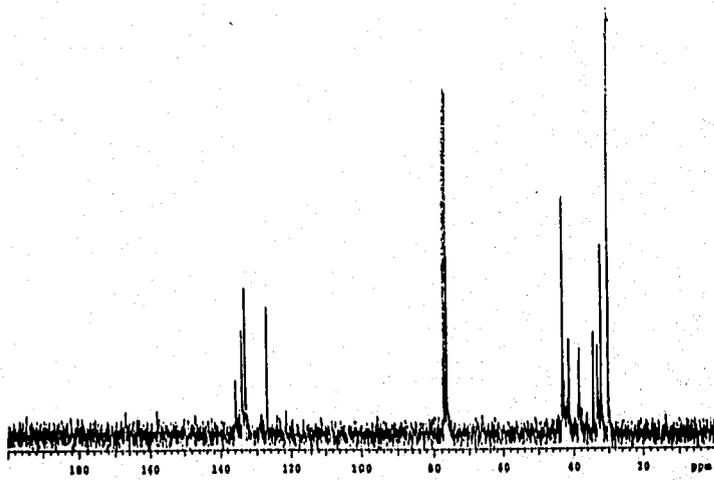


Figura 4.1.11 Espectro de R.M.N ¹³C del Copolimero (BHBN-NB).

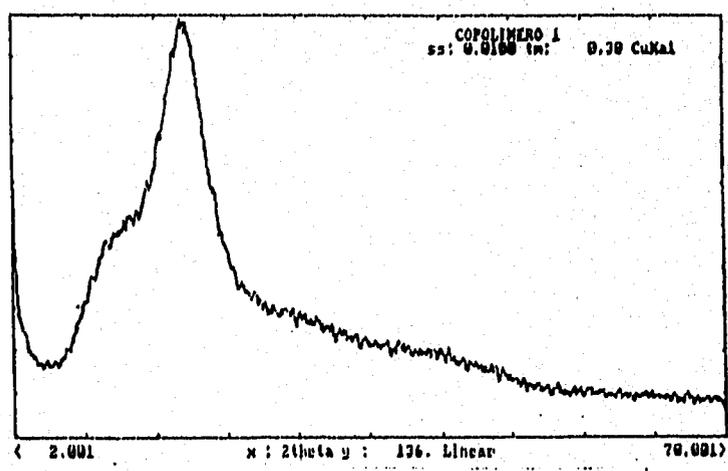


Figura 4.1.12 Espectro de Rayos X del Copolimero (BHBN-NB).

En la figura 4.1.13 tenemos una comparación entre los termogramas de T.G.A del poli(BHBN) en atmósfera de nitrógeno (a) y en aire (b), y se puede observar el poli(BHBN) es estable por arriba de los 350 °C en atmósfera de nitrógeno pero cerca de los 290 °C comienza a perder peso en atmósfera de aire.

La temperatura vitrea del poli(BHBN) es de 103 °C y se determinó por D.S.C.

En la figura 4.1.14 tenemos una comparación de los termogramas de T.G.A entre el poli(BHBN) (a), el copolímero en relación 50/50 (b), y el copolímero con relación 8/92 (c). Todos ellos bajo atmósfera de nitrógeno y con una razón de calentamiento de 10 °C/min.

De esta figura se puede decir que la estabilidad térmica se incrementa conforme se incrementa el contenido de BHBN.

De igual manera se puede decir que los copolímeros exhiben solamente una Tg, esto nos indica que existen copolímeros aleatorios independientes de la razón de monómeros iniciales. También debemos indicar que los valores de Tg del poli(BHBN) y del poli(NB) son 103 y 31 °C respectivamente y decrece con el incremento en la concentración de NB.

La Tg del copolímero con relación 1:1 molar se determinó en 76 °C y presentó una resistencia a la tensión de 29 Mpa.

Por último podemos mencionar que el copolímero equimolar comienza a perder peso a 300 °C.

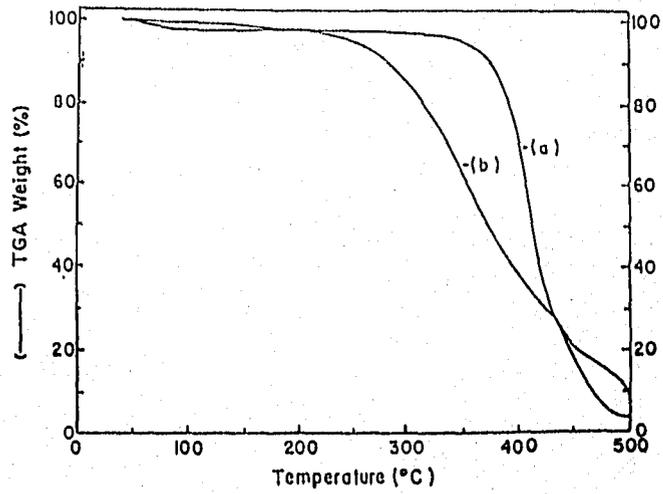


Figura 4.1.13 Comparación de los Termogramas de T.G.A del poli(BHBN) en atmósfera de nitrógeno (a) y en aire (b).

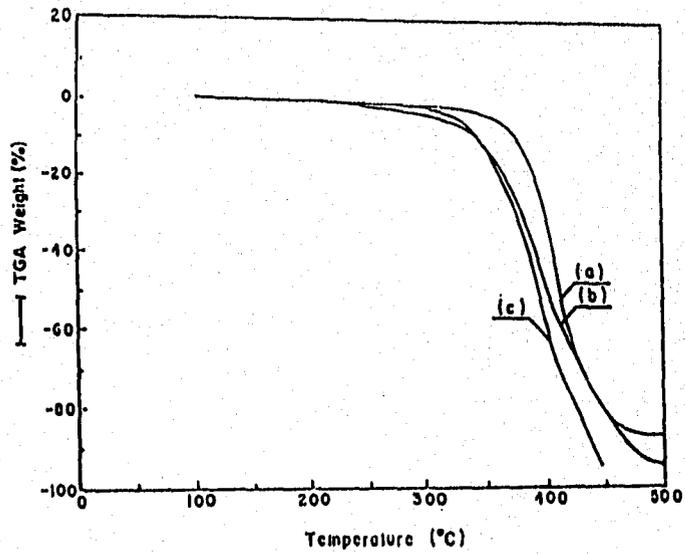


Figura 4.1.14 Comparación de los Termogramas de T.G.A del poli(BHBN) (a), Copolímero (BHBN-NB) (50/50 mol) (b), y Copolímero (BHBN-NB) (30/70 mol) (c).

Al terminar de realizar la caracterización de los polímeros y del copolímero, se prepararon películas de un diámetro mayor a 5 cm., procurando prepararlas a la misma concentración (10 % peso).

Se introdujo una película de cada polímero y del copolímero en un intemperómetro Q.U.V a 36°C utilizando lámparas de U.V de 320-280 nm., y de 60 volts durante 500 horas, tomando una muestra de la película cada 100 horas.

A todas las muestras obtenidas se le caracterizó por Infrarrojo para poder observar los cambios de éstas en la región de carbonilos (1640-1840 cm^{-1}).

En la figura 4.1.15 se presenta el resultado de la irradiación por U.V durante 500 horas del poli(BHBN) (1), del copolímero (BHBN-NB) (2) y del poli(NB) (3).

Como se puede observar el poli(BHBN) presenta un pequeño incremento en la señal de absorbancia, lo que nos indica que esta muestra resiste una exposición a la intemperie muy alta, ésto es lógico, ya que es un polímero que contiene un grupo antioxidante en su estructura.

El poli(NB) realmente sufre una oxidación muy importante durante el mismo tiempo de exposición a la U.V y, por lo mostrado, sufre una degradación muy importante.

El copolímero en cambio al tener una pequeña cantidad de BHBN en su estructura (relación 8/92) le proporciona una mayor resistencia a la oxidación al NB.

En la figura 4.1.16 se presenta una gráfica del comportamiento de los polímeros y del copolímero durante las 500 horas de exposición a la irradiación por U.V y por lo que se observa, la señal de absorbancia aumenta en el orden

$\text{Poli(BHBN)} < \text{copolímero} < \text{poli(NB)}$.

Esto indica que en realidad el grupo antioxidante cumple su función al copolimerizarse con el norbornileno.

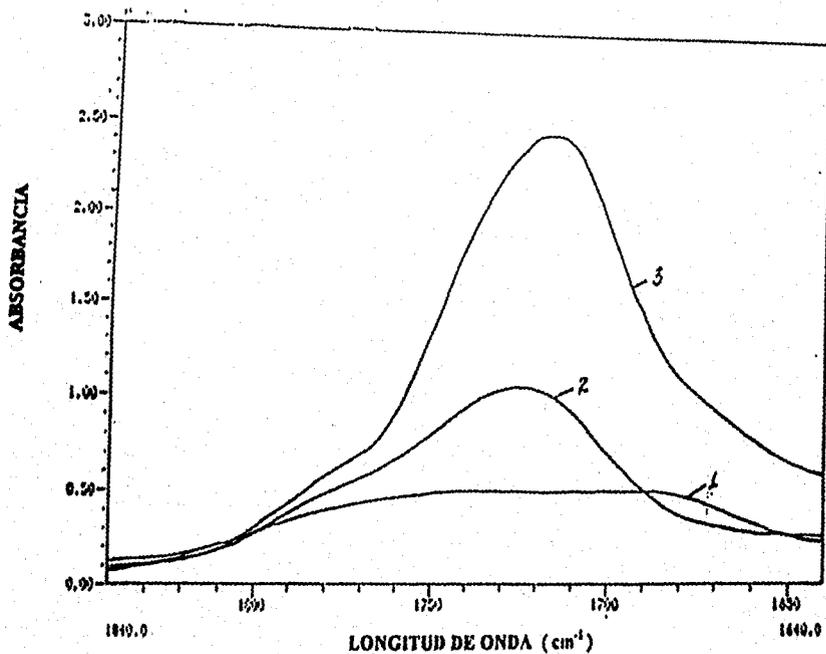


Figura 4.1.15 Cambios en el espectro de I.R. (región carbonil) de los polímeros después de 500 h de exposición a U.V.
 1) Poli(BHBN), 2) Copolímero (BHBN-ND), 3) Poli(ND).

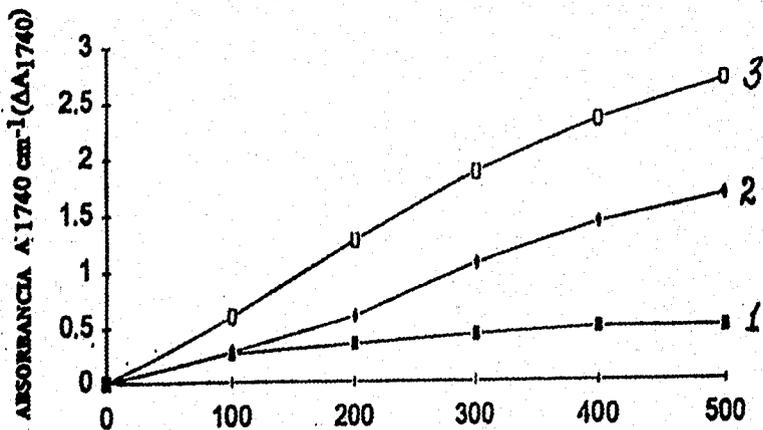


Figura 4.1.16 Cambios en la absorbancia a 1740 cm^{-1} de los polímeros (h) contra el tiempo de irradiación por U.V.
 1) Poli(BHBN), 2) Copolímero (BHBN-ND)
 3) Poli(ND).

Por último se presentan los datos obtenidos después de la irradiación por rayos gamma a las muestras de los polímeros de BHBN y de NB, así como del copolímero NB-BHBN. Las tablas presentan el comportamiento de los polímeros y del copolímero a una dosis de irradiación que fue de 6.7 kGy/h y con ésta se puede obtener el tiempo de irradiación a la que fueron expuestas las muestras.

También se presentan los datos del comportamiento de las muestras en las siguientes tablas.

DOSIS (kGy)	50	100	200	400	600	800
X CEL	34.48	47.56	56.818	76.32	82.00	93.47
G	0.3448	0.4756	0.5681	0.7632	0.8200	0.9347
S	0.6552	0.5244	0.4319	0.2368	0.1800	0.0653
$S^{1/2}$	0.8074	0.7241	0.6571	0.4866	0.4242	0.2555
$S+S^{1/2}$	1.4646	1.2485	1.0870	0.7234	0.6042	0.3209
1/D Hrad	0.200	0.100	0.050	0.025	0.0166	0.0125
$\log_{10} 1/r$	0.48	0.24	0.12	0.06	0.04	0.03

Tabla 4.1.3 Resultados de irradiación por rayos Gamma en polinorbnileno

DOSES (kGy)	200	400	600	800	1000
% GEL	0	0	0	78.26	81.70
G	0	0	0	0.2826	0.5470
S	1	1	1	0.7174	0.1530
S ^{1/2}	1	1	1	0.8469	0.3911
SIG ^{1/2}	2	2	2	1.5643	0.5441
1/D (Rad)	0.0500	0.0250	0.0166	0.0125	0.0100
Rp=1/r	3.650	1.825	1.216	0.9125	0.730

Tabla 4.1.4 Resultados de irradiación por rayos Gamma en poli(BHN)

DOSES (kGy)	200	400	600	700	850
% GEL	10.71	34.17	77.23	91.34	99.00
G	0.1071	0.3417	0.7723	0.9134	0.9900
S	0.8929	0.6583	0.2277	0.0866	0.0100
S ^{1/2}	0.9449	0.6113	0.4771	0.2942	0.6401
SIG ^{1/2}	1.8378	1.4696	0.7040	0.3808	1.0503
1/D (Rad)	0.0370	0.0250	0.0166	0.0142	0.0117
Rp=1/r	0.866	0.515	0.390	0.334	

Tabla 4.1.5 Resultados de irradiación por rayos Gamma en copolimero (BHN-NB)

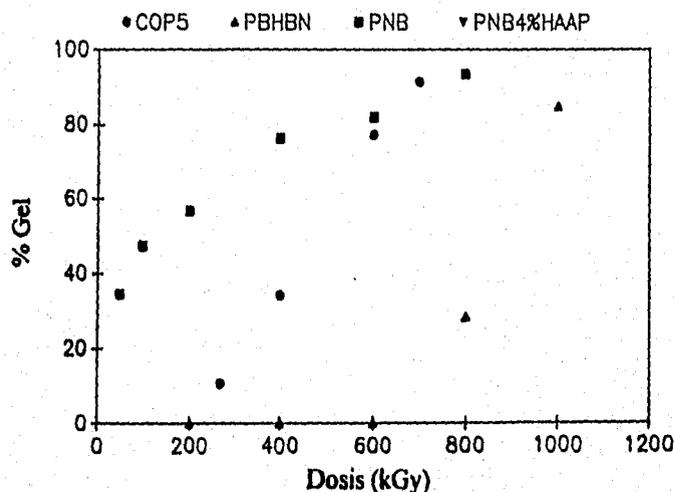


Figura 4.1.17 Entrecruzamiento por irradiación de rayos Gamma en vacío (Dosis vs %gel)

Al analizar los datos tabulados en las tablas 4.1.3, 4.1.4, 4.1.5, se puede observar la tendencia a la resistencia de la irradiación gamma, el comportamiento de los homopolímeros y del copolímero es el mismo que presentan los resultados anteriores, es decir, el copolímero que contienen el grupo antioxidante tarda mayor tiempo en degradarse que los homopolímeros.

En la figura 4.1.17 se observan los datos de las tabulaciones graficados, en ésta figura se observa claramente como el polinorbileno se degrada rápidamente en comparación con el poli (BHBN) que soporta hasta una dosis de 600 kGy sin presentar insolubilidad en los disolventes orgánicos y el copolímero presenta una tendencia intermedia a ambos homopolímeros.

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1) Se logró obtener polímeros de alto peso molecular, utilizando el nuevo monómero BHBN mediante reacciones vía metátesis por apertura de anillo (PMAA) utilizando catalizadores de rutenio y osmio.

2) Los polímeros de norbornileno, BHBN y su copolímero, forman películas delgadas, transparentes y resistentes utilizando disolventes orgánicos.

3) Se realizó la copolimerización de norbornileno (NB) con el monómero (BHBN), esta copolimerización demostró la posibilidad de la introducción de un polímero antioxidante en pequeñas cantidades en los polímeros industriales como el polinorbornileno (NORSOREX) y el polioctenámico (VESTENAMER).

4) El análisis de la resistencia a la oxidación por radiación ultravioleta, radiación gamma y la presencia de oxígeno (resistencia a la intemperie) del polinorbornileno que contiene el antioxidante industrial Irganox y el polinorbornileno que contiene el polímero antioxidante BHBN (desarrollado en este trabajo) presentó como resultado que el segundo presentaba un tiempo mayor la resistencia a la oxidación por este tipo de radiaciones que el primero.

BIBLIOGRAFÍA

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

1. Matsumoto S., Komatsu K., Igarishi K., (1977) *Polym. prepr.*
(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **18** (1), 110
2. Bazan G.C., Schrock R.R., Cho H.N., and Gibson V.C. (1991) *Macromolecules*
24, 4495-4502
3. Asrar J. (1992), *Macromolecules*, **25**, 5150
4. Laschewsky A., Schulz-Hanke W. (1993) *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14**,
683
5. Ivin K. J., Lam L-M., Rooney J. J. (1993). *Makromol. Chem.* **194**, 3203
6. Ramakrishna S., Chung T. C., (1989), *Macromolecules*, **22**, 2183
7. Finkelshtein Esh, Makovetskii K.L., Yampol'skii YuP., Portnykh EB.,
Ostrovskaya Iya, Kaliujzhnyi EN., Pritula NA., Gol'berg AI., Yatsenko US,
Platé N. A., (1992), *Makromol. Chem.*, **192**, 1
8. Schrock R.R., Murdzek J. S., Bazan GC., Robbins J, DiMere M., O'Regan M.,
(1990), *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3875
9. Korshak Yu. V., Tlenkopatchev M. A. Dolgoplosk B. A., Avdeikina E. G.,
Kutepov D. F., (1982), *J. Mol. Catal.*, **15**, 207
10. Tlenkopatchev M. A., Korshak Yu V., Orlov A. V., Korshak V. V., (1986).
Dokl. Chem., **291**, 409.
11. Truet W. L., Johnson D. R., Robinson J. M., Montague B. A., (1960)
J. Am. Chem. Soc., **82**, 2337
12. Natta G., Dall'asta G., Mazzanti G., (1964), *Angew. Chem.*, **76**, 765
13. Natta G., Dall'asta G., Bassi I. M., Carella G., (1966), *Makromol. Chem.*, **91**,
87
14. Ofstead E. A., Calderon N., (1972), *Makromol. Chem.* **154**, 21
15. Ohm R. F., *Chemtech.*, (1980), **10**, 183

16. Streck R., (1980), *J. Mol. Catal.* **15**, 3
17. Ardill H. E., Greene R. M. E., Hamilton J. G., Ho H. T., Ivin K. J., Lapienis G., MaCann G. M., Rooney J. J., (1985), *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **286**, 257
18. Ardill HF., Rooney JJ., (1985), in " Ring- Opening Polymerization ", ed. by McGrath J.E., ACS Symposium series **286**, 275
19. Dolgoplosk B. A., (1982,) *J. Mol. Catal.*, **15**, 193
20. Mol J. C., Moulinj J. A., (1987), *Catal. Sci. and Technol.*, **8**, 69
21. Tlenkopatchev M. A., Miranda E., Canseco M.A., Gaviño R. and Ogawa T. (1995), *Polym Bull.*, **34**, 385-391
22. Tlenkopatchev M.A., Miranda E., Gaviño R., and Ogawa T., *Polym. Bull.*, in press.
23. R. J. Fessenden y J.S. Fessenden. *Química Organica* Grupo Editorial Iberoamerica. México 1985 Tercera edición.
24. N. M. Bikales *Characterization of Polymers.* John Wiley & Sons. New York, U.S.A. 1971
25. Jan F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry.* John Wiley & Sons. England 1980.
26. G. Odian. *Principles of Polymerization.* John Wiley & Sons. U.S.A. 1991. Third edition
27. Jenkins and Stannet. *Polymers: Chemical and Physics of Modern Materials.* Pergamon. Oxford U.K. 1987.
28. Robert T. Conley. *Espectroscopia Infrarroja*, Alhambra. Madrid, España. 1979. Cap. 1,4,5,8