

00378



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE LA
POLIMERIZACION DE *endo* Y *exo*-NORBORNILENOS
FUNCIONALIZADOS CON CATALIZADORES DE
RUTENIO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES
P R E S E N T A :
Q. SERGIO MARTINEZ VARGAS

ASESOR:
DR. MOUKHAMED TLENKOPATCHEV

MEXICO, D. F.

2003.

A



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Guillermina Sofía Burillo Amescua
Vocal: Dr. Moukhamed Tlenkopatchev
Secretario: Dra. Lioudmila Fomina
Suplente: Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
LABORATORIO DE SÍNTESIS DE POLÍMEROS
II M-UNAM



Dr. Moukhamed Tlenkopatchev
Asesor



Sergio Martínez Vargas
Sustentante

B

Este trabajo fue posible, gracias a la colaboración de:

Dr. Moukamed Tenkopatchev, por su valioso apoyo como director de tesis.

Dr. Serguei Fomine, por su contribución en la elaboración de los estudios teóricos.

Dra. Guillermina Sofía Burillo Amescua, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Cecilio Álvarez Toledano y Dr. Rafael Herrera Nájera, por sus acertadas observaciones.

M. en C. Alejandrina Acosta, por su apoyo en la realización de espectros de RMN- ^1H y - ^{13}C .

Ing. Juan Manuel García, por las determinaciones en GPC.

M. en C. Miguel Ángel Canseco, por los análisis calorimétricos.

Ing. Ernesto Sánchez Colín, por la realización de pruebas mecánicas.

CONACYT, por el programa de becas-crédito nacionales y su apoyo al proyecto No. NC-204.

El Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, por todas las facilidades otorgadas.

A mis padres Juan y Juanita

A mis hermanos y amigos

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El aprieto del hombre moderno es que intuye sus recursos ocultos, pero no se atreve a usarlos. Por eso dicen los sabios que el mal de hombre es el contrapunto entre su estupidez y su ignorancia. El hombre necesita ahora, más que nunca, aprender nuevas ideas, que se relacionen exclusivamente con su mundo interior; ideas sabias, no ideas sociales; ideas que lo confronten así mismo para poder enfrentar a lo desconocido.

Llegar a ser un hombre de conocimiento es asunto de aprendizaje
Un hombre de conocimiento posee intención rigida y claridad mental
Llegar a ser un hombre de conocimiento es asunto de labor esforzada
Llegar a ser un hombre de conocimiento es un proceso incesante.

Carlos Castaneda.

D

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	4
ANTECEDENTES	5
METÁTESIS DE OLEFINAS.....	5
MECANISMO DE REACCIÓN.....	8
CATALIZADORES.....	10
APLICACIONES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS OLEFÍNICA.....	24
DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
SÍNTESIS DE MONÓMEROS.....	27
SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	29
MEDICIONES.....	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
SÍNTESIS DE MONÓMEROS.....	32
SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	40
ESTUDIO TEÓRICO DE LA POLIMERIZACIÓN	51
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

E

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nuevos compuestos con distintos contenidos de *endo* y *exo* *N*-ciclopentil-norbomilen-5,6-dicarboxiimida, *N*-ciclohexil-norbomilen-5,6-dicarboxiimida, *N*-2,2,6,6-tetrametil piperidil-norbomilen-5,6-dicarboxiimida y *N*-3,5-Bis(trifluorometil) fenil-norbomilen-5,6-dicarboxiimida, a partir de anhídrido de norbornileno, mediante reacciones de Diels Alder. Estos monómeros presentan ambos tipos de isomerización, debido a la flexibilidad del grupo funcional dicarboxiimida. Normalmente cuando se sintetizan, se obtiene una mezcla de *endo* y *exo*, y la mayor parte de las veces se obtiene mayor cantidad del isómero *endo*.

Se realizó el estudio experimental y simulación teórica de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (de sus siglas en inglés *Ring-Opening Metathesis Polymerization* ROMP) de *endo* y *exo*-norbomilen cicloalquildicarboximidadas en presencia de catalizadores de alquilidienos de rutenio. Los polímeros de los isómeros *exo* y *endo* se obtuvieron con alto peso molecular que formaron películas con elevadas propiedades mecánicas. Estos polímeros presentan gran interés como membranas de separación de diferentes tipos de gases, incluyendo hidrocarburos. en la industria petroquímica.

Se ha reportado que la polimerización de *endo*-norbomilen dicarboxiimidadas no son fácilmente polimerizables, con respecto al isómero *exo*. Por lo que aquí se estudia tal hecho, tanto experimental como teóricamente.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la metátesis olefínica se ha convertido en una herramienta muy útil y versátil para la obtención de compuestos orgánicos, y de algunos polímeros difíciles de obtener por métodos convencionales.

En presencia de ciertos complejos de metal de transición, incluyendo metal carbenos, ocurre el intercambio de olefinas, así como la permutación de los grupos que se encuentran en torno a los dobles enlaces.

La importancia que presenta este tipo de reacción, es la capacidad de transformar dobles enlaces carbono-carbono; un grupo funcional que frecuentemente se opone a reaccionar con otros grupos funcionales.

Con este tipo de catalizadores (metal carbenos), es posible formar nuevos dobles enlaces carbono-carbono a temperatura ambiente, consiguiendo una gran variedad de reacciones con otros grupos funcionales y dar comienzo a una generación de nuevos materiales.

Por ejemplo, tres tipos de polímeros obtenidos mediante metátesis por apertura de anillo han sido comercializados: Norsorex (de norbornileno), Vestenamero (a partir de cicloocteno) y Metton (a partir de dicitlopentadieno).

La química orgánica ha demostrado gran interés por la metátesis olefínica, dos ejemplos son: El proceso *Phillips triolefin*, que fue la primera aplicación que se le dio a la metátesis olefínica, e involucró la producción de etileno con alta pureza y 2-buteno a partir de propeno; y la obtención de neohexeno (3,3-dimetil 1-butileno), importante intermediario en la síntesis de perfume.

Sin embargo, se ha encontrado que existen pocos reportes sobre la polimerización de derivados de *endo*-norbornileno, lo cual indica que este isómero no participa satisfactoriamente, en la polimerización por metátesis con apertura de anillo, para formar polímeros con alto rendimiento y elevado peso molecular. Los polímeros obtenidos a partir de norbornilenos son de gran interés para la obtención de materiales elastoméricos empleados como antivibrantes y antisonoros, así como también para la elaboración de membranas de separación de hidrocarburos.

En la actualidad, existe gran interés en polimerizar este isómero, ya que para obtener los monómeros de estos derivados, comúnmente se utiliza la reacción de Diles Alder entre ciclopentadieno y el anhídrido maléico, la cual genera como producto mayoritario el isómero *endo*. Lo que dificulta experimentalmente, la preparación del isómero *exo*, que es mucho mas activo en la polimerización por metátesis con apertura de anillo.

Por tal motivo, es necesario realizar el estudio sobre el mecanismo de polimerización de ambos isómeros usando catalizadores mucho mas efectivos, a base de alquilidenos de rutenio; con el propósito de lograr una mejor polimerización de derivados de *endo*-norbornileno.

Por otra parte, al incorporar al norbornileno, grupos funcionales afines a cierto tipo de gases e hidrocarburos, es factible obtener polímeros con propiedades de permselectividad; lo cual, le hace un material polimérico de mucha importancia para emplearse como membranas de separación de gases e hidrocarburos.

OBJETIVOS

- 1) Sintetizar nuevos monómeros de *N*-cicloalquil norbornilen dicarboxiimidaz en distintos contenidos de sus respectivos isómeros *exo* y *endo*.
- 2) Obtener polímeros a partir de estos monómeros con elevado peso molecular, baja polidispersidad y elevada temperatura de transición vítrea, como posibles membranas poliméricas de separación de hidrocarburos.
- 3) Polimerizar estos monómeros mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) por medio de catalizadores de rutenio de última generación.
- 4) Estudiar el efecto de estos monómeros con distintos contenidos de isómero *exo* y *endo* en la ROMP, así como también, la actividad catalítica que presentan estos catalizadores.
- 5) Elaborar un estudio teórico computacional de la ROMP de *endo* y *exo N*-alquil norbornilen dicarboxiimida con catalizadores de alquilidenos de rutenio de última generación.

ANTECEDENTES

METÁTESIS DE OLEFINAS

La metátesis olefínica inició su historia a mediados de 1950, cuando Anderson y Merckling (DuPont), durante sus trabajos en polimerización de norbornileno por Ziegler-Natta crearon un nuevo polímero con catalizadores de $TiCl_4/EtMgBr$. En 1957, Elcutterio (DuPont) patentó la descripción de la polimerización de varias olefinas cíclicas empleando, entre otros, $LiAlH_4$ activado por catalizadores de MoO_3/Al_2O_3 . La ozonólisis de un polímero de norbornileno de ácido *cis*-ciclopentil-1,3-dicarboxílico, demuestra la inesperada y única característica de esta nueva reacción de polimerización, la cual mantiene el número de dobles enlaces [1].

La palabra metátesis se deriva del griego *meta* (cambio) y *titheimi* (lugar). Químicamente se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En la química olefínica describe el intercambio (aparente) de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces [2].

Desafortunadamente, al comienzo de estos primeros descubrimientos sobre la metátesis de intercambio y polimerización fueron aislados en dos campos de la química, llamados, procesos petroquímicos y química de polimerización. Como resultado, las bases comunes para ambos no fueron reconocidas hasta el descubrimiento de Calderon [3-5], en el cual un sistema catalítico basado en hexacloruro de tungsteno, etanol y dicloruro de etilaluminio trajera consigo, no solo la rápida polimerización de cicloolefinas, sino también el fácil intercambio de 2-penteno a temperatura ambiente. Luego de esto, el progreso de ambas áreas de la química de la metátesis ha sido íntimamente ligada, para el mutuo avance de cada campo [6].

La metátesis química es la única reacción de olefinas que puede ser usada para sintetizar tanto moléculas pequeñas como también una gran variedad de polímeros.

Un ejemplo es la formación de una mezcla 1:2:1 de 2-buteno, 2-penteno y 3-hexeno a partir de 2-penteno (ver Esquema 1). La redistribución de enlaces involucra incisión de los dobles enlaces (transalquilación).

Compuestos de tungsteno fueron los primeros en presentar efectividad para la metátesis olefínica. El catalizador se forma de la reacción de hexacloruro de tungsteno (WCl_6) con alcohol y cloruro de etilaluminio ($C_2H_5AlCl_2$). Otros metales de transición presentan actividad sobre el mismo efecto, tales como rutenio, molibdeno, renio y titanio [7].



Esquema 1. Reacción de metátesis.

Las reacciones de metátesis suelen ser reversibles y con el sistema catalítico adecuado puede alcanzarse el equilibrio incluso en segundos. Los sistemas catalíticos más comúnmente usados son basados en cloruros, óxidos u otros compuestos fácilmente accesibles de Mo, Ru, W o Re. Acompañados por cocatalizadores como $EtAlCl_2$, R_3Al y R_4Sn ($R = Ph, Me, Et, Bu$). En la actualidad, hay suficiente evidencia que demuestra que tales sistemas catalíticos (de primera generación) actúan a través de la formación inicial de complejos metal-carbeno que inician y posteriormente propagan la reacción [2].

En los últimos quince años se han sintetizado numerosos complejos de metal-carbeno bien definidos, que pueden actuar directamente como iniciadores en todas las reacciones de metátesis. Estos catalizadores (de segunda generación) permiten un mejor control y entendimiento del mecanismo de la reacción de metátesis [2].

Esto es una amplia evidencia que sugiere que este intercambio de dobles enlaces es a través de un intermediario metal carbeno, que reacciona con el alqueno para formar un estado de transición metal-ciclobutano que conduce subsecuentemente a productos [7].

Desde entonces, la gran utilidad sintética de la metátesis olefínica se ha convertido en un importante tema para la investigación industrial y académica. Dependiendo en particular del sustrato y de la transformación, la metátesis es formidablemente agrupada en varios subtipos.

Así pues, la síntesis de polímeros por metátesis olefínica asumió prominencia en los años 70's, y es ahora reconocido como una conveniente vía para la fabricación de polímeros que contengan precisamente dobles enlaces carbono-carbono espaciados en su cadena principal a partir de cualquier cicloalqueno o dienos no cíclicos [6].

Los distintos caminos de la metátesis involucran olefinas tanto cíclicas y no cíclicas —ciclización por metátesis (RCM de sus siglas en inglés *Ring-Closing Metathesis*), apertura de anillo por metátesis (ROM de sus siglas en inglés *Ring-Opening Metathesis*), ROMP y polimerización por metátesis de dienos no cíclicos (ADMET de sus siglas en inglés *Acyclic Diene Metathesis Polymerization*)— son mostradas a continuación [2, 6].

Ciclización por metátesis (RCM)



Apertura de anillo por metátesis (ROM)



Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)



Polimerización por metátesis de dienos no cíclicos (ADMET)



El acrónimo ROMP (de sus siglas en inglés *Ring-Opening Metathesis Polymerization*) ha sido recientemente un término muy familiar para las polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo. Las olefinas cíclicas difieren en su gran mayoría, respecto de sus contrapartes no cíclicas, en que la reacción es usualmente asistida por la tensión del anillo. Así, una fuerza adicional dirige la reacción en equilibrio a favor del polímero. Sin embargo, la tensión del anillo no es un pre-requisito, ya que solo la entropía puede dirigir la polimerización de monómeros no tensionados si el tamaño el anillo es suficientemente grande. La polimerización de cicloolefinas, generalmente

conocida como ROMP de monómeros monocíclicos es muy favorecida termodinámicamente para ciclos de tres, cuatro, ocho y más miembros. Anillos de cinco y siete miembros son casos límite, los cuales muestran marcada reversibilidad y significativas concentraciones de monómero al equilibrio [6].

En la ROMP el proceso de la apertura del anillo se repite hasta que se obtiene polímero de alto peso molecular, pero de hecho, la reacción es propagada por complejos metal-carbeno que conducen a la formación de polímero altamente lineal así como a oligómeros cíclicos formados, ya sea concurrentemente o subsecuentemente por reacciones de metátesis intramolecular (back-biting). A concentraciones bajas de monómero se favorecen las reacciones intramoleculares, lo cual es una ventaja en la preparación del dímero cíclico de ciclooctadieno, un intermediario en la industria del perfume. Cuando la ROMP es iniciada por complejos metal-carbeno, las reacciones muestran todas las características bien conocidas de una polimerización en vivo, y los copolímeros en bloque pueden ser obtenidos por la adición secuencial de los diferentes monómeros [2].

MECANISMO DE REACCIÓN

En 1968, Calderon [3-5] identificó los dobles enlaces como los centros reactivos en la metátesis de olefinas no cíclicas. Aparte de los aductos, la reacción de metátesis de *d*₈-2-butano con 2-butano genera solo *d*₄-2-butano, así él podía excluir la fisura de algún enlace sencillo. Tres años mas tarde, Dall'Asta y Motroni pudieron plasmar la misma conclusión para la ROMP por sus experimentos de copolimerización usando cicloolefinas etiquetadas isotópicamente [8-10]. Rápidamente, se propusieron teorías mecanísticas basadas en el acoplamiento para la metátesis olefínica de intercambio de grupos alquilideno con varios cuasi-ciclobutanos, metal tetracarbeno o metal ciclopentano como estados de transición intermediarios. Desde 1970, Chauvin y Hérisson [11] postularon, apoyados en los resultados experimentales de metátesis cruzada, una reacción por acoplamiento vía intermediario metal carbeno [12-15].

El mecanismo del metalciclobutano es a futuro soportado por muchos otros descubrimientos, tales como la caracterización de intermediarios, incluyendo metalciclobutanos y complejos de olefin- π -metal carbeno, lo cual hoy en día es aceptado.

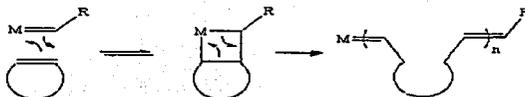
El mecanismo de la metátesis de olefinas comúnmente aceptado para la reacción de metátesis fue propuesto por Chauvin e involucra una reacción de cicloadición [2 + 2] entre un complejo de alquilideno de metal de transición y una olefina para formar el intermediario metalciclobutano. Este metalciclobutano es un intermediario en el cual se rompen los dobles enlaces al mismo tiempo que se forman otros en posición opuesta a los iniciales, formando así un nuevo alquilideno del metal y una nueva olefina [12-15].



Este proceso se repite constantemente coexistiendo un equilibrio de la mezcla de olefinas obtenidas.

Tales reacciones de cicloadición entre dos alquenos generan ciclobutanos con simetrías prohibidas que suelen ocurrir solo fotoquímicamente. Sin embargo, la presencia de orbitales *d* en los fragmentos del metal alquilideno deshace esta simetría y la reacción es absolutamente fácil de realizar.

En el caso del mecanismo de reacción de la ROMP es idéntico al mecanismo de metátesis de olefinas, con dos importantes modificaciones. La primera es la reacción que involucra a una olefina cíclica tensionada, la cual genera una nueva olefina y los restos unidos al catalizador como parte del crecimiento de la cadena polimérica [12-15].



La segunda diferencia consiste en que el desplazamiento de reacción de la ROMP es orientada hacia la apertura del anillo tensionado. Olefinas tales como derivados de ciclohexano o benceno tienen poco o nada de tensión en sus anillos y no pueden ser polimerizadas debido a que no son termodinámicamente viables hacia el polímero si no hacia el monómero. Las olefinas cíclicas tensionadas tienen suficiente tensión en el anillo para hacer posible este proceso.

Los polímeros producidos por la reacción de la ROMP generalmente presentan un intervalo de pesos moleculares muy estrecho, algunos de ellos son muy difícil de obtener por métodos de polimerización estándar tales como la polimerización por radicales libres. Las polidispersidades (el peso promedio M_w dividido por el numero promedio M_n) habitualmente se encuentran dentro del intervalo de 1.03 a 1.10. Estas distribuciones de peso molecular son tan estrechas que a estos polímeros comúnmente se les dice monodispersos [7, 16].

Los monómeros basados en derivados de norbornileno son especialmente populares ya que pueden ser fácilmente sintetizadas de reacciones de Diels-Alder con ciclopentadieno.

CATALIZADORES

Se ha encontrado que los catalizadores de titanio y tungsteno son mas intensamente disponibles a olefinas, cetonas y esterés; por lo que son muy utilizados en síntesis orgánica. Los catalizadores de molibdeno presentan mayor reactividad hacia las olefinas, aunque también reaccionan con aldehídos y otros grupos polares o próticos. En cambio, el rutenio reacciona preferentemente con dobles enlaces carbono-carbono mucho mas que las especies catalíticas anteriormente mencionadas [17].

Debido a lo anterior, el rutenio ha resultado ser un excelente candidato para ser usado en catalizadores para metátesis olefinica, ya que en los últimos años se ha encontrado que los alquilidenos de este metal polimerizan norbornileno efectivamente en presencia o ausencia de agua o etanol [17].

Un gran número de sistemas catalíticos que pueden iniciar reacciones de metátesis olefinica han sido desarrollados [18]. Sin embargo, muchos de estos trabajos tempranos en la metátesis olefinica fueron hechos usando sistemas catalíticos multicomponentes no bien definidos [19].

El $RuCl_3$ hidratado ha sido conocido como un iniciador de metátesis por mucho tiempo. Su tolerancia hacia el oxígeno, agua y grupos funcionales hace posible la polimerización en alcohol o agua. Sin embargo, los periodos de inducción son algo prolongados y solo una pequeña cantidad del Ru empleado se hace activo catalíticamente. Sobre todo, el rendimiento del polímero es muy bajo, y las polimerizaciones no son vivientes. Por otra parte, el uso de $RuCl_3$ es limitado para la polimerización de olefinas altamente tensionadas, tales como norbornileno o ciclobuteno y sus derivados. Digno de consideración en este contexto, el $RuCl_3/HCl$ en butanol fue usado

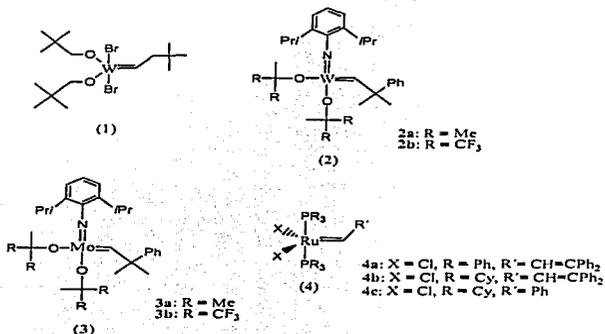
para la primera polimerización por metátesis realizada a escala industrial, la preparación de Norsorex a partir de norbornileno [18, 20].

Han sido reportadas copolimerizaciones de monómeros altamente tensionados, tales como norbornileno y cicloolefinas menos reactivas, con el uso de RuCl_3 y otros sistemas basados en Ru [17]. También, en combinación con etil diazoacetato $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$, han permitido la ROMP de cicloolefinas de menor tensión. La utilización de diazo compuestos para la generación de alquilidenos activos de metátesis *in situ*, han sido reportados numerosos complejos de Ru [21]. Únicamente en años recientes, los complejos de metal carbeno unicomponentes bien definidos han sido preparados y extensamente utilizados en reacciones de metátesis olefínica. Con el advenimiento de sistemas catalíticos mas eficientes, la metátesis olefínica ha emergido como una herramienta muy útil para la formación de enlaces C-C en química [12].

Los complejos catalíticos clásicos son obtenidos de la combinación de sales de metales de transición (WCl_6 , MoCl_5 , ReCl_5 , etc.) y sus complejos, principalmente con compuestos órgano metálicos. Algunos catalizadores de este tipo, de mayor importancia para este trabajo, son los compuestos de alquilidenos de rutenio y molibdeno desarrollados por Grubbs y Schrock respectivamente. Los estables complejos de metal de transición-alquilideno usados como catalizadores son correctamente denominados iniciadores, ya que primeramente deben ser convertidos en complejos de metal-carbena catalíticamente activos por intercambio de alquilideno con un doble enlace. Un avance significativo es que los nuevos catalizadores de rutenio presentan una elevada velocidad de iniciación. Por otra parte, los complejos de alquilideno de rutenio toleran en gran medida ciertos grupos funcionales polares y son poco sensibles a la humedad y el oxígeno. Este aspecto es muy importante para la aplicación en síntesis orgánica. Además, son mas disponibles para la apertura de anillo [18, 22-23].

Importantes avances en esta área han sido; la identificación de metil trioxo renio (MTO) como actual precursor catalítico del sistema $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SnMe}_4$, y su síntesis por Herrmann y colaboradores [24-25]. Recientemente Herrmann [26] presentó otro catalizador definido molecularmente, precursor de carbeno basado en tris(neopentil)nitrido molibdeno (VI). La aplicación de la metátesis olefínica en la síntesis orgánica se ha expandido principalmente por la introducción de complejos estables de alquilidenos de metal (ver Esquema 2).

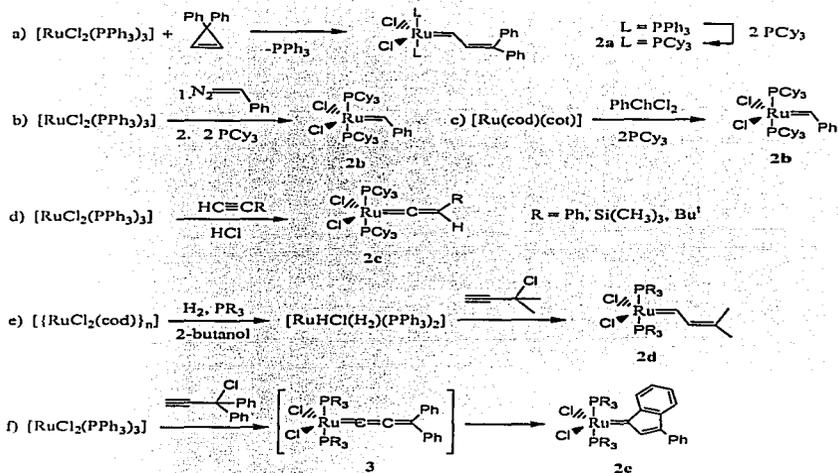
Los primeros catalizadores fueron obtenidos por Osborn (1) y Schrock (2) [18]. La mayoría de las aplicaciones descritas abajo están basadas en los complejos de neopentilideno tetra-coordinado de molibdeno (3) introducidos por Schrock y colaboradores [18], así como también, en los compuestos de alquilidenos de rutenio (4) desarrollados por Grubbs y colaboradores [27].



Esquema 2. Catalizadores de metátesis de olefinas.

Los complejos de rutenio carbeno de tipo general (4) son pre-catalizadores unicomponentes, altamente activos para todo tipo de reacciones de metátesis olefínica. Estos propiciaron una gran brecha y han motivado una avalancha de interés en estas transformaciones. Aunque suelen presentar menor actividad que los alquilidenos de Schrock (3) [18], su espectacular tolerancia claramente ha propiciado la generación, con relativa facilidad, de diversos grupos funcionales, ocasionada por la razonable estabilidad contra el oxígeno, agua e impurezas de menor importancia, presentes en los disolventes. Dichos catalizadores, hace posible el rendimiento excesivo como herramientas prácticas, además de que los hace expandirse de una manera popular sin rivalidad en las comunidades de la química orgánica y en el campo de los polímeros. Muchas aplicaciones elegantes en la síntesis de complicadas moléculas de elevado nivel, evidentemente han presentado notable avance.

La preparación algo incómoda del complejo difenilvinil carbeno ($R = CH=CPh_2$) (ver Esquema 3), el primer compuesto de esta serie, históricamente constituyó cierta desventaja. Este catalizador es formado por un reordenamiento inducido Ru (II) de difenilciclopropano [27]. El sustituyente R de la unidad carbeno es irrelevante en muchos ciclos catalíticos. Sin embargo, otras fuentes de difenilciclopropano han sido investigadas para convertirse en entidades mas convenientes dentro de esta familia de compuestos de rutenio carbeno [18].

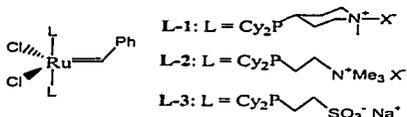


Esquema 3. Síntesis de los catalizadores mas representativos a base de rutenio.

Una mejora significativa fue alcanzada por el uso de diazoalquenos en lugar de difenilciclopropano, aunque la naturaleza peligrosa de estos reactivos debe ser tomada en consideración (ver Esquema 3 b) [20]. El complejo 2b (R = Ph) así obtenido, está ahora comercialmente disponible y por lo tanto, ha encontrado numerosas aplicaciones [26]. Existe una preparación práctica desarrollada [27-28] para la síntesis de catalizadores, basados en complejos

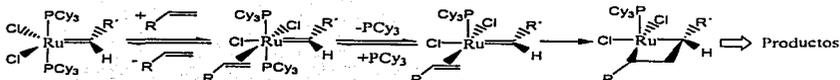
estables de rutenio-vinilideno a partir de acetilenos terminales como precursores de carbenos (ver Esquema 2 c). Estos complejos de Ru han demostrado gran eficiencia en la reacción de degradación vía metátesis de hule natural [27] y en la polimerización de derivados de norbornileno [29-30]. Wakatsuki y colaboradores [31] observaron la formación de complejos rutenio-alkilideno durante la oligomerización de acetilenos con complejos de rutenio. También, mediante el uso de alquinos (ver Esquema 3 d), o cloruros de propargilo (ver Esquema 3 e) como actuales fuentes de carbenos. Aún otro método conveniente es el tratamiento de cloruro de tris-trifenilfosfina de rutenio (V) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ comercialmente disponible, con difenilpropargil alcohol (ver Esquema 3 f) para generar el complejo de fenilindenil 3e [32-35].

La influencia de los ligandos en la actividad catalítica de los complejos pentacoordinados, complejos de rutenio de 16-electrones, tipo 4 (ver Esquema 2) han sido sistemáticamente muy estudiados. Con respecto al sustituyente aniónico X, parece ser que el cloruro es el óptimo [32, 36-37]. No obstante, el efecto de este grupo algo electroattractor debe ser contrarrestado por las fosfinas, las cuales son grupos electrodonadores con grandes ángulos de cono, tales como PCy_3 o $\text{P}(\text{ciclopentil})_3$. Otras fosfinas presentan elevada actividad similar. Entre ellas, fosfinas con grupos alifáticos voluminosos por incorporación de un grupo amonio cuaternario o un grupo sulfonato [37-39]. Cualquiera de estos catalizadores resultantes, actúan eficazmente para polimerizar substratos por ROMP en medios de reacción bifásicos [40].



Detallados estudios mecanísticos, permiten la racionalización del efecto de las fosfinas en la actividad catalítica. Esto ha demostrado que el paso dominante para producir metátesis, que va de aproximadamente 95% del catalizador en una reacción típica de metátesis, involucra la disociación de uno de los dos ligandos PCy_3 de **2b** (ver Esquema 4), sin embargo, todavía no es claro si esta disociación ocurre antes o después de la coordinación del substrato (olefina).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

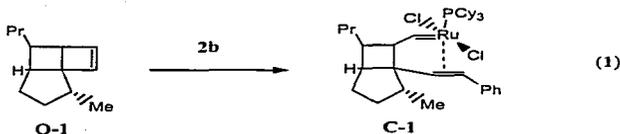


Esquema 4. Mecanismo de reacción de metátesis olefínica con catalizador tipo Grubbs.

El abultamiento y el carácter electrodonador de la fosfina residual son decisivos para la estabilización de los intermediarios reactivos, formados durante el paso disociativo. En el paso alternativo en el cual ambas fosfinas permanecen unidas al centro metálico, es decir, el rutenio, se piensa que esta acción es mucho menos eficiente. El sitio de unión de la olefina es probablemente *cis* al carbeno y *trans* a uno de los cloruros y la subsiguiente formación del metal-ciclobutano se cree que es el paso determinante de la velocidad de reacción [41].

Investigaciones recientes han corroborado esta hipótesis, que fue originalmente basada en el análisis de datos cinéticos. La evidencia que soporta esto viene de la inspección de intermediarios reactivos, de estudios teóricos de la reacción de coordinación, así como también de los siguientes estudios:

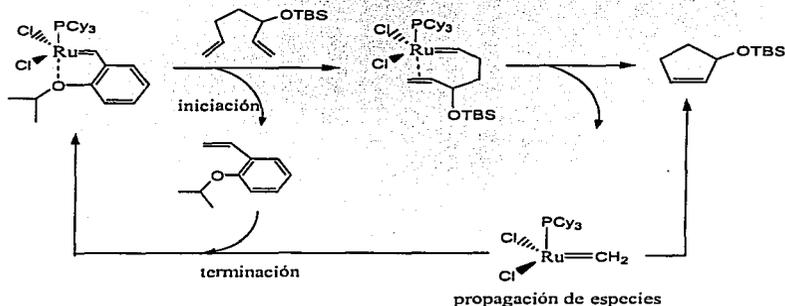
1) Snapper y colaboradores pudieron aislar y caracterizar un catalizador de rutenio "atrapado en el acto" [42]. El tratamiento del carbeno **2b** con la olefina **O-1** genera el complejo **C-1** en el cual la unión con el alqueno ha reemplazado una de las fosfinas (Ecuación 1). Los autores han mostrado más allá de la duda, que el complejo **C-1** es una especie catalíticamente relevante; algo mas que un subproducto terminado.



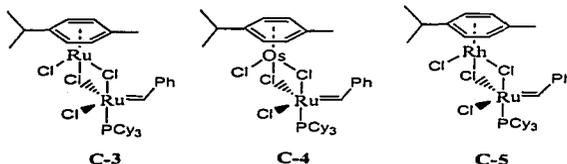
2) Aditivos, tales como HCl (DCl) o sales de Cu (I), pueden actuar como agentes atrayentes de PCy₃ de los precatalizadores, como interceptores de PCy₃ libres en solución, para elevar en mayor medida, la velocidad de la reacción a expensas del tiempo de vida de las especies activas,

debido a que dichas especies incrementan la concentración de los reactivos de metal-monofosfinas en solución [41].

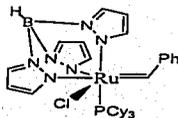
3) El ingenioso diseño del complejo **C-2**, introducido por Hoveyda y colaboradores, también toma en cuenta el mismo mecanismo. El grupo lateral *O**Pr* en la unidad del fenil carbeno estabiliza al complejo en este estado reclinado, pero en realidad abre un sitio de coordinación en presencia del sustrato [43]. Sin embargo, este complejo se puede regenerar a sí mismo una vez que el sustrato se haya agotado, puede ser reciclado por cromatografía.



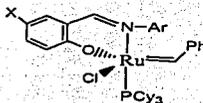
4) De manera similar, el reemplazo de una de las fosfinas en el catalizador **2b**, por un lábil fragmento de coordinación del metal, produce la actividad resultante. Estos son verdaderos asimientos, por ejemplo, para los complejos dinucleares **C3-C5** [44]. Sin embargo, una vez más, la expectativa de que el catalizador en solución sea relativamente pequeña, dado que no puede proteger los intermediarios contra la descomposición, es mayor.



5) En contraste, todas las entidades fuertemente quelatantes que disocian renuementemente al centro metálico Ru, incrementan la estabilidad térmica pero reducen su funcionamiento. Estos otros complejos C-6 y C-7 realmente tienden a ser asimientos, que posee cualquiera de los tris(pirazolil)boratos o ligandos como bases de Schiff. Mientras que el complejo C-7 muestra apreciable actividad a elevadas temperaturas, el compuesto C-6 es cinéticamente inerte y no puede funcionar como un catalizador para metátesis [45, 46].



C-6



C-7

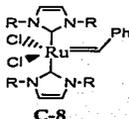
Estudios mecanísticos mas recientes han revelado los principales pasos de descomposición de los complejos de tipo Grubbs [47]. Así, los carbenos substituidos (con $R \neq H$), principalmente son llevados a la descomposición a través de procesos bimoleculares, mientras que en los experimentos decaee unimolecularmente, el complejo metilideno ($R = H$) responsable del elevado rendimiento, logrado para algunas de las reacciones de metátesis olefinicas. Esta dicotomía explica primeramente, por qué catalizadores con carga elevada son necesarios para producir reacciones de metátesis de substratos con bajas posibilidades intrinsecas hacia estas reacciones, y en segundo lugar, por qué los ligandos que aceleran la metátesis olefinica así como la descomposición, no tienen mayores ventajas que hayan sido documentadas [20].

Desafiando estas aseveraciones mecanísticas (no en todos sus detalles), las reacciones catalizadas por complejos tipo Grubbs son claras aún. Esto se refiere a que radicales intermediarios, que estructuralmente se desconocen, pueden intervenir en alguna etapa durante el ciclo catalítico. La facilidad del complejo Grubbs para dirigirse hacia los procesos radicales, tales como adiciones de cloroformo a alquenos o polimerización radicalica de metil metacrilato, es bien conocida en la literatura [48-50].

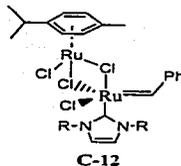
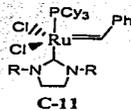
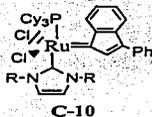
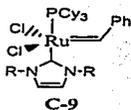
Por otro lado, las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos neutros residuales en los intermediarios formados catalíticamente por el mecanismo disociativo mostrado en el Esquema 4, son decisivos para el funcionamiento del catalizador. La demanda en ellos, debería ser que fueran

mas básicos y estéricamente mayores a PCy_3 , en el orden de incrementar su vida activa y reactividad. Los de N-heterociclos carbenos (NHC) caen en esta categoría [51-52].

Herrmann y colaboradores fueron los primeros en reportar el uso de **C-8** en reacciones de metátesis [53], en donde ambas unidades PCy_3 de **2a** han sido remplazados por unidades de N,N'-disustituido 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilideno, sin embargo, por ser algo estable no muestra una mejora en la actividad. Esto es mecanísticamente tranquilizador, debido a la fuerte unión de los ligandos NHC al metal, si se refiere al paso disociativo, este sería menos probable. Aunque resulta una baja en la actividad catalítica del rutenio en solución.



El uso de un ligando electro donador en combinación con un ligando del otro extremo coordinativamente mas lábil, debería provocar el efecto sinérgico deseado. Esta idea fue independientemente propuesta por tres diferentes grupos de investigadores [54-57], los cuales han reportado casi simultáneamente la preparación y sus propiedades catalíticas de estos complejos, tales como **C9- C12**.



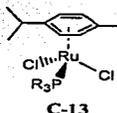
Ellos se diferencian en; *a)* elegir particularmente al ligando NHC, el cual puede ser saturado o insaturado (comparando **C-9** con **C-11**), *b)* los sustituyentes R en los átomos de N, *c)* en la complementaria labilidad del ligando y *d)* el fragmento alquilideno que no necesariamente tiene que ser =CHPh (compuesto **C-10**) [20].

Los resultados en solución calorimétrica indican que los ligandos NHC con R = mesitileno poseen un enlace significativamente fuerte (aproximadamente de 5 kcal/mol) con respecto al

rutenio ligado a PCy₃ [58]. Además, análisis de rayos X mostraron que por virtud de la corta longitud de enlace metal-NHC, el ligando es atraído más cercanamente al centro del metal que, por lo tanto, está más protegido contra la descomposición bimolecular [59]. El enlace Ru-NHC es formalmente mejor representado como un enlace sencillo por lo que el ligando simplemente actúa como un fuerte donador σ y casi no presenta propiedades como aceptor π ; la rotación sin embargo es enormemente restringida por razones estéricas [60-62].

Aunque esto resulta un análisis temprano acerca de las propiedades catalíticas de esta segunda generación de complejos de rutenio carbeno, los datos actualmente disponibles dejan en claro que dichos catalizadores abren nuevas vistas hacia la síntesis química. Más importante, su actividad resulta significativamente mucho mayor a la presentada por su pariente carbeno de Grubbs (4) y aun más que los complejos de alquilidenos de molibdeno de Schrock's 3 (ver Esquema 2) [61]. La combinación de su excepcional estabilidad térmica y la resistencia al oxígeno y humedad, así como la compatibilidad con muchos grupos funcionales hacen de estos complejos herramientas excesivamente útiles.

A pesar del enorme éxito de los carbenos de Grubbs y sus derivados, recientemente se ha investigado sobre catalizadores de metátesis alternativos de funcionamiento y alcance comparables. Entre ellos se encuentra un complejo mononuclear de 18-electrones [(η^6 -cimen) RuCl₂(PR₃)] C-13 el cual merece mención particular [63].



Aunque este complejo por sí mismo exhibe actividad moderada a la metátesis ($R = Cy > iPr \gg Ph$), implica un versátil y conveniente precatalizador que puede ser activado por diversos componentes [53].

Los complejos de alil NHC rutenio (IV), introducidos primeramente por Herrmann y colaboradores, han presentado una elevada actividad catalítica para la metátesis, en la presencia de compuestos diazo alifáticos [21]. Estos son los llamados catalizadores de última generación.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

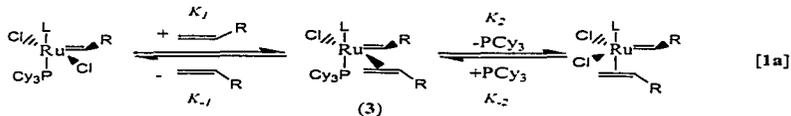
En particular, el catalizador de metátesis basado en rutenio $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (1) ha sido bien empleado para la construcción de pequeñas moléculas, polímeros y productos naturales en presencia de grupos funcionales comunes. Recientemente se han utilizado carbenos (NHC) N-heterocíclicos como grupos de coordinación en alquildenos de rutenio [54-55], particularmente $(IMesH_2)(Py_3)(Cl)_2Ru=ChPh$ (2) [$IMesH_2 = 1,3$ -dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno].



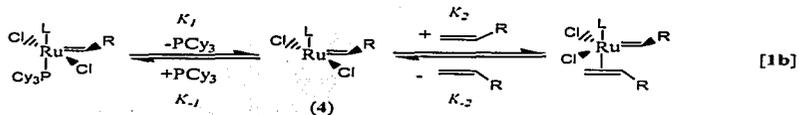
Este catalizador en particular ha exhibido un dramático incremento en su actividad hacia la metátesis olefínica, comparado con el catalizador (1). Estudios mecanísticos de (2) han revelado que estos ligantes aceleran el efecto de la velocidad de iniciación y propagación de las reacciones de metátesis olefínica. El descubrimiento de (2) ha propiciado el recurrente esfuerzo por enfocar la modificación de los ligantes con el propósito de producir nuevos catalizadores para mejorar su estabilidad, actividad, selectividad y su tolerancia hacia grupos funcionales [64-66].

El mecanismo de la reacción catalítica de metátesis olefínica para (1) ha sido de intensa investigación. Estudios recientes han revelado que la disociación de la fosfina es un paso crucial a lo largo de la reacción de coordinación. Debido a esto se ha sugerido que la elevada actividad de (2) y sus análogos se debe a su incremento en su capacidad para promover este paso crítico de disociación de la fosfina [54-55].

Para entender mejor las diferencias de reactividad entre los catalizadores (1) y (2), es necesario examinar el mecanismo de la sustitución de la triciclohexilfosfina con el sustrato olefínico. En el segundo caso limitante, esta sustitución podría tomar lugar en una forma disociativa o asociativa.

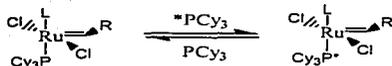


En los dos casos límites, esta sustitución podría dar lugar a una disociación que involucre la unión inicial del sustrato para formar el intermediario de coordinación saturado [1a], o a una manera disociativa [1b]. El paso asociativo involucra la coordinación inicial del sustrato para formar un intermediario saturado 3, mientras que en la sustitución disociativa ocurre mediante la pérdida inicial de la triciclohexilfosfina para generar un intermediario de 14-electrones (4). Para distinguir entre ambas posibilidades hay que enfocarse en la reacción de intercambio generada entre el libre enlace y el enlace con la fosfina en ambos alquilidenos (1) y (2) [67-68].



Es por esta razón que se cree que este intercambio de ligante en el catalizador debería provocar un sistema de sustitución fosfina/olefina.

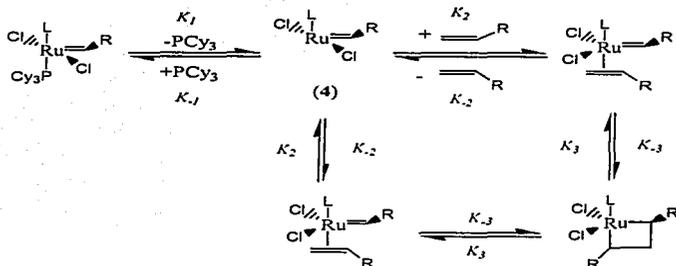
Usando espectroscopia NMR ³¹P para examinar la rapidez del intercambio de la fosfinas en 1 y 2.



Los experimentos indican que este intercambio es relativamente lento, en ambos casos coexiste el libre enlace y el enlace con la fosfina, signos que no se observan por arriba de los 100 °C en tolueno-*d*₈. Tal como, los estudios de magnetización de transferencia de ³¹P fueron empleados para obtener las constantes de rapidez de intercambio en estos sistemas. Mediante un típico experimento, la resonancia de la fosfina libre (P_F) se invirtió selectivamente, y la altura del pico del libre enlace y el enlace con la fosfina (P_H) se observó a varios tiempos de mezclado. Mostrando una relación de inversión entre la velocidad de intercambio de la fosfina y la actividad de la metátesis olefínica. En realidad, el alquilideno (2), el cual exhibe mayor velocidad de propagación, el catalizador en la ROMP de ciclooctadieno, sobresapando al alquilideno (1) en el intercambio de la fosfina, casi por dos órdenes de magnitud. Estos resultados de intercambio en la constante de velocidad como una función de la concentración de la fosfina establece que se lleva a cabo como un mecanismo disociativo para esta reacción [65, 68].

Mientras que la velocidad de intercambio de la fosfina no se correlaciona con la velocidad de propagación de los catalizadores (1) y (2), se cree que esto puede ser debido a las velocidades de iniciación de ambos catalizadores.

De tal manera se sugiere que las reacciones de metátesis olefinicas catalizadas por los complejos (1) y (2) proceden de acuerdo a el mecanismo presentado en el Esquema 5.



Esquema 5. Mecanismo de reacción demostrado para los catalizadores 1 y 2.

En ambos casos, el primer paso de la reacción involucra la disociación del PCy_3 para formar un intermediario de 14-electrones de fórmula general $\text{L}(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, 4. Este intermediario puede ser atrapado por la tricliclohexilfosfina libre para regenerar la iniciación del alquilideno o puede enlazar el sustrato y experimentar metátesis. La actividad de los catalizadores (1) y (2) no está solo relacionada a la velocidad de disociación de la fosfina, sino también a la relación de las constantes de equilibrio, las cuales determinan si el catalizador se coordina con al olefina o regresa a su estado inicial [67].

Estudios cinéticos revelan que los valores para la razón de velocidad k_1/k_2 en los catalizadores (1) y (2) es de 15,300 y 1.25, respectivamente [68]. De tal manera, se cree que esta diferencia mayor a las cuatro órdenes de magnitud es la razón por la que el catalizador (2) exhibe un incremento dramático en la actividad relativa para la metátesis olefinica con respecto al catalizador (1). Mientras (2) no inicia (pérdida de fosfina) eficientemente, una pequeña cantidad de especies iniciadas de 14-electrones es capaz de completar el ciclo por reacciones múltiples de metátesis olefinica antes que se desactiven por el re-enlazamiento de PCy_3 . En contraste, el catalizador 1 inicia relativamente más rápido, pero el re-enlazamiento de la fosfina es competitiva

con la coordinación de la olefina bajo condiciones típicas de la reacción. Como tal, la elevada actividad del intermediario de 14-electrones experimenta relativamente poco volumen antes de ser atrapado por la PCy_3 libre [68].

En suma, el estudio de estos mecanismos indica que la sustitución inicial de la fosfina por el sustrato olefínico en el catalizador (1) y (2) proceden en una manera disociativa que involucran un intermediario de 14-electrones. La elevada actividad catalítica del catalizador coordinado por N-heterocíclico carbeno (2), había sido previamente atribuida a su habilidad para promover la disociación de la fosfina (incremento de k_1), no obstante, se debe a su mejor selectividad por el enlace π -ácido con el sustrato olefínico en presencia de σ -donante de la fosfina libre (decremento de k_1/k_2).

Las investigaciones sobre el mecanismo de los catalizadores, con estructura general: $\text{L}(\text{PR}_3)(\text{X})_2\text{Ru}=\text{CHR}^1$, están actualmente en continuo desarrollo para poder entender mejor el efecto de los ligandos X, L, R y R^1 en la velocidad de iniciación de estos sistemas catalíticos [69].

APLICACIONES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS OLEFÍNICA

En el campo de la síntesis orgánica:

-El proceso *Phillips triolefin* fue la primera aplicación que se le dio a la metátesis olefínica que involucró la producción de etileno con alta pureza y 2-buteno a partir de propeno. El proceso basado en tecnología desarrollada por Phillips Petroleum Co., USA, fue operado a partir de 1966 durante 6 años [7].

-El neohexeno (3,3-dimetil 1-butileno) es un importante intermediario en la síntesis de perfume. Esta producción fue iniciada por Phillips Petroleum Co. en 1969. Se basa en el dímero de isobutileno, el cual consiste de una mezcla de 2,4,4-trimetil 2-penteno y 2,4,4-trimetil 1-penteno. La metátesis cruzada de lo anterior con etileno genera el producto deseado [7].

-Un proceso a gran escala que incorpora la metátesis olefínica fue *Shell Higher Olefins Process* (SHOP) para convertir etileno a alquenos con grado detergente ($\text{C}_{11}\text{-C}_{14}$) [6-7].

En el campo de síntesis polimérica:

Hasta ahora, tres tipos de polímeros obtenidos mediante ROMP han sido comercializados, cualquier otro material ha sido intensamente investigado también. Los productos son Norsorex

(de norbornileno), Vestenamero (a partir de cicloocteno) y Metton (a partir de diciticlopentadieno) [6].

El 90% *trans* polinorbornileno fue puesto al mercado en 1976 por CdF Chimie en Francia, y en 1976 en USA y Japón. La polimerización utiliza un catalizador de RuCl_3/HCl en butanol. El polímero es vendido como un polvo moldeado bajo nombre comercial Norsorex. El producto vulcanizado ha sido importante en el montaje de motores y como materiales antivibrantes y antisonoros. Este polímero presenta propiedades únicas, incluyendo una temperatura de transición vítrea (T_g) de 35°C y con un extremadamente alto peso molecular [2, 6].

La ROMP de cicloocteno fue primeramente comercializada en 1980 por Chemische Werke Hüls, Marl, Alemania, bajo el nombre Vestenamero 8012. El número 8012 indica que el producto contiene 80% de *trans* y una viscosidad de 120 cm^3/g . Este polímero posee propiedades inusuales para un elastómero. A 20°C es resistente y tiene muy elevada viscosidad, por encima de los 60°C se convierte en un fluido de consistencia parecida a la de la miel. La dureza del polímero a baja temperatura es el resultado de su cristalinidad (33%); y su fluidez a alta temperatura ocasionada por su relativo bajo peso molecular ($M_w = 60\ 000$). El vestenamero es especialmente usado en combinación con otros elastómeros con el propósito de que las propiedades antes mencionadas sean llevadas a cierto grado en la mezcla, presentando mayor dureza a temperatura ambiente y mayor fluidez a 60°C. Así, el Vestenamero es usado como un material de mezclado, para ofrecer considerables posibilidades en el mejoramiento de propiedades de los más comunes elastómeros y puede ser usado en varias aplicaciones especiales en donde tales mejoras son de crítica importancia [2, 6].

Los polímeros de diciticlopentadieno han sido muy investigados en diversos laboratorios, principalmente por su bajo costo del monómero. En 1982 B. F. Goodrich anunció el desarrollo de una versión de termoplástico de polidiciticlopentadieno, el cual llamo Teleno, aunque su comercialización aún no ha sido realizada.

En 1984, Hercules Inc. anunció el desarrollo de una tecnología llamada reacción de moldeo por inyección (RIM) basada en dicitlopentadieno. El proceso involucra el rápido mezclado e inyección en el molde de dos corrientes de monómeros que separadamente contienen los compuestos catalíticos. La polimerización inicia instantáneamente, y se completa rápidamente. El producto es llamado Metton. Este material tiene una T_g muy debajo de 100°C y también tiene alta resistencia, rigidez y resistencia al impacto, haciéndolo atractivo para la gran variedad de aplicaciones en ingeniería [6].

Para finalizar esta sección de antecedentes, se mencionan las características mas importantes sobre la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).

La ROMP hace posible la fabricación de nuevos materiales poliméricos, los cuales no es posible sintetizar por métodos de polimerización convencionales.

Derivados de norbornileno han sido objeto de numerosos estudios [70-73] por la facilidad en la preparación de estos monómeros a través de reacciones Diels-Alder. La aplicación de los complejos de alquilideno de metales de transición estables con alta actividad catalítica a la ROMP han tenido gran expansión. Estos modernos iniciadores de alquilideno de metal permiten la polimerización con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares cercana a la unidad [73-74]. Estos materiales poseen propiedades que van desde hules suaves a duros, termoplásticos y polímeros entrecruzados.

Las principales reacciones secundarias que se tienen que considerar durante la metátesis de olefinas usando catalizadores de primera generación son la alquilación, la isomerización, la ciclización y la adición a través de doble enlace. Estas pueden ser generalmente prevenidas tomando en cuenta una o más de las siguientes precauciones: (i) la elección apropiada del disolvente (las reacciones de alquilación son menos probables que ocurran en clorobenceno o dicloro metano, que en benceno); (ii) el uso de bases para suprimir las reacciones laterales cationicas; (iii) la selección cuidadosa del orden en que se mezclan el catalizador, co-catalizador y sustrato, esto aplica especialmente cuando el oxígeno es el promotor; (iv) trabajando a temperaturas tan bajas como sea posible. Con catalizadores de segunda generación, las reacciones secundarias rara vez son un problema, los complejos de molibdeno-carbeno y tungsteno-carbeno deben ser manejados en atmósfera seca pero los complejos de rutenio-carbeno en ocasiones, pueden ser usados en la presencia tanto de aire como de agua. Con todos los tipos de catalizadores, no es de sorprenderse que se alcancen selectividades de más del 99% [2].

Por último, la ROMP se ha expandido ampliamente hacia el desarrollo, debido a su actividad elevada y bien definida, que han presentado los complejos de metal-alquilideno. En contraste a los catalizadores clásicos, los iniciadores modernos de metal-alquilideno permiten la realización de polimerización viviente, debido a su elevada actividad hacia la metátesis; el intermediario metal-carbeno formado durante la apertura del anillo es estable en un tiempo escala de la reacción de polimerización. Los restos del complejo metálico catalítico llevan al crecimiento de la cadena polimérica durante la ROMP viviente. Olefinas cíclicas tensionadas son usadas como monómeros, aunque, debido a la tensión del anillo, el doble enlace reacciona selectivamente con el catalizador generando la formación del producto [20, 69].

Entonces la polimerización puede ser terminada selectivamente por adición de un aldehído (por ejemplo benzaldehído), para provocar la transferencia de oxígeno hacia el catalizador, polímeros con longitudes de cadena definida son obtenidos fácilmente, controlando la adición de dos o más monómeros a la cadena viviente, es posible sintetizar copolímeros en bloque bien definidos [2, 7]. Puesto que la ROMP admite monómeros con amplio intervalo de funcionalidad para ser polimerizados dentro de una estrecha distribución de pesos moleculares. Debido a su naturaleza viviente, la ROMP puede sintetizar fácilmente copolímeros en bloque.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico 1. En un matraz de tres bocas se disuelven 18g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 mL de triclorobenceno (TCB) y se calienta la disolución a 173°C. Una vez alcanzada la temperatura se agregan lentamente 12 g (0.09 mol) de dicitopentadieno, aproximadamente 0.5 h. de adición. A dicha temperatura se descompone el dímero de dicitopentadieno, y la reacción de Diels-Alder es llevada a cabo con el anhídrido maleico. Terminada la adición se mantiene la mezcla de reacción durante 1 h. A 173°C y se desea obtener una mezcla de aproximadamente 50:50 de los isómeros *endo* y *exo* respectivamente. En el caso de un alto contenido de *exo*, se mantiene la mezcla de reacción durante 1.5 h. A 180°C. Al final de ese tiempo se obtiene un precipitado que después de enfriada la disolución se recrystaliza tres veces de monoclorobenceno. El producto final se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: (*exo*) 70 % y (*endo-exo*) 86%

P_f (*exo*) = 141-144°C

P_f (*endo-exo*) = 140-142°C.

N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2a. Se colocan 5 g (0.03 mol) de anhídrido 1 en 30 mL de tolueno y con agitación a temperatura ambiente se adiciona 2.6 g de ciclopentil amina disuelta en 5 mL de tolueno. Se lleva la mezcla de reacción a 60°C por 3 h. Se produce un precipitado blanco muy fino, el cual es el ácido amico que al filtrar y secar se obtiene con un rendimiento del 97%. Se agregan 5 g (0.02 mol) del ácido amico obtenido a 0.8 g (0.01 mol) de acetato de sodio y 16 mL de anhídrido acético, la mezcla es agitada durante 4 h. A 70°C. El producto de reacción es adicionado a 300 mL de agua con hielo en el cual precipita un producto blanco que se filtra, se lava con agua fría y se seca a vacío. Se recrystaliza de metanol.

Rendimiento: 84 % con respecto al ácido amico.

P_f = 127-129°C.

N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2b. A una disolución de 5 g (0.03 mol) de anhídrido 1 en 30 mL de tolueno se adicionan a temperatura ambiente 3 g de ciclohexil amina disuelta en 5 mL de tolueno. Se mantiene en agitación la mezcla de reacción durante 2 h. A 60°C. El precipitado obtenido es el ácido amico, polvo blanco muy fino que se filtra y se seca, cuyo rendimiento es del 98%. Se toman 5 g (0.02 mol) y se mezclan con 0.8 g (0.01 mol) de acetato de

sodio y 16 mL de anhídrido acético. Se calienta a 70°C con agitación durante 3h. Concluido el tiempo se enfría la mezcla y se adiciona a 300 mL de agua con hielo. Se obtiene un precipitado blanco el cual se filtra, se lava con agua y se seca a vacío. El producto se recrystaliza de metanol. El monómero puro se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: 86 % con respecto al ácido amico.

$P_r = 132-133^\circ\text{C}$.

N-2,2,6,6-tetrametil piperidil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2c. A 5 g (0.03 mol) de anhídrido 1 en 30 mL de tolueno se le adiciona 4.8 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametil piperidina disuelta en 5 mL de tolueno y se agita durante 3 h. A 60°C. Precipita un polvo blanco fino (ácido amico), el cual es filtrado y secado obteniéndose un rendimiento del 97%. Posteriormente se utilizan 5 g (0.016 mol) de ácido amico y se agrega 0.7 g (0.008 mol) de acetato de sodio y 15 mL de anhídrido acético, esta mezcla de reacción es agitada y calentada a 110°C por 5 h. Una vez transcurrido el tiempo se vierte la mezcla de reacción en 300 mL de agua helada y se neutraliza dicha mezcla con carbonato de calcio ($\text{pH} \cong 7$). Precipita un producto blanco el cual es recrystalizado de tolueno. Se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: 84% con respecto al ácido amico

$P_r = 193-195^\circ\text{C}$.

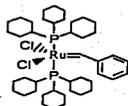
N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2d. A una disolución de 5 g (0.03 mol) de anhídrido 1 en 30 mL de tolueno se adiciona 7 g de 3,5-Bis(trifluorometil)anilina a temperatura ambiente disuelta en 5 mL de tolueno. Se calienta a 70°C con agitación constate durante 4 h. Se obtiene un precipitado (ácido amico), el cual es filtrado y secado cuyo rendimiento es del 98%. Se toman 6 g (0.02 mol) de ácido amico y se agrega 0.8 g (0.01) de acetato de sodio y 16 mL de anhídrido acético, se agita vigorosamente y se calienta hasta 70°C por 6 h. La mezcla de reacción se vierte sobre 300 mL de agua con hielo y el precipitado se recrystaliza de hexano. Se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: 87% con respecto al ácido amico

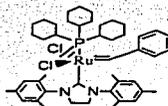
$P_r = 216-218^\circ\text{C}$.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Para la síntesis de los polímeros se utilizaron dos diferentes catalizadores, catalizador 1: Cloruro de Bis(triciclohexilfosfin)encilideno rutenio (IV) y catalizador 2: Cloruro de triciclohexilfosfina [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno]encilideno rutenio (IV).



Catalizador 1



Catalizador 2

Se prepararon disoluciones en dicloro etano de estos catalizadores:

Disolución de catalizador 1: En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disuelven 0.3 g (3.6×10^{-4} moles) del catalizador 1 en 25 mL de dicloro etano. Obteniéndose una concentración de 1.45×10^{-5} mol/mL.

Disolución de catalizador 2: En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disuelven 0.2 g (2.3×10^{-4} moles) del catalizador 2 en 20 mL de dicloro etano. Obteniéndose una concentración de 1.2×10^{-5} mol/mL.

Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo con una relación molar monómero-catalizador 1000 a 1.

Poli(N-ciclopentil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3a. En un matraz en atmósfera de nitrógeno se disuelve 1g (0.004 mol) de 2a en 4 mL de dicloro etano para obtener una concentración 1.0 M. Con agitación continua se agrega 0.28 mL (4.0×10^{-6} moles) de catalizador 1 para una relación monómero/catalizador (1000/1). En la polimerización con el catalizador 2 se agrega 0.34 mL de catalizador 2 para obtener la misma relación monómero/catalizador. Después del tiempo de reacción, el polímero formado se precipita en un exceso de metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y represipitándolo en metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero obtenido tiene la apariencia de fibras color blanco.

Poli(N-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3b. Para una concentración 1.0 M, se disuelve 1g (0.0041 moles) de 2b en 4.1 mL de dicloro etano en un matraz en atmósfera de nitrógeno. Se agrega 0.285 mL (4.1×10^{-6} moles) de catalizador 1 con agitación continua. Empleando el catalizador 2, se agregan 0.345 mL. En caso de ambos catalizadores se maneja la relación monómero-catalizador 1000 a 1. Luego del tiempo transcurrido se precipita el polímero formado en exceso de metanol. El polímero es purificado disolviéndolo en cloroformo y reprecipitando en metanol, se filtra y se seca a vacío. El polímero presenta apariencia de fibra color blanco.

Poli(N-2,2,6,6-tetrametil piperidil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3c. A un matraz en atmósfera de nitrógeno se agrega 1 g (0.0033 moles) de 2c y se adiciona 3.3 mL de dicloro etano para una concentración de monómero 1.0 M, luego se agrega con agitación constante 0.23 mL (3.3×10^{-6} moles) de catalizador 1. Si se emplea el catalizador 2, se agrega 0.275 mL de dicho catalizador. En ambos catalizadores se maneja una relación de monómero catalizador 1000 a 1. Una vez concluido el tiempo de polimerización, se vierte la mezcla de reacción en exceso de metanol, precipitando al polímero. Se purifica disolviendo y reprecipitando en metanol. El polímero obtenido tiene un aspecto bastante fibroso y de color blanco.

Poli(N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3d. Dentro de un matraz en atmósfera de nitrógeno se disuelve 1 g (0.0027 moles) de 2d en 2.7 mL de dicloro etano para una concentración 1.0 M. Con agitación continua se adiciona 0.19 mL (2.7×10^{-6} moles) del catalizador 1. Y si se usa el catalizador 2, se agrega 0.23 mL del catalizador. Para ambos catalizadores se emplea la relación, monómero catalizador 1000 a 1. Después del tiempo transcurrido, se vierte la mezcla de reacción en un exceso de metanol, precipitando el polímero, que es purificado, disolviéndolo en cloroformo y reprecipitando en metanol. El polímero obtenido tiene una apariencia de fibra plástica de color blanco.

MEDICIONES

Las espectroscopias de RMN-¹H y RMN-¹³C fueron determinadas utilizando un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400. Las muestras se disolvieron en CDCl₃ con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea se realizaron por análisis termomecánico (TMA) en un equipo TA Instrument modelo 2640. Las muestras se analizaron en forma de película cuyos espesores se encontraron dentro del intervalo de 0.3 y 0.7 mm y una velocidad de calentamiento de 10 °C en atmósfera de nitrógeno.

Para las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) se empleó el equipo Du Pont modelo 951. Se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto en atmósfera de nitrógeno, con una cantidad de muestra de 4 a 20 mg.

El análisis de IR se realizó utilizando un equipo espectrofotométrico FTIR Nicolet modelo 510P. Se prepararon las muestras en forma de pastilla usando KBr como agente dispersante para el caso de monómeros. En el caso del análisis del polímero se analizaron en forma de películas.

Las determinaciones de los pesos moleculares y la polidispersidad se realizó mediante el empleo de cromatografía de permeación en gel (GPC) con un equipo marca Waters modelo 150 C. Se utilizó cloroformo y tetrahidrofurano como eluyentes a 35°C. Los estándares empleados fueron de poliestireno como referencia.

Para determinar el esfuerzo a la tensión σ , y el modulo de Young E, se prepararon películas de la evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. Con estas películas se prepararon muestras de acuerdo a la norma ASTM D 1708. Las mediciones fueron hechas a 25°C a una velocidad de elongación de 10 mm por minuto en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 1125.

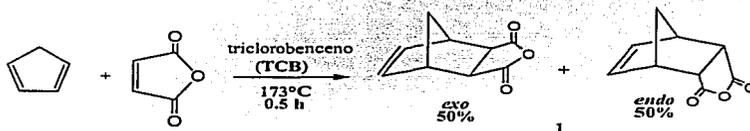
PREP. CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos derivados de polinorbnileno con grupos funcionales imida laterales. Debido al gran interés que últimamente han tenido como posibles membranas de separación de hidrocarburos [75]. Los monómeros de norbornileno son de gran atracción para nuestro grupo de trabajo por su bajo costo, relativamente fácil funcionalización y por su alta reactividad a la polimerización vía metátesis por apertura de anillo debido a la elevada tensión en el anillo del doble enlace que presenta este monómero bicíclico.

SÍNTESIS DE MONÓMEROS

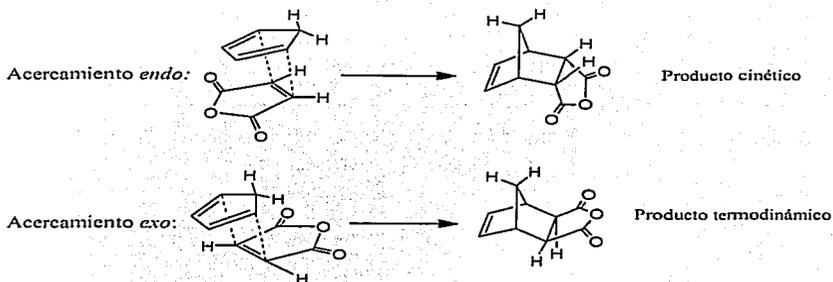
En la primera etapa de síntesis de los monómeros se empleó la reacción de Diels-Alder para la preparación del anhídrido *endo*-norbornilén-5,6-dicarboxílico y anhídrido *exo*-norbornilén-5,6-dicarboxílico, a partir de dicitlopentadieno y anhídrido maleico:



La reacción de Diels-Alder entre el dicitlopentadieno y el anhídrido maleico, cuando el grupo funcional anhídrido obtiene la configuración *endo*, el rendimiento se incrementa, si la reacción es controlada cinéticamente. Este isómero se encuentra favorecido por las interacciones entre los electrones π del doble enlace del dieno que se forma y los electrones π del grupo anhídrido.

En el caso del estereoisómero *exo* es necesario llevar a cabo la reacción de Diels-Alder a altas temperaturas, ya que es el producto termodinámicamente más estable.

Considerando lo anterior, se prepararon dos productos de anhídrido norbornilén-5,6-dicarboxílico, uno con alto contenido de isómero *exo* (aproximadamente 90%), el cual fue sintetizado a 185°C durante una hora, y recrystalizado de clorobenceno a 30°C. El segundo producto, con un porcentaje de *endo* aproximadamente de 60%, fue sintetizado a 173°C por media hora, y recrystalizado de clorobenceno a 0°C. El rendimiento de esta reacción para *exo* (aprox. 90%) fue de 70% y para *endo* (aprox 60%) resultado de 86%.



En base a los espectros de ^1H -RMN se pudo determinar el porcentaje de cada isómero contenido en las distintas preparaciones antes mencionadas (ver Figuras 1 y 2).

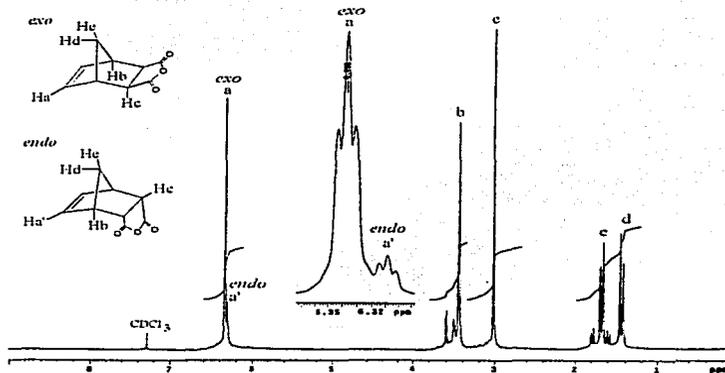


Figura 1. ^1H -RMN de *exo*-anhídrido dicarboxílico de norbimileno.

Como se puede observar en la Figura 1, el desplazamiento de los hidrógenos correspondientes al doble enlace se ve afectado por el ambiente generado cuando se tiene los dos tipos de isómeros. En el isómero *exo* se presenta ligeramente mayor desplazamiento con respecto a su similar *endo*. Por tal motivo fue muy fácil determinar el porcentaje de ambos isómeros en los productos sintetizados.

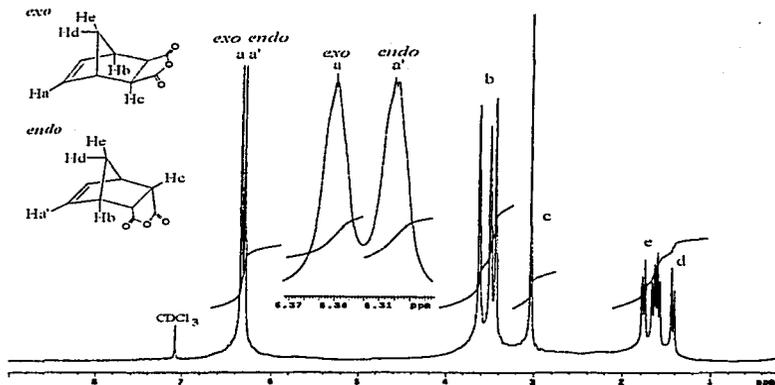
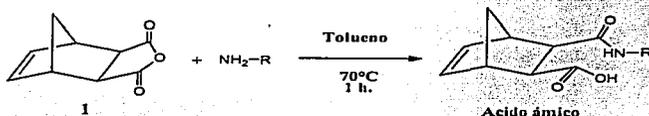


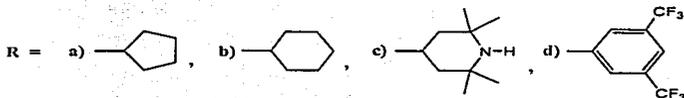
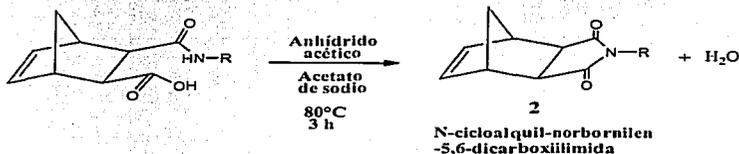
Figura 2. ^1H -RMN de *exo* (50%) *endo* (50%) -anhídrido dicarboxílico de norbornileno.

En el espectro de ^1H -RMN (ver Figura 2) se puede notar que el pico perteneciente a los hidrógenos del doble enlace del grupo norbornileno, debido a la presencia de ambos isómeros en el compuesto, presenta distinto desplazamiento para cada uno de ellos. Se observa que en la integración por separado de cada pico correspondiente a cada isómero, representa al 50% de isómero *exo* y 50% para su homólogo *endo*.

Una vez obtenido el anhídrido dicarboxílico de norbornileno en distintos contenidos de configuración *endo* y *exo*, se hizo reaccionar con ciclopentilamina, ciclohexilamina, 4-amino-2,2,6,6-tetrametil piperidina y 3,5-bis(trifluorometil)anilina para formar el respectivo ácido ámico, como se muestra en la siguiente reacción:



Para formar la imida se llevo a cabo la siguiente reacción de ciclización:



Una vez sintetizados los monómeros **2a**, **2b**, **2c** y **2d** estos fueron purificados mediante re-cristalizaciones en diversos disolventes. Luego se caracterizaron mediante análisis de FTIR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y análisis elemental (ver Tabla 2).

El contenido de los isómeros presentes en cada uno de los monómeros obtenidos fue determinado por espectroscopía ¹H-RMN.

De esta manera se logró la preparación satisfactoria de cada uno de los monómeros con diversos grupos funcionales, con el propósito de obtener una gran variedad de estructuras que puedan ser polimerizadas mediante metátesis por apertura de anillo con catalizadores de rutenio.

Monómero	<i>endo</i> (%)	<i>exo</i> (%)	Rendimiento* (%)	Punto fusión (°C)
2a	60	40	84	127-129
2b	2	98	86	132-133
2b	37	63	85	130-132
2b	97	3	85	129-131
2c	58	42	84	193-195
2d	46	54	87	216-218

* Con respecto al ácido amico.

Tabla 1. Porcentaje de isómero *endo* y *exo* en cada uno de los monómeros obtenidos.

Debido a que el doble enlace de los monómeros presenta distinto desplazamiento en el espectro de $^1\text{H-RMN}$, es sencillo identificar las configuraciones *endo* y *exo* presentes en los compuestos sintetizados. Y por la integración de los picos correspondientes a cada tipo de configuración contenida en los monómeros sintetizados, fue posible determinar cuantitativamente el porcentaje de cada uno.

Monómero	Teórico			Experimental		
	C (%)	N (%)	H (%)	C (%)	N (%)	H (%)
2a	72.70	6.06	7.41	72.64	6.08	7.45
2b	73.44	5.71	7.81	73.27	5.78	7.91
2c	71.49	9.26	8.67	70.65	9.34	8.71
2d	54.41	3.73	2.95	54.62	3.79	3.10

Tabla 2. Análisis elemental de los monómeros sintetizados

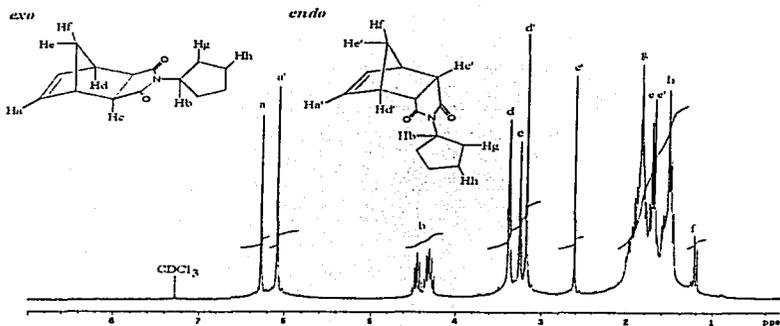


Figura 3. $^1\text{H-NMR}$ de *exo* (40%) y *endo* (60%) *N*-ciclopentil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2a).

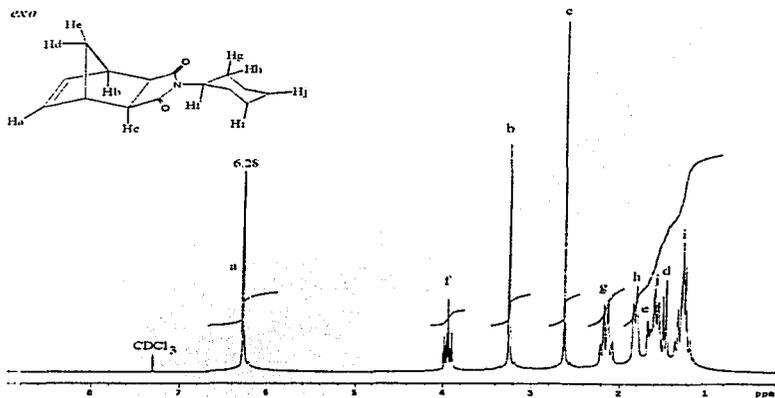


Figura 4. $^1\text{H-NMR}$ de *exo* (98%) *N*-ciclohexil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2b).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

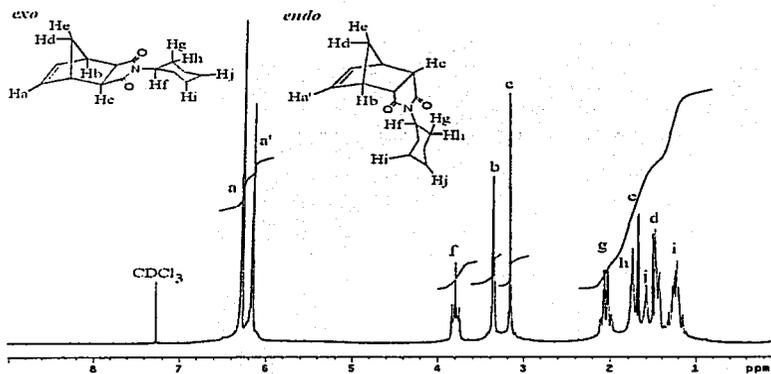


Figura 5. $^1\text{H-NMR}$ de *exo* (63%) y *endo* (37%) *N*-ciclohexil norbornileno 5,6-dicarboximida (2b).

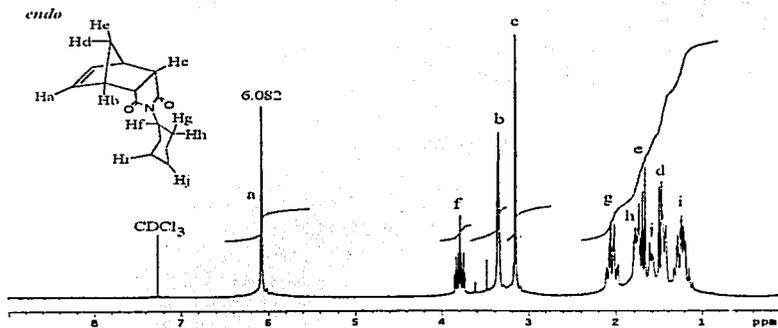


Figura 6. $^1\text{H-NMR}$ de *endo* (97%) *N*-ciclohexil norbornileno 5,6-dicarboximida (2b).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

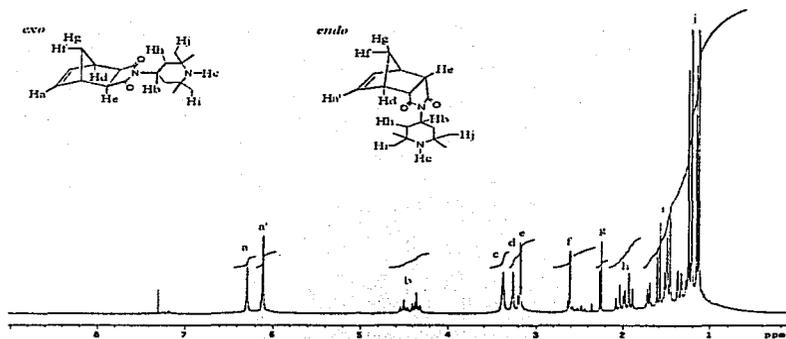


Figura 7. ¹H-NMR de *exo* (42%) y *endo* (58%) *N*-2,2,6,6-tetrametil piperidil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2c).

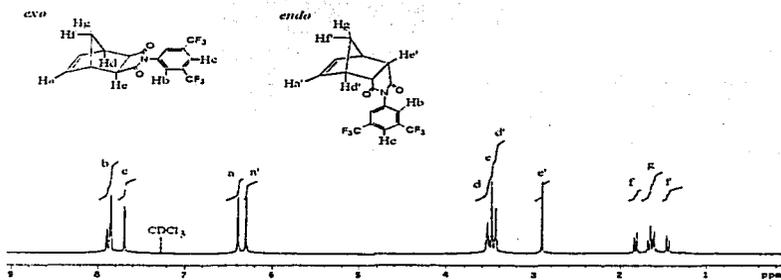
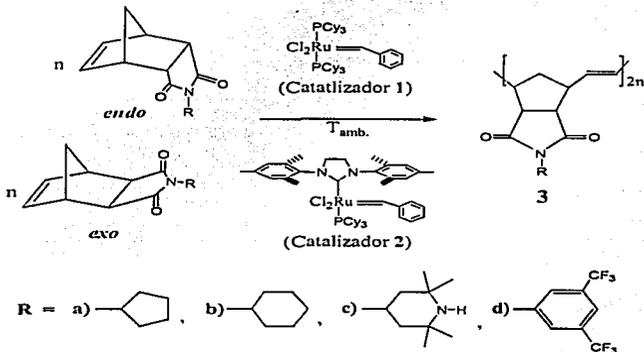


Figura 8. ¹H-NMR de *exo* (54%) y *endo* (46%) *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2d).

SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Una vez que se caracterizaron debidamente los compuestos sintetizados, se procedió a su polimerización con dos catalizadores de alquilideno de rutenio. Ambos catalizadores se seleccionaron por su elevada actividad, especialmente hacia este tipo de monómeros, ya que representan a la última generación de catalizadores empleados en la polimerización por metátesis con apertura de anillo ROMP.

Polimerización de *endo* y *exo* *N*-cicloalquil-norbornilen-5,6-dicarboxiimidaz:



Se elaboró un estudio cinético sobre la polimerización de *N*-ciclohexil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2b) con el 98%, el 63% y el 3% de isómero *exo* utilizando el catalizador 1, es decir, $RuCl_2(CHPh)(PCy_3)_2$. La polimerización se llevo a cabo a distintos tiempos de reacción para cada uno de éstos contenidos de *exo* y *endo* presentes en el monómero, observándose un incremento en el rendimiento de forma exponencial (ver Tabla 3). Al incrementar el tiempo de reacción gradualmente, el rendimiento de polimerización se aproxima cada vez mas rápido al 100% de polimerización.

En el caso de las propiedades mas importantes de los polímeros obtenidos a distintos tiempos de reacción (así como la temperatura de transición vítrea T_g , el peso molecular promedio y la polidispersidad) no se ven esencialmente afectados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Contenido de isómero <i>exo</i> en el monómero	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	T _g (°C)	T _d (°C)	M _n [x10 ⁻³]	M _w /M _n
98% <i>exo</i>	10	31	124	429	0.4	1.4
	20	65	125	434	0.5	1.5
	40	81	126	433	0.4	1.3
	60	88	126	432	0.6	1.2
	240	98	127	436	0.7	1.3
37% <i>exo</i>	240	86	123	418	0.4	1.5
3% <i>exo</i>	240	52	119	106	0.3	1.6

Condiciones de polimerización:

Disolvente: Dicloro etano

Concentración de monómero en la polimerización: 0.5 M

Relación monómero-catalizador: 1000 a 1, Temperatura: 25°C.

T_g: Temperatura de transición vítreaT_d: Temperatura de descomposiciónM_n: Peso molecular promedio, M_w/M_n: PolidispersidadTabla 3. Cinética de polimerización de *N*-ciclohexil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (2b) con catalizador 1.

Asimismo, de la Tabla 3 se observa que para contenidos menores del isómero *exo* en el monómero, la polimerización no se alcanza a realizar con elevada conversión. Afectándose ligeramente la temperatura de transición vítrea (T_g) y el peso molecular promedio (M_n), los cuales se ven considerablemente disminuidos cuando el contenido de isómero *endo* es del 97%.

Lo anterior demuestra que la polimerización, por medio de este tipo de catalizadores (de alquilidenos de rutenio, tipo Grubbs), hace más factible obtener polímeros cuyos monómeros contengan la configuración preferentemente extendida, como lo es el isómero *exo*, ya que la configuración *endo* impide una elevada conversión polimérica. Además de que las propiedades de estos polímeros, como lo son: el peso molecular promedio (M_n), la temperatura de transición vítrea (T_g) y de descomposición (T_d) son perceptiblemente disminuidas.

En el espectro de ¹H-RMN (ver Figura 9) se observa que el polímero contiene mayor contenido del isómero *trans* con respecto a su homólogo *cis*, el cual está presente en el polímero, en menor proporción. Por tal motivo, se puede afirmar que debido al predominio del isómero *trans* en el polímero, el empaquetamiento intermolecular es más homogéneo, lo cual produce buenas propiedades mecánicas, es decir, elevada temperatura de transición vítrea (ver Tabla 3).

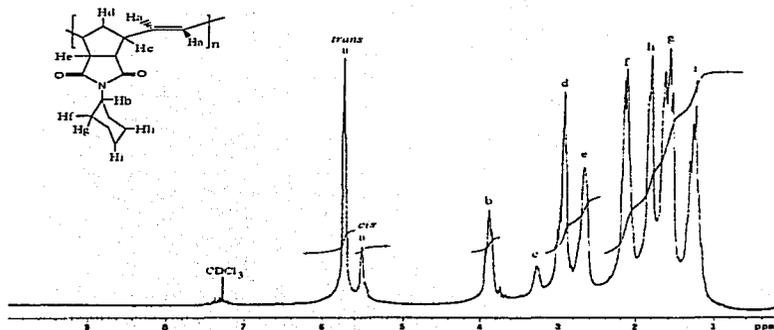


Figura 9. ^1H -RMN de *trans* y *cis* poli *N*-ciclohexil norbornileno 5,6-dicarboxiimida (3b) con catalizador 1.

De la misma manera, se reporta la cinética de polimerización de (98% de *exo*) *N*-ciclohexil norbornileno dicarboxiimida (2b) con el catalizador de $\text{RuCl}_2(\text{CHPh})[(\text{tri-MePh})\{2,4\text{-dihidroimidazol-2-ilideno}\}\text{PCy}_3]$ (Catalizador 2).

En este estudio cinético se encuentra que el equilibrio de polimerización con el empleo de este segundo catalizador (complejos de alil ilideno NHC rutenio introducidos primeramente por Herrmann), se alcanza mucho más rápido la máxima polimerización con respecto al catalizador 1. Significa que la actividad catalítica de polimerización de este monómero, es mucho mayor para el catalizador 2 que para el 1. Ya que la máxima conversión de polimerización con este catalizador de alil ilideno, es lograda en mucho menor tiempo que con el catalizador 1, incluso a menores concentraciones de monómero (ver Tablas 3 y 4).

Por otro lado se observa (ver Tabla 4) que la temperatura de transición vítrea y de descomposición (T_g y T_d respectivamente) son menores, con respecto a los polímeros obtenidos con el catalizador 1 (ver Tabla 3).

[2b] (M)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	T _B (°C)	T _d (°C)	M _n [x10 ⁻⁵]	M _w /M _n
1.0	10	90	106	431	1.9	1.6
	20	98	105	430	2.1	1.7
	40	100	107	432	2.0	1.5
	60	100	108	433	2.1	1.4
0.5	10	98	105	428	1.8	1.7
	20	99	106	430	1.9	1.6
	40	100	107	432	2.0	1.5
	60	100	107	434	1.9	1.6
0.3	10	97	104	429	1.6	1.7
	20	99	106	430	1.8	1.6
	40	100	105	430	1.9	1.3
	60	100	106	432	1.8	1.5

Condiciones de polimerización: Disolvente: Dicloro etano. Relación monómero-caulizador: 1000 a 1
Temperatura: 25°C.

T_B: Temperatura de transición vítrea

T_d: Temperatura de descomposición

M_n: Peso molecular promedio; M_w/M_n: Polidispersidad

Tabla 4. Cinética de polimerización de *exo-N*-ciclohexil norbornileno 5,6-dicarboxiimida (2b) con catalizador 2.

El principal motivo de este decremento en la temperatura de transición vítrea (T_B) es el cambio en la proporción del isómero *trans* con respecto al *cis* en los polímeros obtenidos con el catalizador 2 con relación al 1.

Como se puede observar en el espectro de ¹H-RMN (ver Figura 10), prácticamente existe el mismo porcentaje para ambos isómeros en el polímero. Si se compara con los polímeros obtenidos mediante el catalizador 1, el cual tiene una mayor proporción de *trans*, es fácil deducir por que tiene mayor temperatura de transición vítrea. Es decir, al haber mayor cantidad de configuración *trans* en el polímero, presenta mejor arreglo intermolecular en el espacio mas uniforme debido a la uniformidad que adquiere cuando se tiene este tipo de configuración. Al contar con mayor uniformidad entre las cadenas poliméricas, hay mejor movilidad entre ellas, consiguiendo mas alta temperatura de transición vítrea (T_B).

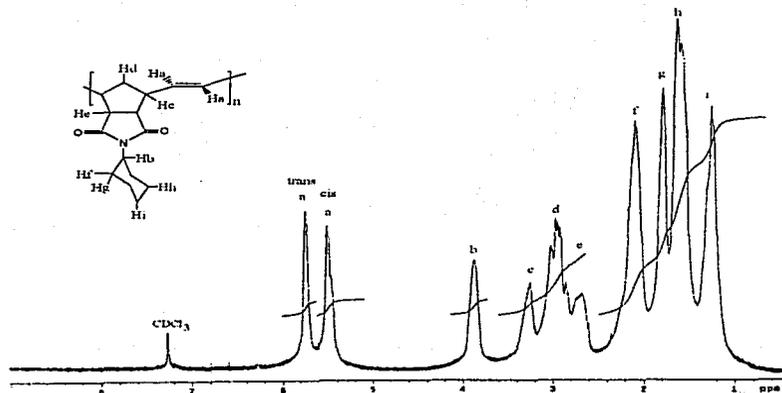


Figura 10. ^1H -RMN de *trans* y *cis* poli *N*-ciclohexil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (**3b**) con catalizador 2.

También, se hizo el estudio cinético de la polimerización de (63% *endo* y 37% *exo*) *N*-ciclohexil norbornilen dicarboxiimida (**2b**) empleando $\text{RuCl}_2(\text{CHPh})[(\text{tri-MePh})_2,4,5\text{-dihidroimidazol-2-ilideno}]\text{PCy}_3$ (Catalizador 2).

Tiempo (min)	Rendimiento (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	M_n [$\times 10^{-5}$]	M_w/M_n
10	20	104	418	0.9	1.7
20	65	106	427	1.6	1.6
40	95	107	431	1.3	1.4
60	99	106	430	1.4	1.3

Condiciones de polimerización:

Disolvente: Dicloro etano

Concentración de monómero en la polimerización: 0.5 M

Relación monómero-catalizador: 1000 a 1, Temperatura: 25 $^{\circ}\text{C}$.

T_g : Temperatura de transición vítrea

T_d : Temperatura de descomposición

M_n : Peso molecular promedio, M_w/M_n : Polidispersidad

Tabla 5. Cinética de polimerización de *endo-exo* *N*-ciclohexil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (**2b**) con catalizador 2.

Encontrándose la misma tendencia producida por el 98% de isómero *exo*. Solo que al haber más proporción del isómero *endo* en el monómero, la polimerización resulta ser mas lenta, alcanzando la mayor polimerización hasta un tiempo de 60 minutos, lo cual, es superior al conseguido en la polimerización con un contenido correspondiente al 98% de *exo*, el cual logra el máximo grado de polimerización a los 40 minutos (ver Tablas 4 y 5).

También se reporta la cinética de la polimerización de (97% de *endo*)-*N*-ciclohexil-norbornilendicarboxiimida (2b) con catalizador 2:

Tiempo (min)	Rendimiento (%)	T _g (°C)	T _d (°C)	M _n [x10 ⁻⁵]	M _w /M _n
40	20	104	425	0.7	1.7
60	33	105	427	0.8	1.5
120	41	106	432	0.8	1.5

Condiciones de polimerización:

Disolvente: Dicloro etano

Concentración de monómero en la polimerización: 0.5 M

Relación monómero-catalizador: 1000 a 1, Temperatura: 25°C.

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_d: Temperatura de descomposición

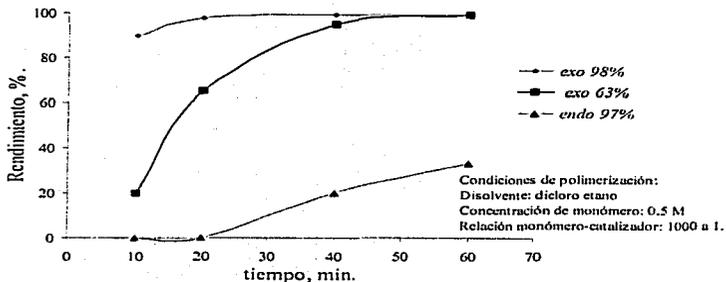
M_n: Peso molecular promedio

M_w/M_n: Polidispersidad

Tabla 6. Cinética de polimerización de *endo N*-ciclohexil-norbornilendicarboxiimida (2b) con catalizador 2.

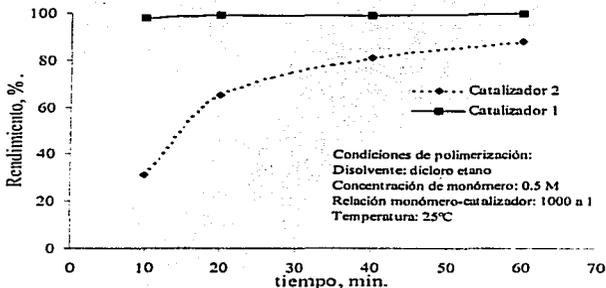
En este caso, cuando la proporción del arreglo *endo* presente en el monómero, es mayor (97%), la velocidad de polimerización se ve apreciablemente disminuida con respecto a la generada con menores contenidos de éste isómero. Con este contenido de configuración, se lograron bajos rendimientos (ver Tabla 6), no obstante, se mantuvieron sus propiedades poliméricas esenciales, con respecto a los otros polímeros obtenidos con monómeros de menor contenido de isómero *endo* (ver Tablas 4, 5 y 6).

Para entender de una manera mas sencilla, el efecto del isómero *endo* dentro del monómero en la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), obsérvese la Gráfica 1, en la cual se aprecia, que al aumentar el contenido del isómero *endo* en el monómero, la polimerización se ve considerablemente afectada, disminuyendo su conversión.



Gráfica 1. Cinética de polimerización de *endo-exo* *N*-ciclohexil-norbornilen-dicarboxiimida (2b) con catalizador 2.

En la Gráfica 2, se observa la diferencia en actividad de polimerización con ambos catalizadores, en la cual, claramente se aprecia que el catalizador 2 alcanza la mayor conversión de una manera mucho mas eficaz que el catalizador 1.



Gráfica 2. Cinética de polimerización de *endo-exo* *N*-ciclohexil-norbornilen-dicarboxiimida (2b) con catalizador 1 y catalizador 2.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los distintos polímeros que fueron preparados en este trabajo:

Polímero	Catalizador	Rendimiento (%)	T _g (°C)	T _d (°C)	M _n [x10 ⁻⁵]	M _w /M _n	Esfuerzo a la tensión (Mpa)	Modulo de Young (Mpa)
3a	1	68	151	434	0.8	1.3	66.3	1528
	2	99	144	430	2.2	1.5	64.8	1514
3b	1	60	126	432	0.9	1.2	58.6	1432
	2	100	107	427	1.9	1.6	57.2	1415
3c	1	48	204	508	0.8	1.3	48.1	1216
	2	97	189	415	2.0	1.8	46.0	1205
3d	1	72	162	406	1.0	1.3	51.8	1721
	2	99	155	399	1.9	1.7	49.9	1716

Condiciones de polimerización:

Disolvente: Dicloro etano

Concentración de monómero en la polimerización: 0.5 M

Relación monómero-catalizador: 1000 a 1, Temperatura: 25°C.

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_d: Temperatura de descomposición

M_n: Peso molecular promedio; M_w/M_n: Polidispersidad

Tabla 7. Propiedades de los polímeros obtenidos a 60 minutos de reacción.

Los polímeros obtenidos con el catalizador 1 cuentan con mayor temperatura de transición vítrea, al igual que los poli *N*-ciclohexil norbornileno 5,6-dicarboxiimidaz, mostrados anteriormente. Sin embargo, el rendimiento para esta polimerización es menor con respecto a los polímeros elaborados con el catalizador 2. Por otro lado, las propiedades reportadas en la tabla 7, como lo son el peso molecular promedio y la polidispersidad resultan ser mas altas, si se emplea el catalizador 2. Por el contrario, son menores el esfuerzo a la tensión y el modulo de Young con respecto a los polímeros hechos con el catalizador 1, debido a las mismas razones por las que cuentan con mayor temperatura de transición vítrea, es decir, por que con el catalizador 1 (ver Figuras 10, 12, 14 y 15) se obtiene un polímero con mayor contenido de configuración *trans* que cuando se emplea el catalizador 2 (ver Figuras 9, 11, 13 y 15).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Concerniente al peso molecular y la polidispersidad, éstas resultan ser mayores cuando se usa el catalizador 2, debido a que éste muestra aparentemente menor grado de estereoselectividad, si se considera que se obtiene la misma proporción de configuración *trans* y *cis* en los polímeros resultantes (ver Figuras 9, 11, 13 y 15).

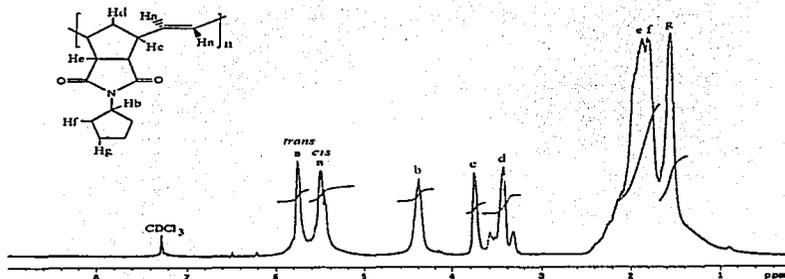


Figura 11. ^1H -RMN de *trans* y *cis* poli *N*-ciclopentil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3a) con catalizador 2.

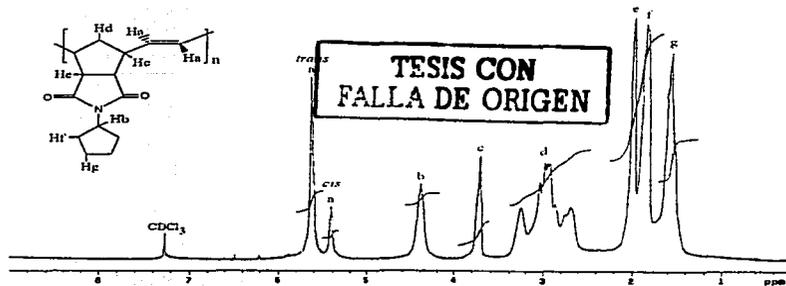


Figura 12. ^1H -RMN de *trans* y *cis* poli *N*-ciclopentil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3a) con catalizador 1.

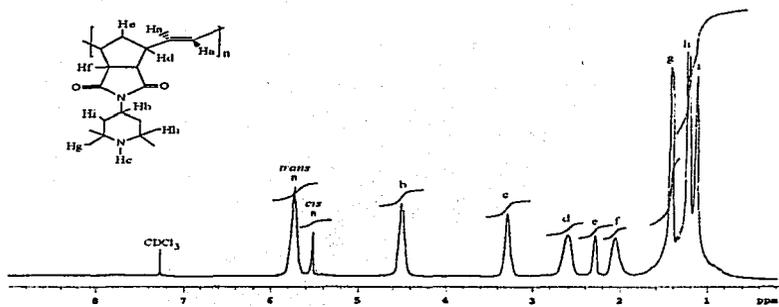


Figura 13. ¹H-RMN de *trans* y *cis* poli *N*-2,2,6,6-tetrametil piperidil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3e) con catalizador 2.

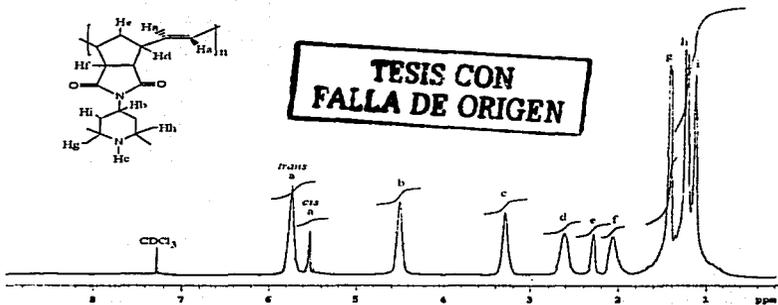


Figura 14. ¹H-RMN de *trans* y *cis* poli *N*-2,2,6,6-tetrametil piperidil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3e) con catalizador 1.

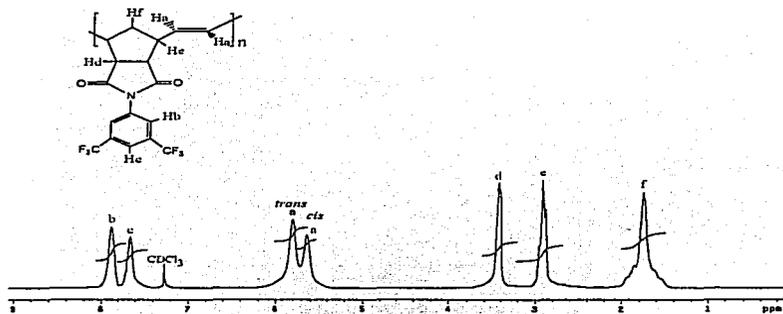


Figura 15. ¹H-RMN de *trans* y *cis* poli *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3d) con catalizador 2.

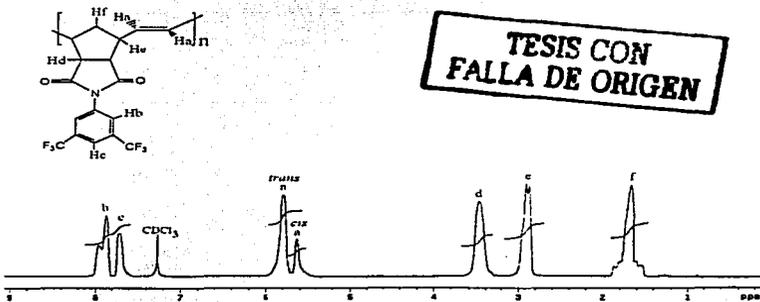


Figura 16. ¹H-RMN de *trans* y *cis* poli *N*-3,5-bis(trifluorometil)fenil norbornilen 5,6-dicarboxiimida (3d) con catalizador 1.

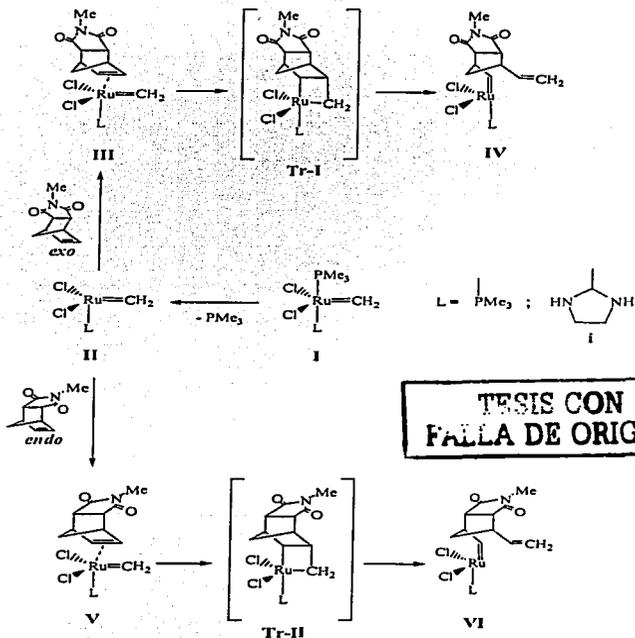
ESTUDIO TEÓRICO DE LA POLIMERIZACIÓN

Aunque la reacción de metátesis olefínica es una de las más estudiadas en química organometálica, se ha reportado poco sobre estudios teóricos de esta reacción y su ciclo catalítico mediante herramientas tales como la química cuántica. Existe reportado [76] la simulación de una reacción de metátesis catalizada por metal de transición del grupo VI de alto número de valencia. La teoría de Funcionales de la Densidad y Moller-Plesset de segundo orden fueron usadas para simular metátesis de propileno mediante W (0) carbeno [77].

De recientes estudios cuánticos en dinámica molecular realizados para el modelo simplificado $\text{Cl}_2(\text{PH}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}_2/\text{C}_2\text{H}_4$, ha resultado que el complejo de monofosfina es más activo en reacciones de metátesis, comparado con el complejo de difosfina, el cual es más voluminoso en el centro de Ru que el complejo de monofosfina. Sin embargo, la actividad del rutenio depende mucho de la estructura de la fosfina, por lo que la representación de un ligante tan simple como PH_3 podría ser muy erróneo. Nuevos estudios computacionales de reacciones de metátesis olefínica catalizadas por rutenio, han sido recientemente publicados para catalizadores tipo Grubbs de segunda generación $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, así como sus ciclos catalíticos involucrados. Se ha encontrado que de acuerdo con la coordinación experimental de PCy_3 , en el caso del catalizador tipo Grubbs, se encuentra más fuertemente unido al Ru. Sin embargo, la coordinación de la olefina (etileno) y la inserción del enlace Ru-carbeno en estos sistemas catalíticos con un solo ligante fosfina coordinado, ya han sido estudiados tanto por nuestro grupo de trabajo [78] como por otros investigadores [79].

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio computacional de la reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROPM) de *endo* y *exo* *N*-alquil norbornilén dicarboxiimida con catalizadores de alquilidenos de rutenio de última generación (Esquema 1).

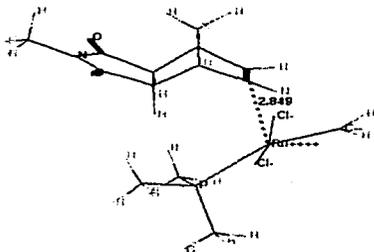
Mediante cálculos [78-79] y evidencias experimentales [80] antes reportados, se encontró que la sustitución puede proceder vía una etapa asociativa o disociativa. Entonces se postuló para los complejos de rutenio con fórmula general $\text{L}(\text{PR}_3)(\text{X})_2\text{Ru}=\text{CHR}'$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Cp}, \text{Ph}, \text{Bn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} =$ ligante de *N*-carbeno heterocíclico. NHC), en que la iniciación ocurre por sustitución disociativa de un ligante fosfina (PR_3) por el sustrato olefínico [80]. Con base a lo anterior, los esquemas de reacción fueron diseñados de acuerdo al mecanismo establecido en la sustitución inicial de un ligante de fosfina por el sustrato olefínico en la metátesis (ver Esquema 1).



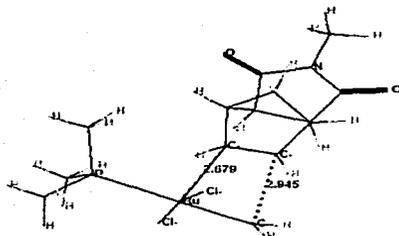
Esquema 1. Etapas de la ROMP de *endo* y *exo* *N*-metil norbornimide dicarboximida con catalizador 1 ($L = \text{PMe}_3$) y 2 ($L = \text{i}$)

Todos los cálculos fueron realizados mediante el programa de computo Jaguar Versión 4.1 Shrödinger, Inc., Portland, OR, 2000. La optimización de geometrías se hizo mediante los niveles de teoría B3LYP/LACVP** y DFT GGAI/LACVP*. La base LACVP usa la base estándar

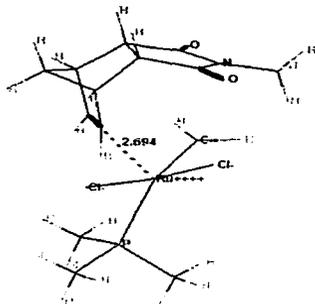
predeterminada 6-31G** para electrones de valencia y los electrones de la capa externa de los elementos pesados del tercer grupo en adelante, y el pseudo potencial LAC para capa de electrones interna. Las geometrías de los elementos del primer y segundo grupos se calculan con la base estándar determinada 6-31G**.



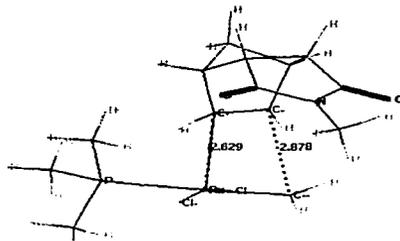
III



Tr-I

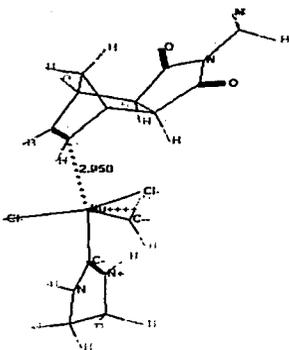


V

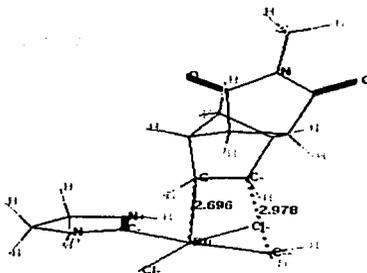


Tr-II

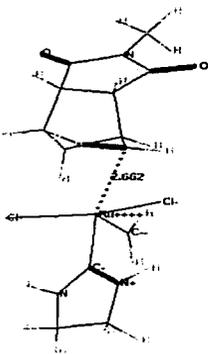
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



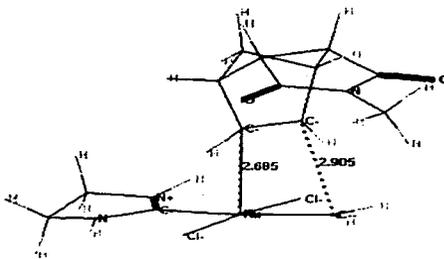
III-i



Tr-I-i



V-i



Tr-II-i

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Las moléculas fueron estructuradas lo mas simple posible para facilitar su pronta optimización. El catalizador se simplificó a su mínima expresión, coordinando fosfinas con metilos en lugar de los grupos voluminosos ciclohexilos, los fenilos que se encuentran unidos grupo ilideno fueron substituidos por hidrógenos y el grupo alquilideno fue simplificado a solamente CH_2 . El monómero también fue simplificado, se utilizó como grupo substituyente de la norbornilen dicarboximida el metilo.

Catalizador 1, L = PMe_3			Catalizador 2, L = ilideno		
Nivel de teoría: B3LYP / LACVP**.			Nivel de teoría: GGAI / LACVP*.		
molécula	E (hartree)	G (kcal/mol)	molécula	E (hartree)	G (kcal/mol)
I	-1975.919302	-30.2884	I-i	-1741.991152	-29.2862
II	-1514.774798	-27.6414	II-i	-1280.977785	-24.0406
PMe_3	-461.107481	-18.3924	PMe_3	-460.990665	-18.4514
<i>exo</i>	-592.708437	-22.7077	<i>exo</i>	-592.664324	-22.9523
III	-2107.539641	-72.1823	III-i	-1873.654404	-55.5872
Tr-I	-2107.536950	-70.1346	Tr-I-i	-1873.652430	-54.6012
IV	-2107.576429	-95.2978	IV-i	-1873.677063	-67.9388
V	-2107.567436	-76.3846	V-i	-1873.663542	-57.1295
<i>endo</i>	-592.707054	-22.9615	<i>endo</i>	-592.662862	-22.9615
Tr-II	-2107.562298	-72.1419	Tr-II-i	-1873.660124	-55.3281
VI	-2107.584768	-96.1344	VI-i	-1873.682447	-68.7411

Tabla 1. Energías de las moléculas estudiadas calculadas a 298.15 K.

Todas las estructuras fueron caracterizadas por cálculos de frecuencias para asegurarse de que los estados de transición (un modo imaginario o un mínimo) se encuentren bien localizados, y para poder calcular las energías libres (G).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Catalizador 1, L = PMe_3				Catalizador 2, L = ilideno			
Nivel de teoría: B3LYP / LACVP**.				Nivel de teoría: GGaII / LACVP*.			
Reacción	ΔE	ΔG	Ea	Reacción	ΔE	ΔG	Ea
I \rightarrow II + PMe_3	23.2	15.7	--	I-i \rightarrow II-i + PMe_3	14.2	13.2	--
II + <i>exo</i> \rightarrow III	-35.4	-21.8	--	II-i + <i>exo</i> \rightarrow III-i	-7.7	-8.6	--
III \rightarrow Tr-I	1.7	--	2.0	III-i \rightarrow Tr-I-i	1.2	--	1.0
Tr-I \rightarrow IV	-24.8	-25.1	--	Tr-I-i \rightarrow IV-i	-15.4	-13.3	--
III \rightarrow IV	-23.1	-23.1	--	III-i \rightarrow IV-i	-14.2	-12.3	--
II + <i>endo</i> \rightarrow V	-41.1	-25.8	--	II-i + <i>endo</i> \rightarrow V-i	-13.9	-10.1	--
V \rightarrow Tr-II	3.2	--	4.2	V-i \rightarrow Tr-II-i	2.1	--	1.8
Tr-II \rightarrow VI	-20.3	24.0	--	Tr-II-i \rightarrow VI-i	-14.0	-13.4	--
V \rightarrow VI	-10.9	19.7	--	V-i \rightarrow VI-i	-11.9	-11.6	--

Tabla 2. Energías de reacción y activación en kcal/mol calculadas a 298.15 K.

Los cálculos realizados para el catalizador 1 con el nivel de teoría B3LYP / LACVP** (ver Tabla 1) revelan una diferencia en energía (ΔG) para la complejación entre las olefinas de configuración *endo* y *exo* (complejos **III** y **V**) en los cuales, el complejo olefina-catalizador formado con el isómero *endo* es 4.2 Kcal/mol más estable que su homólogo *exo*. Lo mismo ocurre con el catalizador 2, con un nivel de teoría GGaII / LACVP* (complejos **III-i** y **V-i**), donde se encontró que para la estructura acomplejada de configuración *endo* la ΔG es 1.5 Kcal/mol mas estable que el complejo formado con el isómero *exo*.

En el caso de la simulación de la ROMP, la diferencia en energía (ΔG) entre *endo* y *exo* para ambos catalizadores (de **III** a **IV** y de **V** a **VI**, así como de **III-i** a **IV-i** y de **V-i** a **VI-i**) es 23.1 y 19.7 Kcal/mol, así como para el catalizador 2 es de 12.3 y 11.6 Kcal/mol respectivamente (ver Tabla 1), lo que significa que es mas favorecida para *exo*.

TESIS CON
FELLA DE ORIGEN

Lo anterior significa que al llevarse a cabo la ROMP del isómero *endo* con el catalizador resulta un complejo mas estable, con respecto a la configuración *exo*, lo que posiblemente provoque que no pueda continuar con el proceso de ROMP con la misma facilidad con que lo hace con el isómero *exo*.

La diferencia en energía, determinadas entre los complejos formados y los estados de transición resulto mucho menor cuando se acomplejo el isómero *exo* a ambos catalizadores. En el caso del catalizador 1 se obtuvo una diferencia en energía entre el complejo formado con *exo* y el estado de transición de 1.7 Kcal/mol y 3.2 Kcal/mol para el isómero *endo*. Y de acuerdo a las energías determinadas por el catalizador 2, se llegó a un caso semejante, 1.2 Kcal/mol con el isómero *exo* y una barrera energética para *endo* de 2.1 Kcal/mol (ver Tabla 2). Simultáneamente, se observa que la barrera energética para el catalizador 2 salió ligeramente menor a la obtenida por el catalizador 1. Lo que significa que el catalizador 2 es mas activo a la metátesis con apertura de anillo del compuesto (N-alkil norbornilen dicarboximida) en configuración *endo*, en comparación a la actividad presentada por el catalizador 1. Lo anteriormente señalado se puede apreciar mejor en las figuras 1 y 2.

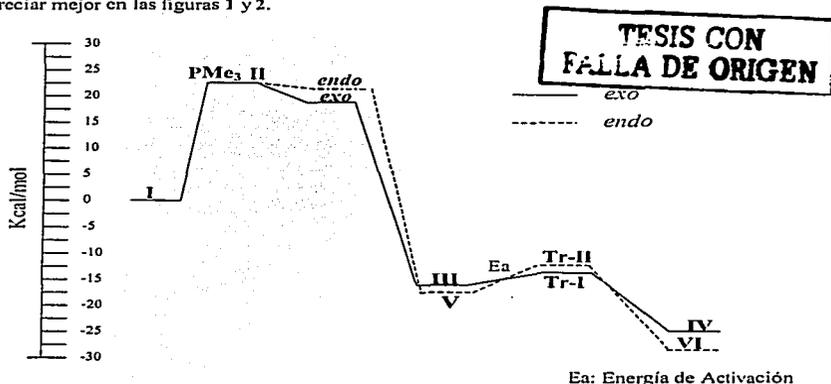


Figura 1. Coordenada de reacción de ROMP de *endo* y *exo* N-metil norbornilen dicarboximida con catalizador 1 (L = PMe_3).

Es notable la diferencia entre ambos catalizadores cuando se analizan sus vías o coordenadas de reacción por separado (Figuras 1 y 2). En las cuales se observa claramente que existe una energía de activación (E_a) entre el complejo formado por el catalizador y la olefina, dicha barrera energética es mayor cuando la olefina se encuentra en configuración *endo* al compararse con *exo*. Y si se examinan ambos catalizadores (ver Figuras 1 y 2) es notable apreciar que la energía de activación es mayor en el caso del catalizador 1.

Por lo tanto, se puede advertir que el catalizador, en el cual, un ligante fosfina fue substituido por un grupo ilideno (catalizador 2) del catalizador típico de Grubbs, no solo resulta ser mas activo para la olefina en configuración *exo*, sino que tambien, es mucho mas viable hacia la metátesis con apertura de anillo para la configuración *endo*, si es comparado con el catalizador 1.

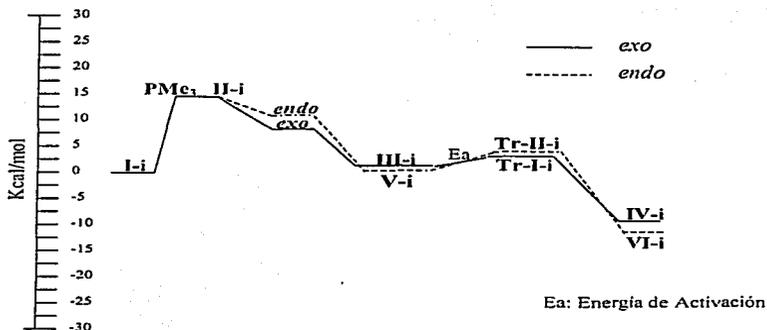


Figura 2. Coordenada de reacción de ROMP de *endo* y *exo* N-metil norbornileno dicarboximida con catalizador 2 ($L = I$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

Al concluir el presente trabajo se alcanzaron los siguientes resultados:

- 1°. Se consiguió sintetizar nuevos monómeros derivados de norbornilén dicarboximidás con distintos contenidos de sus respectivos isómeros *exo* y *endo*.
- 2°. Se obtuvieron polímeros a partir de estos monómeros con alto peso molecular, baja polidispersidad y elevada temperatura de transición vítrea; por medio de la polimerización por metátesis con apertura de anillo, empleando catalizadores de alquilidénos de rutenio de segunda generación. Estos polímeros muestran gran interés como membranas para separación de gases incluyendo diferentes tipos de hidrocarburos.
- 3°. Se advirtió de una clara tendencia en la polimerización de estos monómeros en los cuales, los contenidos de cada isómero fueron modificados. Encontrándose la dificultad de polimerizarlos cuando el contenido de isómero *endo* se encuentra en mayor proporción con respecto a su homólogo *exo*.
- 4°. Se observó que el catalizador tipo Grubbs en la polimerización de los monómeros con alto contenido de configuración *endo*, mostró menor capacidad que el catalizador cuyo ligante fosfina fue reemplazado por un ilideno (catalizador que utilizó primeramente Herrmann y colaboradores).
- 5°. El estudio teórico computacional de la ROMP de *endo* y *exo* *N*-alquil norbornilén dicarboxiimida con catalizadores de alquilidénos de rutenio tipo Grubbs y Herrmann, reveló que es más viable la polimerización de estos monómeros cuando se encuentran en su configuración extendida *exo*. También se encontró que el catalizador de tipo Herrmann presenta una menor energía de activación en la vía catalítica de esta reacción, por lo que es mucho más activo comparado con su homólogo de tipo Grubbs.
- 6°. Y finalmente, los resultados obtenidos tanto experimental como teóricamente corresponde adecuadamente, y no se contradicen en ninguna manera, por el contrario, se apoyan mutuamente para alcanzar entender el mecanismo de esta importante reacción y lograr la síntesis de nuevos polímeros utilizando catalizadores de alquilidénos de rutenio.

BIBLIOGRAFÍA

1. W.L. Truett, D.F. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J Am Chem Soc* 1960, 82, 2337
2. K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic: San Diego, 1997.
3. N. Calderon, *Acc Chem Res* 1972,5,127.
4. N. Calderon H. Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett* 1967,34,3327.
5. N. Calderon, *Chem Eng News* 1967, 45, 51.
6. W. J. Mijs *New Methods for Polymer Synthesis*; Plenum Press, New York, 1992
7. P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*; Oxford University Press: London, 1990.
8. D. J. Valenti, K. B. Wagener *Macromolecules* 1998, 31, 2764.
9. N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J Am Chem Soc* 1968, 0, 4133.
10. G. Dall'Asta, G. Motroni, *Eur Polym J* 1971, 7, 7007.
11. J. L. Hérisson, Y. Chauvin *Mackromol Chem* 1970, 141, 161-176.
12. U. Frenzel, O. Nuyken *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002 40, 2895-2916
13. F. D., Mango; Schachtschneider, J. H. *J Am Chem Soc* 1971, 93, 1123.
14. T. J. Katz, J. McGinnis, *J Am Chem Soc* 1976, 98, 2519.
15. R. H., Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J Am Chem Soc* 1976, 98, 3478.
16. D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 1996, 118, 784-790.
17. R. H., Grubbs *J Macromol Sci - Pure Appl Chem* 1994, A31, 1829-1833.
18. M. Schuster, S. Blochert *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36, 2036-2056.
19. B. M., Novak; R. H., Grubbs *J Am Chem Soc* 1988, 110, 960.
20. A. Fürstner *Angew Chem Int Ed Engl* 2000, 39, 3012-3043.
21. W.A. Herrmann *Angew Chem Int Ed Engl* 1978, 17, 800.
22. S. T. Nguyen, L. K. Jonson, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 1992, 114, 3974.
23. P. Schwab, R. H. Grubbs, j. W. Zeller *J Am Chem Soc* 1996, 118, 100.
24. W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner *Angew Chem Int Ed Engl* 1988, 100, 420.

25. W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber *Angew Chem Int Ed Engl* 1991, 103, 1704.
26. W. A. Herrmann, A. W. Stumpf, T. Proermeier, S. Bogdanovic, V. Dufaud, J. M. Basset *Angew Chem Int Ed Engl* 1996, 108, 2978.
27. S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Zeller *J Am Chem Soc* 1993, 115, 9858-9859.
28. M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, M. A. Canseco, T. Ogawa *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts 5th Pacific Polymer Conference* 1997, 451.
29. H. Katayama, F. Ozawa *Chem Lett* 1998, 67-68.
30. C. A. Pineda, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakayawa *Polymer J* 2002, 34, 49.
31. Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. V. Satoh *J Am Chem Soc* 1991, 113, 9604.
32. T. R. Belderrain, R. H. Grubbs *Organometallics* 1997, 16, 4001-4003.
33. J. Wolf, W. Stüter, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz *Angew Chem* 1998, 110, 1165-1167.
34. T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs *Organometallics* 1997, 16, 3867-3869.
35. L. Jafarpour, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan *Organometallics* 1999, 18, 5416-5419.
36. H. J. Schanz, L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* 1999, 18, 5187-5190.
37. M. Ulman, R. H. Grubbs *Organometallics* 1998, 17, 2484-2489.
38. M. E. Cucullu, S. P. Nolan, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs *Organometallics* 1998, 17, 5565-5568.
39. B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs *Organometallics* 1996, 15, 4317-4325.
40. T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs *J Org Chem* 1998, 63, 9904-9909.
41. E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 1997, 119, 3887-3897.
42. J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper *J Am Chem Soc* 1997, 119, 7157-7158.
43. J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda *J Am Chem Soc* 1999, 121, 791-799.
44. E. L. Dias, R. H. Grubbs *Organometallics* 1998, 17, 2758-2767.
45. M. S. Sanford, L. M. Henling, R. H. Grubbs *Organometallics* 1998, 17, 5384-5389.
46. S. Chang, L. Jones, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs *Organometallics* 1998, 17, 3460-3465.

47. M. Ulman, R. H. Grubbs *J Org Chem* 1999, 64, 7202-7207.
48. V. Amir-Ebrahimi, J. G. Hamilton, J. Nelson, J. J. Rooney, J. M. Thomson, A. J. Beaumont, A. D. Rooney, C. J. Harding *Chem Commun* 1999, 1621-1622.
49. J. A. Tallarico, L. M. Malnick, M. L. Snapper *J Org Chem* 1999, 64, 344-345.
50. F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 5689-5693.
51. W. A. Herrmann, C. Köcher *Angew Chem* 1997, 109, 2256-2282.
52. J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan *Organometallics* 1999, 18, 2370-2375.
53. T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew Chem* 1998, 110, 2631-2633.
54. J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson *J Am Chem Soc* 1999, 121, 2674-2678.
55. M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 2247-2250.
56. A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 2000, 122, 3783-3784.
57. L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 4787-4790.
58. J. Huang, H. J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan *Organometallics* 1999, 18, 5375-5380.
59. T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann *Angew Chem* 1999, 111, 2573-2576.
60. W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander *Angew Chem* 1996, 108, 1169-1170.
61. W. Buchwicz, J. C. Mol, M. Lutz, A. L. Spek *J Organomet Chem* 1999, 588, 205-210.
62. H. Katayama, F. Ozawa *Organometallics* 1998, 17, 5190-5196.
63. A. Fürstner, L. Ackermann *Chem Commun* 1999, 95-96.
64. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs *Tetrahedron Lett* 1999, 40, 2247.
65. C. B. Bielawski, R. H. Grubbs *Angew Chem Int Ed* 2000, 39, 2903.
66. A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs *Org Lett* 1999, 1, 1751.
67. M. S. Sanford, L. M. Henling, M. W. Day, R. H. Grubbs *Angew Chem Int Ed* 2000, 39, 3451.
68. M. S. Sandord, M. Ulman, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 2001, 123, 749-750.
69. R. R. Schrock *Pure Appl Chem* 1994, 66, 1447.
70. M. A. Tlenkopatchev, E. Miranda, M. A. Consecro, R. Gaviño, T. Ogawa, *Polym Bull* 1995, 34, 385.

71. M. A. Tlenkopatchev, E. Miranda, R. Gaviño, T. Ogawa, *Polym Bull* 1995, 35, 547
72. M. A. Tlenkopatchev, S. Fomine, L. Fomina, R. Gaviño, T. Ogawa, *Polymer J* 1997, 29, 622.
73. A. P. Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, T. Nakagawa, *Polymer J.* 2002, 34, 1.
74. V. G. Maya, A. P. Contreras, M-A. Canseco, M. A. Tlenkopatchev, *React. Funct. Polym.* 2001, 49, 145.
75. A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev *Macromol Chem Phys* 2002, 203, 1811-1818.
76. A. K. Reppe, W. Goddard *J Am Chem Soc* 1982. 104, 448.
77. M. A. Tlenkopatchev, S. Fomine *J Organomet chem* 2001, 630, 157-168.
78. S. Fomine, S. Martinez V., M. A. Tlenkopatchev *J Organometallics* 2003, 22, 1, 93-99.
79. L. Cavallo *J Am Chem Soc* 2002, 124, 8965-8973.
80. M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs *J Am Chem Soc* 2001, 123, 6543.