



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEGRADACIÓN CONTROLADA DE HULE NATURAL
VÍA REACCIÓN DE METÁTESIS POR CATALIZADORES
A BASE DE ALQUILIDENOS DE RUTENIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

MATERIALES - POLÍMEROS

P R E S E N T A :

SELENA GUTIÉRREZ FLORES

TUTOR

MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

2006





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

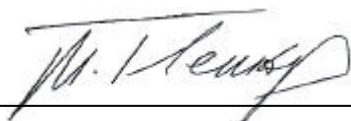
JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. CRUZ GÓMEZ MODESTO JAVIER
Secretario: M.C. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO
Vocal: DRA. FOMINA LIOUDMILA
1^{er}. Suplente: M. EN C. TÉLLEZ ORTIZ MINERVA
2^{do}. Suplente: DRA. GUADARRAMA ACOSTA PATRICIA

LABORATORIO DE PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES
UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV



FIRMA

Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en:

The Journal of Chemical Thermodynamics, **2006**, 38 (4), 383-387.

Selena Gutiérrez, Arturo Fulgencio and Mikhail A. Tlenkopatchev
“Density functional theory study of ring-chain equilibria for the cross-metathesis of cyclohexene and cis,cis-cycloocta-1,5-diene with functionalized olefins”

XIV International Materials Research Congress,
celebrado en Cancún, México, del 21 al 25 de agosto del 2005

“Degradation of natural rubber using transition metal catalysts”

XL Congreso Mexicano de Química y XXIV Congreso Nacional de Educación
Química; celebrados en Morelia Michoacán del 25 al 29 de septiembre del 2005;

“Depolimerización por metátesis vía intermolecular del hule natural en presencia
de olefinas funcionalizadas”.

XX Congreso Nacional de Termodinámica;
celebrado en Apizaco, Tlaxcala del 5 al 9 de septiembre de 2005;

“Apertura de anillo por metátesis cruzada del ciclohexeno con olefinas ?, ? -
funcionalizadas. Estudio termodinámico”.

Mi agradecimiento para:

Dr. Mikhail Moukhamed Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación.

Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, y Javier Pérez por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

A CONACYT por el apoyo otorgado mediante el proyecto NC -204.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM por las facilidades otorgadas.

A mis padres:
Alfonso y María Elena.

A mis hermanos:
Liliana, Alfonso Vladimir, Claudia, Víctor Hugo y Carina.

A:
Jorge A. Cruz Morales, Marco A. Almaraz Girón, Ariadna L. Pico Rojas, Sergio Martínez Vargas, Joel Vargas Ortega, Araceli Martínez Ponce, Arlette Santiago de la Cruz, Gabriela I. Hernández Pérez, Víctor Manuel Ortegón Gómez, Olivia Zamora Martínez, Claudia Guerrero Ortega, René O. Vargas Aguilar, Eric S. Cruz Guerrero, Víctor Alcántara Concepción, Jaquelina Camacho Casares, Óscar García González, Erica E. Núñez Jordán, **Kenia Díaz**, Joaquin Efrén Fuentes Zamora, Salvador Araujo, Araceli Ordoñez Medrano, Demian Medal Ordoñez

CONTENIDO

RESUMEN	7
ABREVIATURAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	12
CAPÍTULO 1 - Introducción y Objetivos	13
1.1 - INTRODUCCIÓN	13
1.2 - OBJETIVOS	16
CAPÍTULO 2 - Antecedentes	17
2.1 - HULE NATURAL	17
2.2 – POLIBUTADIENO	19
2.3 – LLANTAS	22
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	22
VULCANIZACIÓN	23
REUSO Y RECICLAJE DE LLANTAS USADAS	27
2.4 – REACCIONES DE METÁTESIS	35
2.5 – CATALIZADORES DE METÁTESIS	43
2.6 - TELEQUÉLICOS.	54
APLICACIONES	54
SÍNTESIS DE TELEQUÉLICOS.	55
ATC	59
SÍNTESIS DE HIDROXITELEQUÉLICOS	64
2.7 – MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DE HULES	73
CAPÍTULO 3 - Procedimiento Experimental	78
3.1 - REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN	78
DISOLVENTES	78
REACTIVOS	78
INSTRUMENTACIÓN	80
EQUIPO EMPLEADO	80
3.2 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL HULE NATURAL (Tabasco y Guatemala) Y DEL POLIBUTADIENO, CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.	81

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN	83
3.3 – CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.	84
CAPÍTULO 4 – Resultados y Discusión	86
4.1–CARACTERIACIÓN DEL PB Y DEL HULE NATURAL (Tabasco y Guatemala).	86
4.2 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL <i>cis</i> -PB CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.	92
4.3 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL HN CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.	112
CAPÍTULO 5 – Degradación de llantas	128
5.1 – PRUEBA DE DEGRADACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DE LLANTAS CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS.	128
5.2 - OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.	128
5.3 - DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL HULE DE LAS LLANTAS MEDIANTE LA REACCIÓN DE METÁTESIS CRUZADA.	130
CAPÍTULO 6 - Conclusiones	136
BIBLIOGRAFÍA	139

RESUMEN

En la presente investigación se realizó el estudio experimental de la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural, procedente de las plantaciones de Tabasco y Guatemala y del *cis*-1,4-polibutadieno, en presencia de olefinas α,β -funcionalizadas, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena, controlando el peso molecular y la estructura de los productos.

Primeramente, se trabajó con olefinas α -sustituidas, en relación con el doble enlace, como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno. Estas olefinas se emplearon en distintas relaciones molares con respecto al hule: 1:1, 2:1 y 10:1 y se obtuvieron oligómeros telequéricos con peso molecular controlado y grupos terminales bis-cloro alil y bis-acetoxi.

Posteriormente, se realizó la depolimerización de los hules empleando olefinas α -sustituidas como: maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo, en las siguientes relaciones molares con respecto al hule: 1:1, 4:1, 10:1 y 20:1 y; se obtuvieron como productos hidrocarburos con grupos terminales tipo éster. En este caso la depolimerización no se logró controlar por completo.

Para efectuar las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada se emplearon los catalizadores de Grubbs de la primera y segunda generación y se observó la dramática influencia de estos sobre los productos.

Finalmente, se hizo una prueba de degradación del hule de las llantas, el cual se obtuvo previamente del proceso criogénico de separación, empleando catalizadores basados en metales de transición y, se obtuvieron hidrocarburos de bajo peso molecular, solubles en diversos disolventes como cloroformo, THF, etc.

ABREVIATURAS

ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs
ΔH	Cambio de entalpia
ΔS	Cambio de entropía
ADMET	Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos (del inglés acyclic diene metathesis polymerization)
ATC	Agente de transferencia de cadena
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
CM	Metátesis cruzada de olefinas lineales (del inglés cross metathesis)
COD	Ciclooctadieno
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
EtCl ₂	Dicloro etano
Fn	Número promedio de grupos funcionales por cadena de polímero
GPC	Cromatografía de permeación en gel (del inglés gel permeation chromatography)
HN	Hule natural
HTPBD	Polibutadienos hidroxí telequéricos
IR	Infrarrojo
K	Constante de equilibrio
mg	Miligramos
MHz	MegaHertz
μl	Microlitros
NO _x	Óxidos de nitrógeno
ol	Olefina
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PB	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno
PCBs	Bifenilos policlorados
PDI	Índice de polidispersidad (del inglés polydispersity index)
phr	Partes de aditivo por cada 100 partes de hule
PPM	Partes por millón
PS	Poliestireno
PU	Poliuretanos
(PBD)s	Polibutadienos
RCM	Ciclización de olefinas lineales (del inglés ring-closing metathesis)
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROM	Metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas (del inglés ring opening metathesis)
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas (del inglés ring opening metathesis polymerization)
RPM	Revoluciones por minuto
SBR	Hule estireno – butadieno (del inglés styrene butadiene rubber)
TBS	ter-butildimetilsilano
T _g	Temperatura de transición vítrea (del inglés transition glass)
THF	Tetrahidrofurano

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Recolección del HN del árbol del Hevea Brasiliensis.	17
Figura 2 - Estructura del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.	18
Figura 3 - Estructura del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	19
Figura 4 - Mecanismo de vulcanización con azufre.	25
Figura 5 - Tipos de enlaces químicos en la vulcanización.	25
Figura 6 - Reacción de metátesis.	35
Figura 7 - Reacciones de metátesis.	37
Figura 8 - Depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-PB vía intermolecular.	39
Figura 9 - Depolimerización por metátesis cruzada de oligómeros cíclicos y lineales en presencia de un ATC.	39
Figura 10 - Depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular del HN.	41
Figura 11 - Depolimerización por metátesis cruzada de oligómeros cíclicos y lineales del HN en presencia de un ATC.	42
Figura 12 - Catalizadores metal alquilideno de un solo componente, bien definidos.	45
Figura 13 - Síntesis de catalizadores metal alquilideno basados en Ru empleando difenil ciclopropeno.	47
Figura 14 - Síntesis de catalizadores alquilideno de Ru mediante diazocompuestos.	48
Figura 15 - Sustitución de ligantes en catalizador.	48
Figura 16 - Mecanismo de reacción vía metátesis.	49
Figura 17 - Catalizador de Herrmann y colaboradores.	50
Figura 18 - Catalizadores de segunda generación.	50
Figura 19 - Síntesis de complejos vinilideno de rutenio a partir de acetilenos terminales.	52
Figura 20 - Obtención de complejos vinilidenos de rutenio a partir de cloruros de propargilo.	52
Figura 21 - Mecanismo de reacción propuesto para los catalizadores 5a y 7	53
Figura 22 - Síntesis de oligómeros por radicales libres.	56
Figura 23 - Obtención de oligómeros telequéricos por reacciones de metátesis.	58
Figura 24 - Olefinas utilizadas como ATC en las reacciones de metátesis.	59
Figura 25 - Formación de la olefina lineal simétrica a partir del monoeno.	60
Figura 26 - ATC con grupos funcionales protegidos para obtener oligómeros telequéricos con grupos terminales amino.	61
Figura 27 - ATC con grupos funcionales protegidos empleada para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos terminales carboxi.	62
Figura 28 - ATC con grupos funcionales protegidos útil para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales hidroxilo.	63
Figura 29 - ATC con grupos funcionales protegidos útil para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales hidroxilo.	63
Figura 30 - Reacción de metátesis cruzada a partir de monoenos con grupos terminales hidroxilo con catalizadores de rutenio.	64
Figura 31 - Depolimerización de 1,4-PB con η^2 -alil silanos (depolimerización por ADMET con catalizadores bien definidos de Schrock.	66

Figura 32 - Depolimerización por ADMET para la obtención de oligómeros telequéricos ? ,?-diéster y ? ,? - (ter-butildimetilsilano) (TBS).	67
Figura 33 - Metátesis cruzada del monoeno para la obtención del ATC.	67
Figura 34 - Metátesis cruzada del monoeno para la obtención del ATC.	68
Figura 35 - Telequéricos vía ROMP a partir del COD.	69
Figura 36 - Obtención de oligómeros telequéricos vía ROMP.....	70
Figura 37 – Preparación de telequéricos vía ROPM a partir del COD.	71
Figura 38 - Degradación por oxidación del HN empleando ácido peryódico.	73
Figura 39 - Formación de epóxidos.	74
Figura 40 - Ácido <i>m</i> -cloroperoxibenzoico.....	75
Figura 41 – Primer paso en la degradación del HN por oxidación.	76
Figura 42 – Segundo paso en la degradación del HN por oxidación.	76
Figura 43 - Curva de calibración utilizada para el análisis para cromatografía de permeación en gel.	85
Figura 44 - Espectro de RMN ¹ H del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	87
Figura 45 - Espectro de RMN ¹³ C del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	88
Figura 46 - Espectro de RMN ¹ H del HN de Tabasco.....	88
Figura 47 - Espectro de RMN ¹³ C del HN de Tabasco.	89
Figura 48 - Espectro de RMN ¹ H del HN de Guatemala.....	89
Figura 49 - Espectro de RMN ¹³ C del HN de Guatemala.	90
Figura 50 - Estructura del catalizador de Grubbs de la primera generación: Dicloruro de rutenio (IV) bencilideno bis(triciclohexilfosfina).....	91
Figura 51 - Estructura del catalizador de Grubbs de la Segunda Generación: Cloruro de rutenio (IV) [bencilideno] triciclohexil fosfina [1,3 – bis (2,4,6 – trimetil fenil) – 4,5 – dihidroimidazol – 2 – ilideno].	91
Figura 52 - Reacción de depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	92
Figura 53 - Espectro de masas de los productos de la reacción 5 (Tabla 5).....	94
Figura 54 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-PB con <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno (Reacción 5 , Tabla 5).	96
Figura 55 - Productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno y: (a)- catalizador de Grubbs de la primera generación (reacción 1 , Tabla 5) y (b)- catalizador de Grubbs de la segunda generación (reacción 7 , Tabla 5).	98
Figura 56 - Cromatograma de los productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con <i>cis</i> - 1,4-diacetoxi-2-buteno (reacción 6 , Tabla 5).	99
Figura 57 - Productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con: (a) – <i>cis</i> -1,2-dicloro etileno (reacción 11 , Tabla 5) y (b) - <i>cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno (reacción 9 , Tabla 5).....	102
Figura 58 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo con relación pol/ol = 1:1 (reacción 2 , Tabla 6).....	106
Figura 59 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción 3 , Tabla 6).	106
Figura 60 - Productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción 3 , Tabla 6).	107
Figura 61 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo con relación pol/ol = 4:1 (reacción 4 , Tabla 6).	108

Figura 62 - Productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción 7 , Tabla 6).	109
Figura 63 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del <i>cis</i> -1,4-PB con maleato de dimetilo con relación pol/ol = 10:1 (reacción 7 , Tabla 6).	109
Figura 64 – Coordinación del centro activo del catalizador con el grupo carbonilo (a) y con el doble enlace olefínico (b).	111
Figura 65 - Reacción de depolimerización por metátesis cruzada del HN.....	112
Figura 66 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno (reacción 3 , Tabla 7).	114
Figura 67 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno (reacción 3 , Tabla 7).	115
Figura 68 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con <i>cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno (reacción 5 , Tabla 7).	116
Figura 69 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con maleato de dimetilo (reacción 2 , Tabla 8).	118
Figura 70 - Espectros de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del HN con fumarato de dimetilo como ATC con una relación molar polímero/olefina = 20:1, a distintos tiempos de reacción (a).- 96 horas (b).- 120 horas, (c).- 140 horas y (d).- 192 horas (Tabla 8).	120
Figura 71 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del HN de Guatemala con <i>trans</i> -1,4-dicloro-2-buteno (reacción 3 , Tabla 9).	123
Figura 72 - (a) Hule natural de Guatemala (Mn = 1,787,572; Mw = 2,717,657; Mw/Mn= 1.5); (b) Oligómeros telequéricos obtenidos en la reacción 1 (Mn = 4596; Mw = 35,310; Mw/Mn = 7.68).	124
Figura 73 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN empleando como ATC 1-octeno (olefina lineal no simétrica).	125
Figura 74 - Espectro de RMN ¹ H de los productos de depolimerización del HN de Guatemala con 1-octeno como ATC (reacción 4 , Tabla 9).	126
Figura 75 - Mecanismo propuesto para la depolimerización por metátesis cruzada.	127
Figura 76 - Espectro de IR del hule de las llantas (obtenido después del proceso de separación criogénica).	130
Figura 77 - Degradación del hule de llantas empleando olefinas simétricas (ATC).	132
Figura 78 - Espectro ¹ H RMN de los productos de degradación del hule de las llantas con maleato de dimetilo como ATC (reacción 1 , Tabla 10).	133
Figura 79 - Espectro de IR para los productos de la degradación del hule de llanta con <i>t</i> -1,4-dicloro-2-buteno como ATC (reacción 4 , tabla 10).	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Energías de enlace.....	26
Tabla 2 - Olefinas empleadas en las reacciones de metátesis cruzada.	65
Tabla 3 - Oligómeros telequéricos con γ,δ -alil silanos.	66
Tabla 4 - Pesos moleculares de los hules obtenidos mediante GPC.....	90
Tabla 5 - Reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-PB con diversas olefinas γ,δ -funcionalizadas.	93
Tabla 6 - Depolimerización por metátesis cruzada del <i>cis</i> -PB con olefinas γ -sustituidas.	104
TABLA 7 - Depolimerización del HN de Tabasco empleando olefinas γ -sustituidas como ATC.	113
Tabla 8 - Depolimerización del HN con olefinas γ -sustituidas.	117
TABLA 9 - Depolimerización por metátesis cruzada del HN de Guatemala empleando <i>trans</i> -1,4-dicloro-2-buteno y 1-octeno como ATC.....	122
Tabla 10 - Reacciones de degradación del hule de las llantas.	131

CAPÍTULO 1 - Introducción y Objetivos

1.1 - INTRODUCCIÓN

Teniendo en consideración lo imprescindible que resulta para el hombre la conservación de los recursos naturales y el medio ambiente y, con la finalidad de encontrar una alternativa que permita depolimerizar y sentar las bases para encontrar una ruta para reciclar de manera eficaz los diversos hules: natural, polibutadieno y hules reticulados; se desarrolló la presente investigación basada en la depolimerización vía metátesis.

El hule natural se extrae de los árboles en forma de látex y se emplea en la elaboración de diversos artículos (guantes, juguetes, equipo deportivo, zapatos, cables, etc.) los cuales una vez usados son desechados y no experimentan ningún tratamiento posterior, por lo que es necesario encontrar una ruta para reciclarlos.

Con este propósito existen algunos métodos que permiten la degradación del hule natural por ejemplo: la ozonólisis, métodos fotoquímicos y por oxidación. La degradación del hule natural por oxidación consiste en la ruptura de los dobles enlaces, mediante la adición de ácido periódico, para formar oligómeros con grupos funcionales terminales aldehídos y/o cetonas. Por oxidación se logra una clara disminución en el peso molecular y se llega a la obtención de oligómeros funcionalizados, pero se presentan algunos inconvenientes, por este método no se tiene control sobre los grupos terminales, las longitudes de cadena de los oligómeros y por ende de su peso molecular.

Otra forma para lograr la depolimerización del hule natural es vía metátesis, hasta hoy existen pocos trabajos de investigación relacionados con este método, esto se debe a que el hule natural contiene en su estructura grupos funcionales como aldehídos, epóxidos, amidas, etc., los cuales pueden desactivar el catalizador y dificultar su depolimerización. Sin embargo, debido al descubrimiento de los nuevos catalizadores alquilidenos de rutenio tipo Grubbs (los cuales no son

tan sensibles a los grupos funcionales), la depolimerización vía metátesis se convierte en una ruta viable de depolimerización brindando la posibilidad de tener un control exacto sobre el peso molecular y los grupos funcionales terminales de oligómeros (oligómeros telequéricos); en contraste con la degradación por oxidación.

A diferencia del hule natural, el polibutadieno se obtiene mediante la polimerización de hidrocarburos provenientes del petróleo, recurso natural no renovable. El polibutadieno se emplea en la elaboración de diversos artículos que al ser desechados, es necesario reciclar; además, se emplea en la síntesis del copolímero estireno-butadieno, componente clave en la elaboración de las llantas.

Las llantas de desecho representan un serio problema de contaminación ambiental, por que su proceso de descomposición en la naturaleza es muy lento, además las llantas de desecho se acumulan en tiraderos al aire libre, lo que ocasiona severos problemas, por ejemplo: el riesgo de incendio, estos son difíciles de controlar y ocasionan la emisión de diversos gases (gases de invernadero) y sustancias tóxicas para el ser humano y dañinas para la capa de ozono. Además las llantas de desecho al descomponerse, ocasionan la contaminación de las aguas del manto freático debido a la permeación de lixiviados al subsuelo y finalmente; por su forma sirven como un excelente depósito que permite la proliferación de fauna nociva como mosquitos; los cuales son transmisores de enfermedades mortales para el hombre y generan un serio problema de salud pública.

Para tratar de resolver el problema de la acumulación de llantas de desecho, se han implementado diversos métodos que abarcan desde la trituración mecánica o criogénica, hasta la incineración para recuperación de energía y la pirólisis (degradación del hule empleando condiciones muy severas: 200 °C a 300 °C y presión de vacío); sin embargo, ninguno de estos métodos ha brindado una solución real al problema.

Como una alternativa, se propone realizar la degradación de las llantas de desecho vía metátesis, esta ruta abre nuevas posibilidades en el campo del reciclaje debido a que brinda la posibilidad de obtener como productos, hidrocarburos bien definidos por su peso molecular y estructura, que pueden servir como materia prima para la elaboración de plastificantes, adhesivos, pinturas de fondo, aditivos para el crudo pesado, etc.

La depolimerización de los hules se realizará vía metátesis debido a que esta reacción permite mantener los dobles enlaces en los productos; además, en las reacciones se emplearán como catalizadores: Complejos de metales de transición muy estables, reactivos y con una amplia tolerancia a los diversos grupos funcionales. Esta última característica de los complejos de metales de transición es muy deseable en la depolimerización, por que la reacción se efectúa en presencia de olefinas lineales simétricas funcionalizadas, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena permitiendo el control del peso molecular de los oligómeros, al incorporarse como grupos funcionales terminales en ambos extremos. Esta ruta de depolimerización conduce a la obtención de productos bien definidos por su estructura, grupos funcionales y peso molecular, es decir, oligómeros telequéricos.

Los oligómeros telequéricos con distintos grupos funcionales (grupos éster, bis cloro alil y bis acetoxi), obtenidos de la depolimerización por metátesis de los hules; se pueden aplicar en la síntesis de copolímeros de bloque, polímeros estrella y polímeros reticulados; así mismo, pueden ser empleados como agentes entrecruzantes para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de otros materiales y; como una ventaja adicional, los grupos bis- cloro y bis- acetoxi, se pueden intercambiar fácilmente a grupos bis- hidroxil; estos telequéricos, son importantes en la industria del poliuretano.

Con base en lo anterior se establecieron los siguientes objetivos, para la presente investigación:

1.2 - OBJETIVOS

Objetivo General:

- ?? Realizar la degradación controlada vía metátesis del hule natural y del *cis*-polibutadieno en presencia de olefinas funcionalizadas como agentes de transferencia de cadena y sintetizar hidrocarburos bien definidos por su peso molecular y grupos funcionales terminales (telequéricos), usando catalizadores de alquilidenos de rutenio.

Objetivos particulares:

- ?? Degradar los hules en presencia de olefinas ? - sustituidas como agentes de transferencia de cadena, para obtener hidrocarburos bien definidos con grupos terminales *bis*-cloro alil y grupos *bis*- acetoxi, los cuales se pueden convertir fácilmente en grupos –OH.
- ?? Degradar los hules en presencia de olefinas ? - sustituidas como agentes de transferencia de cadena como: maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo; para obtener hidrocarburos controlados por su peso molecular y con grupos terminales ésteres.
- ?? Estudiar la influencia de diversos agentes de transferencia de cadena (olefinas), con grupos funcionales en posición ? y ? con respecto a los dobles enlaces, en la degradación controlada de hules.
- ?? Estudiar la eficacia de los catalizadores alquilidenos de rutenio en la degradación controlada de hules, en condiciones de alta concentración de dobles enlaces o en masa, sin disolvente.
- ?? Estudiar de forma preliminar de la degradación del hule de llantas de desecho procedentes de los vehículos, usando nuevos catalizadores basados en metales de transición.

CAPÍTULO 2 - Antecedentes

2.1 - HULE NATURAL

El hule natural, que es uno de los polímeros naturales biológicamente inactivos más importantes, fue utilizado por la civilización Maya de América central y del sur antes del siglo veinte. Además de utilizar el látex, del árbol de hule para la impermeabilización de tejidos, también practicaban un juego llamado tlachtli, en el que usaban pelotas de goma grandes. El hule natural se conoce también como caucho, nombre que deriva de la palabra maya "caoutchouc" o "árbol lloroso". ^[1] El hule natural, posteriormente fue llevado a Europa por Colón y su utilización fue muy limitada hasta el siglo XIX, solo se utilizaba para la elaboración de gomas de borrar.

Mientras que en la actualidad menos del 1% del hule natural se saca de los árboles de hule salvajes, antes del siglo XX la mayor parte de este elastómero se producía en América del Sur y Central.

El látex que es una suspensión acuosa de *cis*-1,4-poliisopreno del 30 –35%, se encuentra en los capilares microscópicos entre la corteza y la capa de cámbium de la planta de la Hevea. El látex se obtiene recogiendo el líquido que sale de la planta de la Hevea al sangrarla (Figura 1).



Figura 1 - Recolección del HN del árbol del Hevea Brasiliensis.

El hule natural virgen suministrado por las plantaciones contiene siempre además del látex, una cierta cantidad de impurezas las cuales también precipitan durante la coagulación, en el proceso de obtención. [2]

El hule natural esta compuesto en un 99.99% de *cis*-1,4- poliisopreno lineal (Figura 2) y tiene un peso molecular promedio en número entre $1 \cdot 10^5$ a $1 \cdot 10^6$, con índice de polidispersidad entre 2.8 y 3.4.

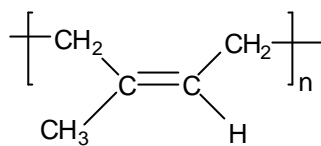


Figura 2 - Estructura del *cis*-1,4-poliisopreno.

Las propiedades físicas y químicas del hule natural lo hacen un material muy versátil. El HN virgen es soluble en disolventes orgánicos como benceno, tolueno, gasolina, aceites vegetales, aceites minerales, tetracloruro de carbono, etc., para formar una solución muy viscosa. En este proceso se vencen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas. [3]

La producción mundial sobrepasa los seis millones de toneladas al año, [4] de las cuales el 75% se destina a la industria automotriz, para la fabricación de llantas, limpia parabrisas, filtros, etc. El 15% se destina a diversas industrias para la fabricación de mangueras, cables, juguetes, flotadores, elásticos de diversos artículos como pañales, calcetines, etc.; en equipo deportivo como aletas, visores, etc.; y el 10% restante se utiliza en la industria del calzado en la fabricación de suelas y zapatos impermeables. [5]

2.2 – POLIBUTADIENO

El polibutadieno es un polímero dieno, es decir, un polímero hecho a partir de un monómero que contiene dos enlaces dobles carbono-carbono, específicamente el 1,3-butadieno. [5]

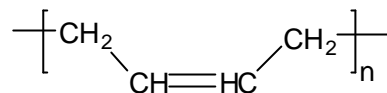


Figura 3 - Estructura del *cis*-1,4-polibutadieno.

El *cis*-1,4-polibutadieno, mostrado en la Figura 3, tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de -100°C y una temperatura de fusión (Tm) de -13°C. [2]

El polibutadieno y el poliisopreno son elastómeros, es decir, que pueden ser estirados hasta muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente. Para mejorar las propiedades físicas y químicas de los elastómeros se pueden entrecruzar mediante un proceso de vulcanización, el cual consiste en la formación enlaces covalentes entre los dobles enlaces de las diferentes cadenas poliméricas; por la adición de un agente entrecruzante como lo es el azufre (S₈); uniendo así todas las cadenas en una única molécula reticulada. Cuando las cadenas poliméricas se encuentran unidas de esta forma, resulta aún más difícil estirarlas. Los hules reticulados son difíciles de reciclar por que son insolubles. Al agregarles un disolvente, se hinchan debido a que los enlaces químicos cruzados inhiben la solubilidad como una consecuencia de haber aumentado la resistencia.

El polibutadieno se produce de manera industrial por algún método de polimerización como: polimerización aniónica, polimerización por radicales libres y polimerización mediante catalizadores de Ziegler-Natta. La polimerización del 1,3-butadieno, por cualquiera de los métodos mencionados con anterioridad, produce una mezcla de polímeros formada por el *cis*-1,4-polibutadieno, el *trans*-1,4-polibutadieno y el 1,2-polibutadieno; sin embargo, la proporción de cada uno de

ellos puede ser modificada variando algunas condiciones. Por ejemplo, en el caso de la polimerización por radicales libres a menor temperatura de reacción, el *trans*-1,4-polibutadieno es favorecido (77% a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Si la temperatura aumenta, la cantidad de *cis*-1,4-PB también aumenta (43% a $233\text{ }^{\circ}\text{C}$). La cantidad de 1,2-polibutadieno, se mantiene prácticamente constante independientemente de la temperatura (20% aprox.).^[1]

En el caso de una polimerización aniónica (usando metil litio como iniciador), el disolvente que se emplea es el que influye sobre el tipo de productos que se obtienen. Si se adiciona tetrahidrofurano o hexano se produce básicamente *trans*-1,4-PB. Si se adiciona tolueno se produce *cis*-1,4-PB.

Si la polimerización se realiza mediante catalizadores de Ziegler-Natta, los metales de transición de estos catalizadores son los que influyen sobre los productos. Utilizando $[\text{Ti}]_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, se obtiene mayor cantidad de *cis*-1,4-PB (95%) y si se usa $\text{V}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ se obtiene mayor cantidad de *trans*-1,4-PB (95%). La cantidad de 1,2-PB que se obtiene en cualquier caso es independiente del tipo de catalizador e inferior al 5%.

De los tres polímeros, el *cis*-1,4-polibutadieno y el *trans*-1,4-polibutadieno se producen industrialmente. El 1,2-polibutadieno es muy inestable por el grupo vinilo pendiente, el cual reacciona fácilmente con el oxígeno.

El polibutadieno es un hule muy utilizado para preparar mezclas con otros hules, para la industria llantera, donde su alta resistencia a la abrasión y baja generación de calor lo hacen muy atractivo. Los usos principales suceden en mezclas PB/SBR y PB/HN para llantas de automóvil y de camión, respectivamente. Además, el PB se utiliza en la producción de poliestireno de alto impacto,^[7] así como; en la fabricación de correas, mangueras, juntas y otras piezas de automóvil.^[5]

En términos de toneladas producidas, el hule butadieno ocupa el tercer lugar en el mundo, luego del hule natural y del SBR. Alrededor del 75% del PB producido se utiliza en la manufactura de llantas y la mayor parte del 25% se utiliza en la manufactura del poliestireno de alto impacto.^[7]

2.3 – LLANTAS

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

La composición química de las llantas varía según su uso, pero en general se puede decir que una llanta está constituida por: ^[8]

- 60 – 70% de hule vulcanizado (copolímero estireno-butadieno)
- 20 – 30% de negro de humo.
- 5 – 10% de nylon
- 2 – 3% de acero.

En algunos casos las llantas también pueden contener hule natural o *cis*-1,4-poliisopreno sintético.

Como se ha mencionado anteriormente, la vulcanización modifica las propiedades de los hules brindándoles nuevas propiedades. Así, el módulo, la dureza, la elasticidad y la resistencia al hinchamiento con disolventes se modifican considerablemente con la vulcanización. Sin embargo, la permeabilidad a los gases, la temperatura de transición vítrea y la resistencia eléctrica se modifican ligeramente con el grado de vulcanización. A continuación se describe como varían algunas de estas propiedades:

Como muchos otros polímeros, el hule sin vulcanizar se hincha primero y se disuelve después cuando se coloca en ciertos disolventes. Esta disolución sucede cuando el poder de solvatación del disolvente se impone sobre la fuerza de cohesión que existe entre las moléculas del hule. Esta cohesión, sin embargo, aumenta continuamente al aumentar el grado de vulcanización. Por lo tanto un hule vulcanizado sólo se hincha, no se disuelve, esto último disminuye progresivamente al aumentar el grado de vulcanización. Esta propiedad es importante por que si se desea realizar la degradación de hules vulcanizados,

particularmente llantas, mediante reacciones químicas estas se tienen que realizar en masa (sin disolvente).

La permeabilidad a los gases disminuye de manera significativa al aumentar el grado de vulcanización. La temperatura de transición vítrea (T_g) aumenta ligeramente al aumentar la vulcanización.

En el caso de los hules, se ha llamado módulo, al esfuerzo necesario para alcanzar una deformación dada. Por ejemplo el módulo o esfuerzo necesario para alcanzar una elongación del 300%, es inversamente proporcional al peso molecular entre puntos de cruzamiento. Es decir, entre más cerrada sea la red molecular que se forme durante el proceso de vulcanización, mayor será la fuerza y por tanto el módulo necesario para alcanzar una deformación dada. Esta fuerza es prácticamente independiente de la constitución química de la macromolécula y de la naturaleza de los entrecruzamientos.

La elongación disminuye continuamente al aumentar el grado de vulcanización, hasta casi llegar a cero en compuestos altamente rígidos con muy alto grado de vulcanización, como la ebonita.

VULCANIZACIÓN

Desde el punto de vista comercial, el entrecruzamiento es la más importante reacción de los polímeros vinílicos y es fundamental en la industria del hule. El entrecruzamiento se puede realizar por los siguientes métodos:^[1]

- a) Vulcanización (reticulación), usando óxidos metálicos, peróxidos, azufre y compuestos que contienen azufre.
- b) Reacciones por radicales libres causadas por radiación.
- c) Fotólisis que involucra grupos funcionales fotosensibles.
- d) Reacciones químicas que involucran grupos funcionales lábiles.
- e) Interacciones Colúmbicas de especies iónicas.

De los métodos mencionados anteriormente, sólo se describirá en qué consiste la vulcanización; por que éste es el método que se utiliza para efectuar el entrecruzamiento del hule natural, del polibutadieno y particularmente del copolímero estireno-butadieno, empleado en la fabricación de llantas.

La vulcanización se lleva acabo mediante diversos agentes vulcanizantes como: *i.-* Azufre, *ii.-* compuestos que contienen azufre, *iii.-* peróxidos y *iv.-* algunos óxidos metálicos. Los procedimientos se describen a continuación:^[7]

i.- El uso de azufre es el método más viejo que se conoce para efectuar la vulcanización y fue descubierto en 1839 por Charles Goodyer. El azufre utilizado para la vulcanización debe tener cuando menos pureza del 99.5% para obtener una vulcanización uniforme y buenas propiedades mecánicas. La solubilidad del azufre varía de polímero a polímero. El azufre por ejemplo es bastante soluble en hule natural y en hule estireno-butadieno, pero lo es menos en hule butadieno. La cantidad de azufre que excede la proporción soluble tiende a cristalizar y migrar hacia la superficie en forma de polvo amarillo claro una vez que el producto de hule se ha enfriado.

El mecanismo involucrado en la vulcanización parece ser de naturaleza iónica, formando un ión intermedio sulfonio por adición a un doble enlace, de forma que este ión toma un ión hidruro o cede un protón, formando cationes nuevos para la propagación en cadena;^[9] este esquema se muestra en la Figura 4.

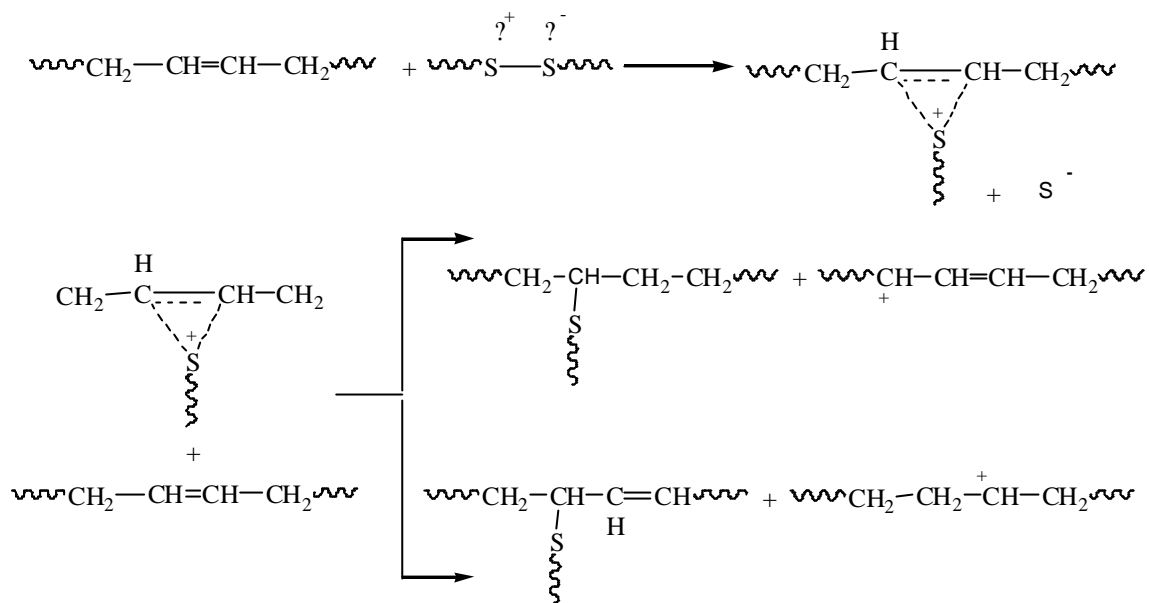
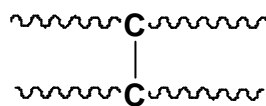


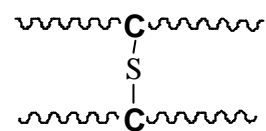
Figura 4 - Mecanismo de vulcanización con azufre.

Durante la vulcanización se pueden formar tres tipos de enlaces, estos se muestran en la Figura 5.

Enlaces carbono - carbono
C-C



Enlaces carbono - azufre- carbono
C-S-C



Enlaces carbono - azufre-...-azufre-carbono
C-S_x-C

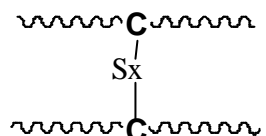


Figura 5 - Tipos de enlaces químicos en la vulcanización.

Entre más largo sea un enlace químico que une las moléculas de hule, habrá mayor movilidad entre las diferentes cadenas moleculares, y el vulcanizado será más flexible. Así un vulcanizado con enlaces C-C, será menos flexible que un vulcanizado con enlaces químicos C-S_x-C. [10]

Otra diferencia de las propiedades se origina de las diferentes energías de enlace (Tabla 1). Este hecho es particularmente importante en lo que se refiere a la resistencia al envejecimiento, principalmente envejecimiento térmico. Así un vulcanizado con enlaces químicos C-C (de alta energía de enlace) presenta mayor resistencia al envejecimiento que un vulcanizado con C-S_x-C (de baja energía de enlace).^[7]

Tabla 1 - Energías de enlace

Tipo de enlace	Energía de enlace (kcal/mol)
C -S _x - C	64
C -S -C	68
C - C	84

Por lo general, la cantidad de azufre utilizada en la vulcanización de hule varía desde 1.5 a 3.5 phr (donde phr significa partes de aditivo por cada 100 partes de hule). Cabe mencionar que el azufre, así como los compuestos que contienen azufre, se utilizan solamente en la vulcanización de hules insaturados.

ii.- Los compuestos que contienen azufre son compuestos orgánicos que liberan azufre cuando alcanzan las temperaturas de vulcanización. Este azufre se consume entonces en la formación de entrecruzamientos. Una ventaja de estos compuestos de azufre, que son más caros que el azufre elemental, es que reducen la migración de azufre. Por lo general, la cantidad utilizada de compuestos de azufre empleada varía desde 2.0 phr hasta 5.0 phr.

iii.- Los peróxidos pueden dividirse en orgánicos e inorgánicos. Se puede considerar que los primeros son de mayor importancia en cuanto a vulcanización de hules se refiere. Los peróxidos orgánicos se pueden dividir en:

- a) Peróxidos con grupos carboxílicos (-COOH), tanto alifáticos (peróxido de diacetilo) como aromáticos (peróxido de dibenzoilo). Estos peróxidos tienen baja sensibilidad hacia los ácidos, bajas temperaturas de descomposición,

alta sensibilidad hacia el oxígeno y no hay vulcanización en presencia de negro de humo.

- b) Peróxidos sin grupos carboxílicos (-COOH), tanto alifáticos (peróxido de diterbutilo) como aromáticos. Estos peróxidos tienen alta sensibilidad hacia los ácidos, mayores temperaturas de descomposición, menor sensibilidad hacia el oxígeno.

Casi todos los peróxidos utilizados en la vulcanización de hules se derivan de estos cuatro tipos básicos. La descomposición de un peróxido orgánico puede ser inducida por el calor, la luz UV y otras radiaciones del espectro electromagnético, así como reacción con otras sustancias. Por lo general, la cantidad de peróxido utilizado para obtener un producto de hule varía desde 2.0 phr hasta 7.0 phr.

iv.- Los óxidos metálicos más utilizados en la vulcanización son el óxido de zinc (Zn_2O), el óxido de plomo (PbO_2) y el óxido de magnesio (MgO). Estos óxidos se utilizan principalmente en la vulcanización de policloropreno y polietileno clorosulfonado. El hule natural y el hule estireno-butadieno no se vulcanizan con estos óxidos. La cantidad de óxido metálico utilizado para obtener un producto vulcanizado varía, por lo general, desde 15.0 phr hasta 40.0 phr.

REUSO Y RECICLAJE DE LLANTAS USADAS

En México se desechan anualmente 25 millones de llantas, de las cuales el 23% procede del Distrito Federal y área metropolitana. En el transcurso de una década tendremos al menos 250 millones de llantas y cada una de ellas representará un grave problema, sin considerar a los 200 millones de llantas que se han acumulado en los pasados 10 años.

Del total de llantas desechadas en la República Mexicana, la ANDELLAC (Asociación Nacional de Distribuidores de Llantas y Plantas Renovadoras A. C.) estima que:

- 91% se almacenan al aire libre o se utilizan sin control.
- 2% se deposita en centros de acopio autorizados.
- 2% se utiliza en generación de energía.
- 5% es renovado.

Debido a que actualmente no existen normas referentes al manejo de llantas usadas y, de acuerdo a la estadística anterior, nueve de cada diez llantas de desecho son enviadas a tiraderos al aire libre o a depósitos clandestinos. Los principales se ubican en los estados que conforman la frontera norte del país.

De hecho, un diagnóstico ambiental del gobierno de Baja California señala que tan sólo en el cerro del Centinela, en Mexicali, se encuentran almacenadas aproximadamente 4 millones de llantas de desecho, y otros 3 millones en el ejido Lázaro Cárdenas, cercano a Tijuana. Las autoridades de Ciudad Juárez, Chihuahua, estiman por su parte que existen 3 millones de llantas de desecho en ese municipio, mientras que las cifras para Matamoros y Reynosa, en Tamaulipas, rondan las 800 mil y las 500 mil respectivamente. ^[11]

Sin embargo, el almacenamiento de las llantas usadas en tiraderos al aire libre, tiene graves consecuencias: ^[10,12]

- a) Riesgo de Incendio: Una vez que se están quemando las llantas, es difícil controlar el incendio; además, se ha demostrado que las emisiones al aire son muy tóxicas e incluso mutagénicas ya que incluyen contaminantes como: Monóxido de carbono (CO), bióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos

aromáticos policíclicos (PAHs), dioxinas, furanos, cloruro de hidrógeno, benceno, bifenilos policlorados (PCBs); y metales como arsénico, cadmio, níquel, zinc, mercurio, cromo y vanadio, etc.

- b) Proliferación de fauna nociva:** La forma de las llantas les permite actuar como un depósito para captar y acumular agua de lluvia, además absorben la luz solar creando un ambiente propicio para la reproducción de mosquitos. Los mosquitos son transmisores de enfermedades mortales para el hombre tales como la fiebre amarilla, la encefalitis y el dengue. Así mismo, estas condiciones (presencia de agua, calor, ausencia de luz, protección) son ideales para la reproducción de moscas, arañas, ácaros, cucarachas y roedores, siendo estos últimos transmisores de enfermedades como: Rabia, salmonelosis y enfermedades parasitarias.

Anteriormente era común la disposición de las llantas de desecho, enteras, en rellenos sanitarios; sin embargo, esta práctica está en desuso debido a que las llantas no pueden ser fácilmente compactadas, ni se descomponen. De esta manera, las llantas consumen cantidades considerables de espacio en los sitios de disposición y; actualmete, la capacidad en los rellenos sanitarios ha disminuido y la cantidad de residuos sólidos municipales se ha incrementado; por lo que ya no es posible aceptar materiales tan voluminosos como las llantas.

De acuerdo a lo señalado anteriormente, el 2% de las llantas de desecho se envía a centros de acopio autorizados y, precisamente en dos de los estados fronterizos mencionados, Chihuahua y Tamaulipas, se tienen programas de acopio. En Ciudad Juárez, Chihuahua, la Comisión de Cooperación Ecológica Fronteriza tiene como fin recolectar, triturar y utilizar el producto de las llantas de desecho como relleno sanitario; mediante el "Proyecto de Manejo y Disposición Final de Llantas Usadas".

En Tamaulipas se inició la “Instalación y Operación de Servicios Integrales de Aseo Público en Nuevo Laredo”, donde se estudian diversos aspectos del manejo integral de residuos y se incluye una planta para tratamientos de llantas usadas.

Se ha identificado que las llantas tienen un poder calorífico de 15 000 BTU/lb por lo que pueden ser utilizadas como combustible alternativo. Como se afirmó, en México se incineran el 2% de las llantas de desecho con este fin. A continuación se describe brevemente en qué consiste este proceso, así como otras técnicas que se han empleado en el reciclaje y reuso de las llantas de desecho, sin tener todavía el éxito deseado.

1- INCINERACIÓN

El proceso consiste en la combustión a elevadas temperaturas de los materiales orgánicos de las llantas. Entre los principales productos se encuentran las emisiones a la atmósfera, las cuales sin un adecuado control pueden representar un grave problema no sólo para el ambiente sino a la salud humana. El proceso de incineración se ha utilizado en Europa desde hace tiempo, por la falta de espacio para la disposición de las llantas usadas.

Este proceso se utiliza para recuperar un 30% de energía calorífica en forma de vapor o energía eléctrica y ha sido adoptado por diversas empresas cementeras y tabiqueras. Las cementeras utilizan hornos rotatorios a temperaturas de 1500 – 1600 °C, las empresas autorizadas para utilizar las llantas de desecho como combustible alternativo son: Cemex México, Apasco, Cemento Moctezuma, GCC Cemento (Chihuahua), Lafarge Cementos y Cruz Azul.

2- PIRÓLISIS

El proceso general de la pirólisis consiste en el sometimiento de las llantas usadas a un proceso de trituración, donde posteriormente se introducen a hornos con temperaturas que van desde los 600 a los 800 °C, en ausencia de oxígeno. Los

productos primarios son gases pirolíticos y aceites, entre otros. Los aceites se trasladan a procesos adicionales para la fabricación de productos secundarios. Uno de los productos finales es el denominado negro de humo, esencial para la elaboración de nuevas llantas.

Como una alternativa, se puede separar el aceite mediante destilación, sin embargo existe un problema: Por este método se obtiene una gran cantidad de productos en proporciones mínimas, de tal forma que su recuperación y transporte hasta los centros de consumo no son económicamente viables, además de la complejidad de la distribución del enorme abanico de compuestos así recuperados.

Las inversiones y los gastos para tratar las llantas por este método son elevados. Además, es una tecnología con ciertos riesgos ambientales por las posibles emisiones a la atmósfera.

3- TRITURACIÓN

a) Trituración o molienda mecánica

Consiste en romper mecánicamente la llanta en partículas pequeñas. El proceso de la trituración inicia con la clasificación de las llantas de desecho, después se desmenuzan en molinos de trituración y se clasifican por su tamaño mediante una operación de tamizado. El acero es retirado por medio de un separador magnético (cribas vibratorias y separadores convencionales como la centrífuga).

Una ventaja de este proceso es la obtención de productos de alta calidad, limpios de todo tipo de impurezas; lo que facilita su uso en nuevos procesos y aplicaciones. Este método es una etapa previa a la mayoría de las soluciones para el aprovechamiento rentable y eficaz de estos residuos y, sobre todo, favorece la ausencia de compuestos contaminantes al medio ambiente.

b) Trituración criogénica.

Kryos: Del griego hielo, se utiliza la expresión "proceso criogénico" para describir el uso de nitrógeno líquido para enfriar materiales a una temperatura de -120 °C o menor. A esa temperatura el hule se torna frágil.

Este proceso consiste en congelar la llanta entera, con nitrógeno líquido y golpearla para que pueda liberar la estructura metálica y textil del hule, recogándose este último en forma de polvo y el nitrógeno en forma de gas. El hule obtenido, dependiendo de la finura del grano, se puede utilizar en el asfaltado de carreteras, en pistas de atletismo, en recubrimientos y en la construcción en general.

4- REGENERACIÓN DE HULE

La llanta previamente triturada, se mezcla con aceites y se introduce a un autoclave para desvulcanizarla. Como resultado de este proceso se obtiene el hule reciclado, que tiene como características ser un material blando y pegajoso, similar al hule virgen. El hule reciclado se mezcla con hule virgen, en una proporción del 5 al 10%, y con azufre; para ser nuevamente vulcanizado. El material que se obtiene se utiliza en la elaboración de tapetes para automóviles, suelas para zapatos, etc.

5- ASFALTADO

El asfalto modificado con el hule de las llantas usadas está definido como una mezcla de cemento asfáltico, hule reciclado y ciertos aditivos; en esta mezcla el hule representa por lo menos un 15% del peso total y ha reaccionado lo suficiente con el cemento asfáltico, para provocar la fusión e integración de los componentes.

El asfalto ahulado es un material que propicia carreteras duraderas, debido a varias propiedades que adquiere en su fusión con el hule: Elasticidad (resistencia al agrietamiento), flexibilidad (permite su adecuación al movimiento de la superficie), impermeabilidad, cohesión y adhesividad (reduce el desmoronamiento que ocurre en el borde las grietas) y antioxidante y antiozonante (retraza su endurecimiento y desgaste).

6- RENOVACIÓN

La renovación es el proceso por el cual una llanta cuya cubierta está desgastada, es vitalizada mediante la colocación de una nueva banda de rodaje con el diseño igual o diferente al original. El proceso de renovado comprende, en términos generales, los siguientes pasos: Inspección, raspado, cementado, la aplicación del nuevo piso de hule de dimensiones específicas y la vulcanización del mismo, a condiciones controladas de presión, temperatura y tiempo.

En general, el hule obtenido de los procesos descritos anteriormente se ha utilizado en:

- 1- Industria del hule: como aditivo para mezclas, estampados, alfombras.
- 2- Industria de la construcción: aislamiento acústico antivibratorio y antisísmico.
- 3- Asfaltos para drenaje de agua e impermeabilizantes.
- 4- Como superficie en zonas deportivas y de atletismo.
- 5- En la fabricación de azulejos para pisos realizados con grano de goma.
- 6- En criaderos, para cubrir los pisos sustituyendo la paja tradicional.
- 7- Para la fabricación de suelas y tapas de zapatos.
- 8- Combustible alternativo.
- 9- Plantas de luz.
- 10- Rellenos sanitarios.

Las llantas enteras también tienen diversos usos:

- 1- Elaboración de productos artesanales, como macetas y otros recipientes.
- 2- Fabricación de zapatos.
- 3- Bolsas.
- 4- En las granjas se utilizan para anclar lonas que sirven para proteger el alimento de los animales y para formar bordes en las carreteras.
- 5- En la construcción de casas usado las llantas de desecho como bloques (en Nuevo México y en Loreto, B.C.S.).

2.4 – REACCIONES DE METÁTESIS

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos meta (cambio) y titheimi (lugar) y en química se aplica para referirse a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos, específicamente, los átomos de dobles enlaces carbono-carbono son re-arreglados en presencia de complejos metal carbeno (Figura 6).^[13]

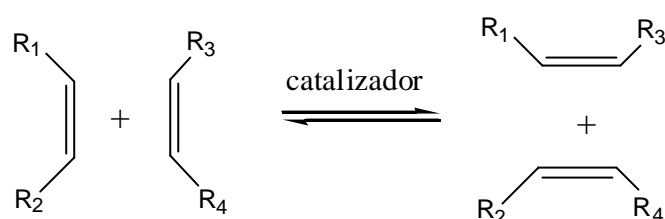


Figura 6 - Reacción de metátesis.

La reacción de metátesis fue mencionada por primera vez en una patente^[14] y fue utilizada en algunos procesos industriales en los años sesenta.^[15-16] Calderón y colaboradores^[17-18] descubrieron una serie de catalizadores tipo Ziegler (MoCl₅/Et₃Al; WCl₆/EtAlCl₂/EtOH) capaces de efectuar metátesis y fueron ellos quienes acuñaron este término.

Las reacciones de metátesis representan un verdadero equilibrio cuyo sentido depende de factores cinéticos y termodinámicos y; gracias a que todas las especies formadas durante el intercambio de dobles enlaces alcanzan dicho equilibrio^[19-20], es posible calcular los parámetros termodinámicos de las reacciones (ΔH , ΔS , ΔG) y predecir la constante de equilibrio (K) y las distribuciones de productos en el mismo.

Con el desarrollo de catalizadores eficientes, estas reacciones han emergido como una poderosa herramienta, permitiendo la síntesis de compuestos cíclicos y acíclicos como monómeros y polímeros especiales, productos naturales y en química fina, han demostrado su gran versatilidad.^[21]

Una de las principales características de la metátesis de olefinas cíclicas y lineales es que el número total de dobles enlaces se conserva durante la reacción.

TIPO DE REACCIONES

Diversos oligómeros telequéricos pueden ser preparados mediante las reacciones de polimerización metatésica por apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas [22-27] y por depolimerización por metátesis vía intermolecular de polímeros insaturados, empleando olefinas lineales, simétricas funcionalizadas como agentes de transferencia de cadena (ATC). [3,28]

Además de las reacciones de metátesis mencionadas, existen otras reacciones como la metátesis cruzada de olefinas lineales (CM), la cual es fundamental para la preparación de ATC. [29] En la Figura 7 se muestran los diversos tipos de reacciones que pueden ocurrir vía metátesis: [2-3]

- 1 – CM (cross metathesis) metátesis cruzada de olefinas lineales.
- 2 – RCM (ring-closing metathesis) Ciclización de olefinas lineales.
- 3 – ROM (ring opening metathesis) metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.
- 4 – ROMP (ring opening metathesis polymerization) polimerización vía metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.
- 5 – ADMET (acyclic diene metathesis polymerization) polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.
- 6 – Depolimerización por metátesis vía intermolecular.

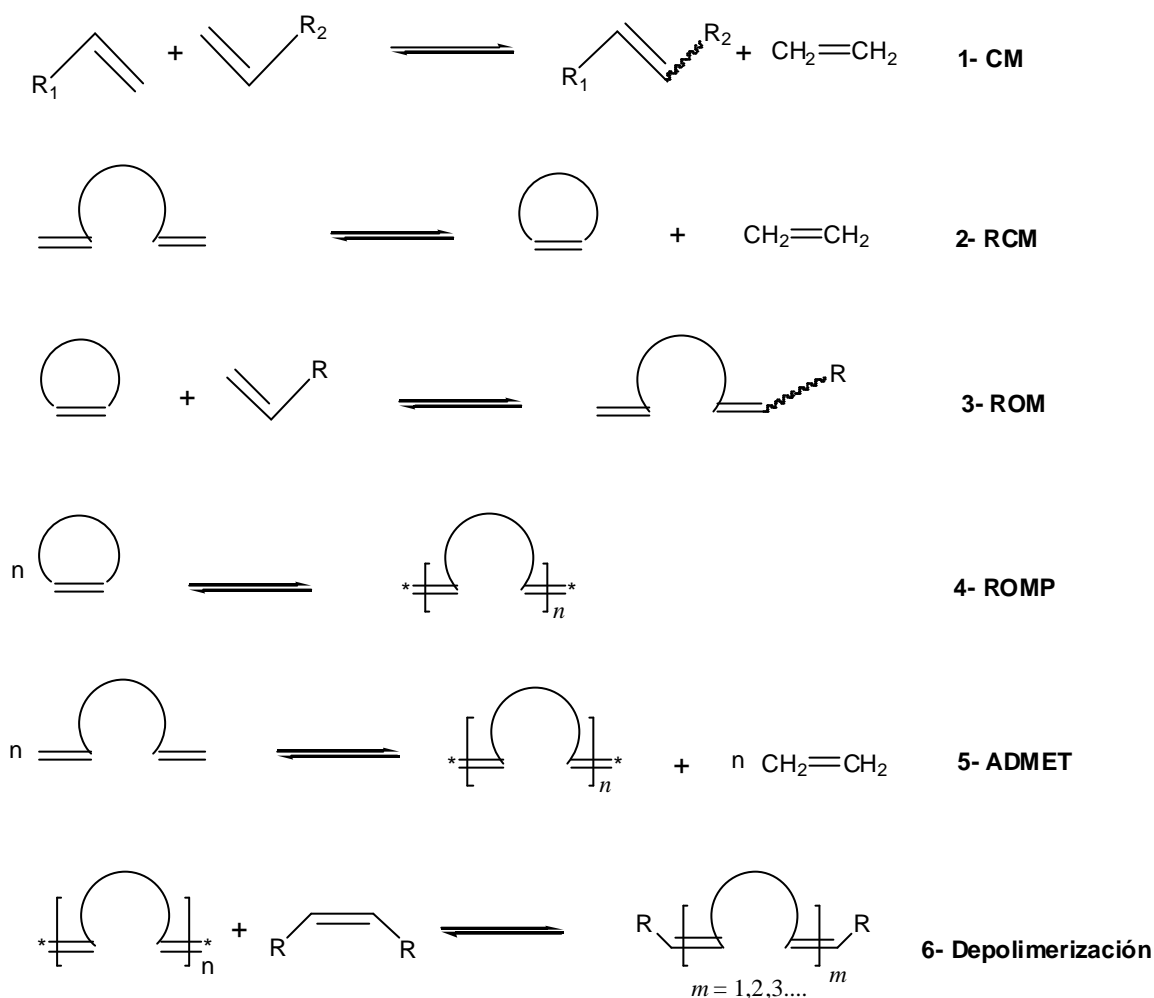


Figura 7 - Reacciones de metátesis.

DEPOLIMERIZACIÓN

Las reacciones de depolimerización vía metátesis cruzada pueden ocurrir mediante dos rutas: Intermolecular e intramolecular, obteniéndose así un conjunto de oligómeros lineales formados por una, dos o más unidades monoméricas y; un conjunto de oligómeros cíclicos, respectivamente.

La reacción de depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular se realiza en presencia de una olefina lineal, a altas concentraciones del polímero en el disolvente; a diferencia de la depolimerización por metátesis cruzada vía intramolecular la cual ocurre preferentemente a bajas concentraciones; sin embargo se sabe que en toda reacción vía intermolecular puede presentarse la depolimerización intramolecular como reacción secundaria. ^[30]

La olefina empleada en la depolimerización intermolecular actúa como un verdadero agente de transferencia de cadena (ATC) por que permite controlar la longitud de la cadena oligomérica y el peso molecular a través de la relación polímero/olefina (pol/ol) empleada en la reacción; en caso de emplear la relación pol/ol =1:1 se obtiene como producto principal el dieno monomérico, compuesto formado por una unidad monomérica y una unidad de la correspondiente olefina terminal.

Además, la olefina empleada determina la funcionalidad de los oligómeros ya que esta se adiciona en ambos extremos de los oligómeros como grupos terminales; conduciendo así a la obtención de oligómeros telequéricos.

Teóricamente se ha demostrado que de la depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular del *cis*-1,4-polibutadieno, se obtiene un conjunto de oligómeros lineales y oligómeros cíclicos, siendo de estos segundos el trímero cíclico en configuración *trans* el compuesto termodinámicamente más estable (Figura 8, I). Sin embargo, los cálculos teóricos también han demostrado que es viable la depolimerización de los oligómeros cíclicos hasta llegar a la obtención del dieno monomérico. Estas reacciones se muestran en las Figuras 8, I y 9, II. ^[27-28, 31-33]

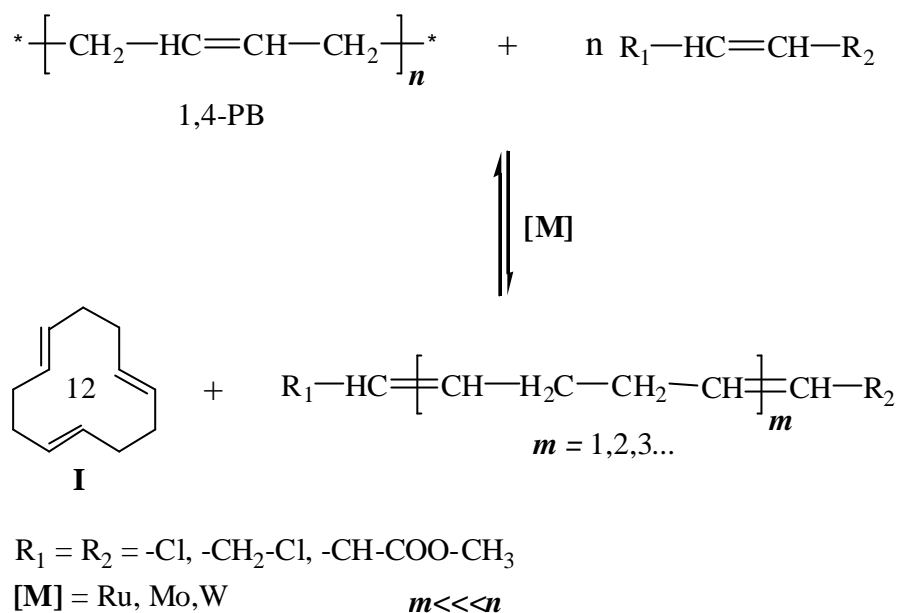


Figura 8 - Depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB vía intermolecular.

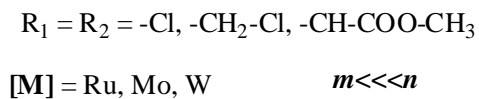
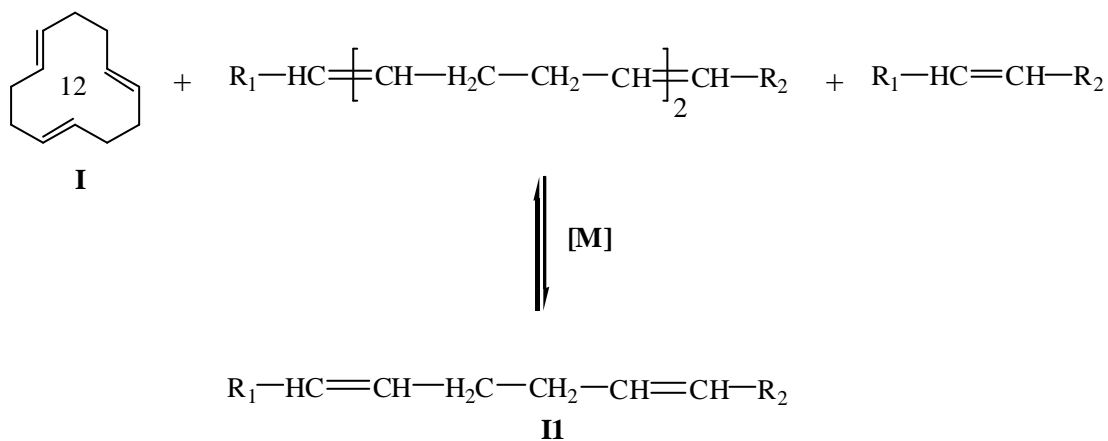


Figura 9 - Depolimerización por metátesis cruzada de oligómeros cíclicos y lineales en presencia de un ATC.

Experimentalmente se ha demostrado que, empleando una solución diluida de catalizadores de W, el peso molecular del *cis*-1,4-PB disminuye drásticamente. A partir de aquí han aparecido muchos estudios dedicados a la depolimerización por metátesis de polímeros insaturados [34-35] con olefinas lineales como ATC, para producir oligómeros con grupos terminales funcionales de bajo peso molecular, usando los diversos catalizadores de metátesis basados en Mo, W y Ru. [36]

Así, la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno con etileno y catalizadores de Schrock basados en tungsteno (W) conduce a la formación de oligómeros de butadieno con muy pequeñas cantidades del dieno monomérico (1,5-hexadieno). [37]

Gracias al desarrollo de los catalizadores complejos alquilidenos de Ru, los resultados mostrados por los cálculos han sido confirmados experimentalmente: De la depolimerización por metátesis vía intermolecular empleando el catalizador de Grubbs de la segunda generación y diversas olefinas acíclicas (como *trans*-4-octeno y 1-octeno, con relación molar pol/ol =1:1), se producen solamente oligómeros lineales, de los cuales el dieno monomérico representa aproximadamente el 60% de los productos de reacción. [2, 38-39]

En la actualidad existen pocos trabajos relacionados con la degradación del hule natural (HN) debido a que este contiene grupos funcionales polares como epóxidos, aldehídos y amidas; los cuales son capaces de: desactivar los catalizadores clásicos de metátesis basados en cloruros de molibdeno y tungsteno, causar la ciclización del hule, disminuir la instauración de los productos de depolimerización y causar otras reacciones secundarias. [28,33] De esta forma, se ha demostrado que la depolimerización por metátesis del HN usando $WCl_6/Sn(CH_3)_4$ conduce a una reducción considerable en el contenido de dobles enlaces carbono-carbono en los productos. [40]

Sin embargo, utilizando el catalizador $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ -Anisol la depolimerización por metátesis vía intramolecular e intermolecular ocurre de manera eficiente, la adición del anisol al catalizador permite la degradación del *cis*-PI obteniendo productos oligoméricos sin pérdida de la insaturación. ^[36] De acuerdo a los resultados experimentales, la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-PI en contraste con el *cis*-PB, ocurre muy lentamente y conduce a la formación de oligómeros cíclicos con configuración predominantemente *cis* con respecto a los dobles enlaces; este fenómeno se ha explicado por los efectos estéricos que producen los sustituyentes metilo. ^[32,36]

Los cálculos termodinámicos han demostrado que a través de la depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular del hule natural se pueden obtener un conjunto de oligómeros lineales y cíclicos, de los cuales el dímero cíclico es el más estable; ^[32] esto se muestra en la Figura 10. Sin embargo, los cálculos termodinámicos también han demostrado que termodinámicamente es factible que esta depolimerización ocurra hasta la obtención del dieno monomérico, ^[30] como se muestra en la Figura 11.

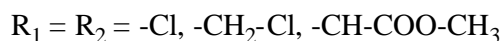
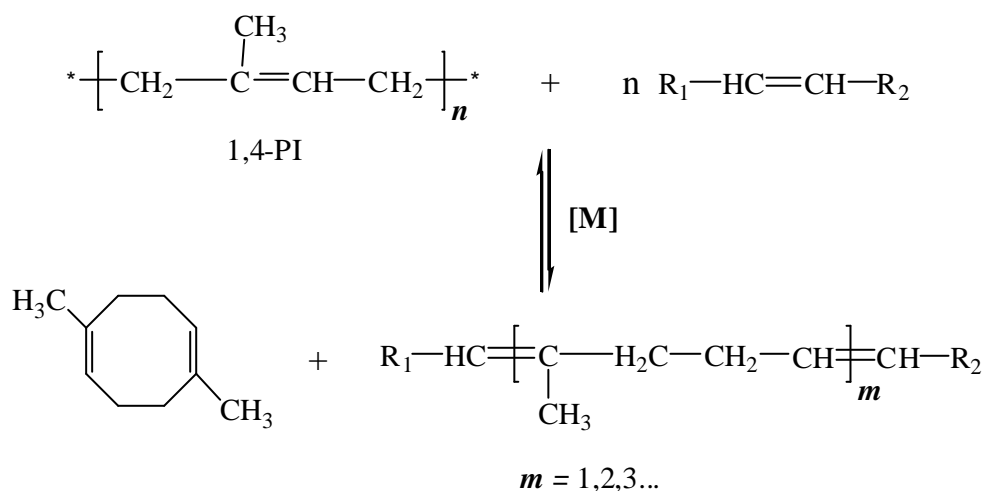


Figura 10 - Depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular del HN.

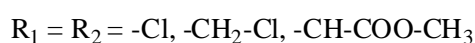
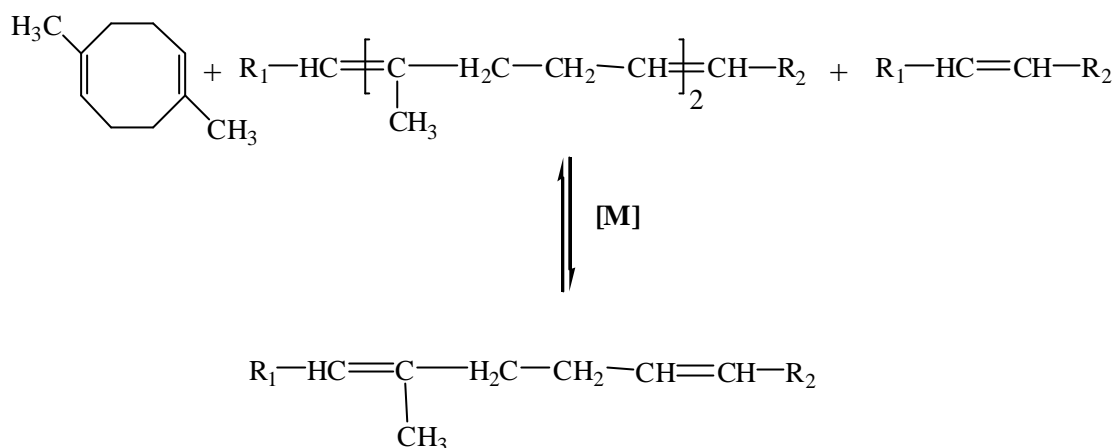


Figura 11 - Depolimerización por metátesis cruzada de oligómeros cíclicos y lineales del HN en presencia de un ATC.

Experimentalmente se ha reportado que la depolimerización por metátesis vía intramolecular del HN en presencia de catalizadores clásicos basados en tungsteno tomó más de 200 horas para la obtención de los oligómeros cíclicos; [36] sin embargo, con el desarrollo de los catalizadores de metátesis de un sólo componente, [41-43] los cuales exhiben una alta reactividad y amplia tolerancia a los grupos funcionales; el HN puede ser depolimerizado por metátesis vía intermolecular para producir oligómeros telequéllicos. [44]

También, empleando el catalizador de Grubbs de la segunda generación en la depolimerización por metátesis vía intermolecular del HN se ha reportado la obtención de diversos oligómeros; [3,45-46] específicamente, utilizando como agentes de transferencia de cadena el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno se ha reportado la obtención de oligómeros telequéllicos. [2]

Como se puede observar las olefinas funcionalizadas mencionadas anteriormente son olefinas β-sustituidas, por lo que es interesante saber si apartir de olefinas funcionalizadas γ-sustituidas, se pueden obtener oligómeros telequéllicos.

2.5 – CATALIZADORES DE METÁTESIS

A - SISTEMAS CATALÍTICOS MULTICOMPONENTES.

Inicialmente (1950) las diversas reacciones de metátesis olefínica se hacían a través de sistemas catalíticos multicomponentes, no bien definidos, constituidos por una sal de un metal de transición y un ácido de Lewis que funge como cocatalizador; algunos de los sistemas catalíticos clásicos son: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , Re_2O_7/Al_2O_3 y $Re_2O_7/SnMe_4$ (sintetizado por Herrmann y colaboradores).

Los ácidos de Lewis (cocatalizadores) típicos contienen grupos alquilo y se adicionan al sistema para incrementar la actividad catalítica, sin embargo, la presencia de ellos representa a su vez una limitante en su aplicación; esto se debe a que causan la desactivación del catalizador o generan reacciones secundarias al interactuar con los monómeros o con los grupos funcionales de los ATC, conduciendo a la formación de subproductos; estas características los hacen incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales.

Como se mencionó anteriormente, se considera que estos sistemas multicomponentes no están bien definidos por que no es claro cual es el componente catalíticamente activo. A continuación se muestran algunos sistemas catalíticos multicomponentes basados en Ru:

El $RuCl_3$ hidratado es un iniciador de metátesis que exhibe tolerancia hacia el oxígeno, el agua y otros grupos funcionales lo que hace posible que se puedan efectuar las polimerizaciones en agua o alcohol. Otra de sus características, es que su uso está limitado a la polimerización (ROMP) de olefinas altamente tensionadas como el norborneno o el ciclobuteno; además los rendimientos reportados son bajos debido a que sólo una pequeña parte del Ru es catalíticamente activo y, las polimerizaciones van acompañadas con altos periodos de iniciación (más de 20 horas) y no son vivientes.

El sistema RuCl_3/HCl en butanol se utilizó en la primera polimerización vía metátesis a escala industrial, del norbornileno para producir NORSOREX. [47]

El $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (tos = para toluensulfonato $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) permite realizar la ROMP de norbornilenos y de sus derivados con grupos los grupos funcionales hidroxil, carboxil e carboxi-imidas con periodos de iniciación del orden de minutos, pero al combinar el $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ con etil diazoacetato su actividad catalítica aumenta y es posible realizar la ROMP de monómeros menos tensionados como el ciclooctadieno y ha sido efectivo en copolimerizaciones.

En suma, debido a su bajo costo y simple preparación, los sistemas catalíticos multicomponentes han tenido un importante lugar en las aplicaciones comerciales en los procesos de metátesis, por ejemplo en el Shell Higher Olefin Process [43] y en el proceso para la obtención de neohexeno; a pesar de que las reacciones de metátesis son difíciles de iniciar y controlar por la poca actividad de las especies formadas en las mezclas de catalizadores. Estos problemas motivaron el desarrollo de trabajos extensos para entender mejor la metátesis olefínica, los mecanismos de reacción y como mejorar la actividad de los catalizadores.

B - COMPLEJOS ESTABLES METAL ALQUILIDENO.

La síntesis de los catalizadores metal alquilideno representó un gran avance en el campo de la metátesis olefínica debido a que estos son complejos estables de un sólo componente, bien definidos y más importante aún libres de ácidos de Lewis. Estos catalizadores permitieron estudiar la relación estructura - actividad y el mecanismo de reacción a detalle.

CATALIZADORES DE PRIMERA GENERACIÓN.

Los primeros complejos metal alquilidenos sintetizados, son conocidos como catalizadores de metátesis de primera generación y gracias a ellos se ha podido extender la metátesis olefínica a la síntesis orgánica. Los complejos metal alquilideno se muestran en la Figura 12 y se ha observado que presentan buenas

propiedades de iniciación y mayor actividad en condiciones medias de reacción que sus antecesores.

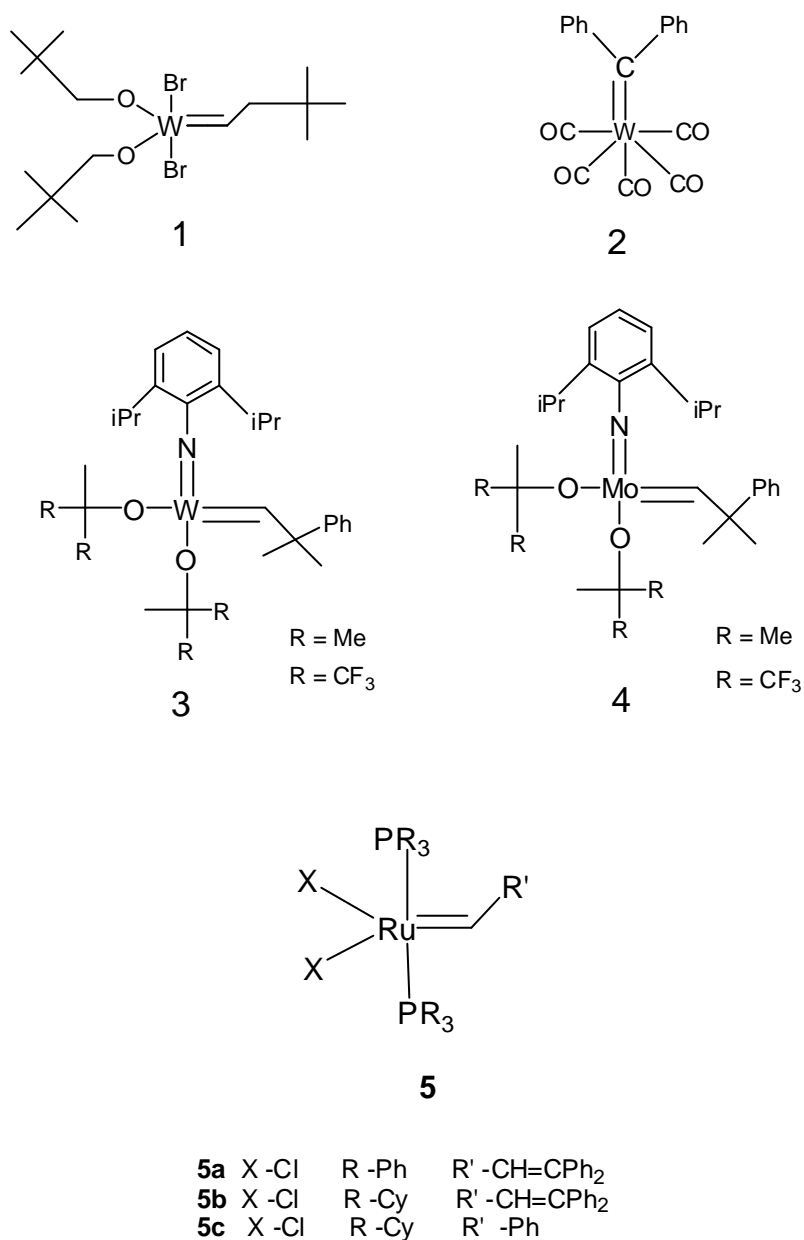


Figura 12 - Catalizadores metal alquilideno de un solo componente, bien definidos.

El complejo **(1)** fue sintetizado por Osborn, ^[48] los alquilidenos de tungsteno ^[49] **(3)** y molibdeno ^[50] **(4)** fueron sintetizados por Schrock y colaboradores (1980) ^[51] y

fueron los primeros catalizadores en ser ampliamente utilizados y contribuyeron al entendimiento de la naturaleza de la transferencia de cadena que ocurre entre las cadenas de polímero en crecimiento y el ATC.^[52] Esto permitió descubrir que los grupos funcionales vecinos al doble enlace olefínico, desactivan el catalizador a través de la coordinación o por efectos de polarización. De esta forma, generalmente dos o más espaciadores metílenos son necesarios^[706] entre la olefina y cualquier funcionalidad en el ATC.^[53-54]

Particularmente, el complejo de Mo **(4)** que posee una alta actividad y permite realizar reacciones con diversas olefinas incluyendo α -olefinas, la ROMP de monómeros de alta^[55-56] y baja tensión en el anillo y reacciones de ciclización de olefinas lineales (RCM);^[57] sin embargo, este catalizador presenta algunas limitaciones: a)- Debido a que su centro metálico presenta una gran afinidad con el oxígeno es extremadamente sensible a la humedad y; b)- Aunque exhibe una mayor tolerancia hacia diversos grupos funcionales que los sistemas catalíticos multicomponentes, esta tolerancia va de moderada a pobre y el número de sustratos potenciales que pueden ser empleados todavía es reducido.

De acuerdo con la evidencia experimental^[43] se ha observado que los catalizadores basados en titanio (Ti) y tungsteno (W), reaccionan preferentemente con olefinas, cetonas y ésteres por lo que son muy utilizados en química orgánica. Por su parte, los catalizadores de Molibdeno (Mo) presentan mayor reactividad hacia las olefinas pero también reaccionan con los aldehídos y otros grupos polares o próticos, en contraste los catalizadores basados en rutenio (Ru) reaccionan preferentemente con los dobles enlaces carbono - carbono que con las especies antes mencionadas, lo cual es ampliamente deseable para la metátesis olefínica.

De esta forma los catalizadores basados en Ru **(5)**^[58] son altamente activos en todo tipo de reacciones de metátesis olefínica y, han sido considerados una herramienta útil en el campo de los polímeros; además, su aplicación se ha

extendido en la síntesis de pequeñas moléculas orgánicas en presencia de grupos funcionales, por lo que son importantes también en la química orgánica.

Los complejos de Ru **5a** y **5b** (difencil vinil carbeno) inicialmente se sintetizaron a partir de Ru II y difencil ciclopropeno de acuerdo a la reacción mostrada en la Figura 13:

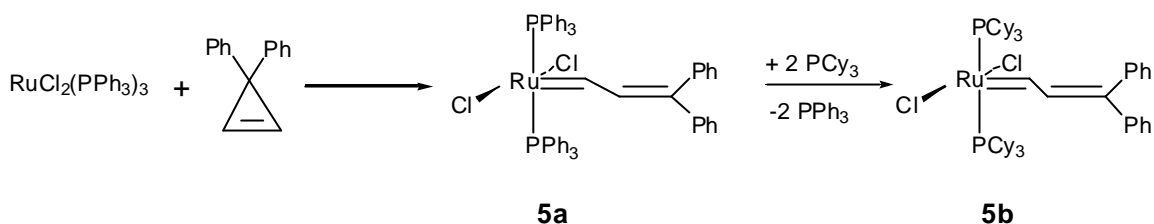


Figura 13 - Síntesis de catalizadores metal alquilideno basados en Ru empleando difencil ciclopropeno.

Esta ruta permitió sintetizar y aislar el primer complejo bien definido **5a**, este complejo polimeriza efectivamente al norbornileno en presencia o ausencia de agua o etanol, aunque su uso está limitado a la ROMP de olefinas altamente tensionadas.^[57]

También como se muestra en la Figura 14, intercambiando los ligantes trifenil fosfina por triciclohexil fosfina se puede obtener **5b**.^[59] Este catalizador es efectivo en la ROMP de olefinas con alta ^[60-61] y baja tensión en el anillo (como el ciclopenteno) y llegó a ser el primer alquilideno de Ru activo en reacciones de metátesis de olefinas lineales. Sin embargo, la dificultad para sintetizar difencil ciclopropeno limitó la disponibilidad de estos complejos y se optó por buscar una ruta alterna de síntesis.

En la actualidad se utilizan diazoalcanos ^[62-64] en lugar de difencil ciclopropano para generar los complejos metal alquilideno de Ru, pero la naturaleza peligrosa de estos reactivos debe ser tomada en consideración; en la Figura 14 se muestra esta reacción.

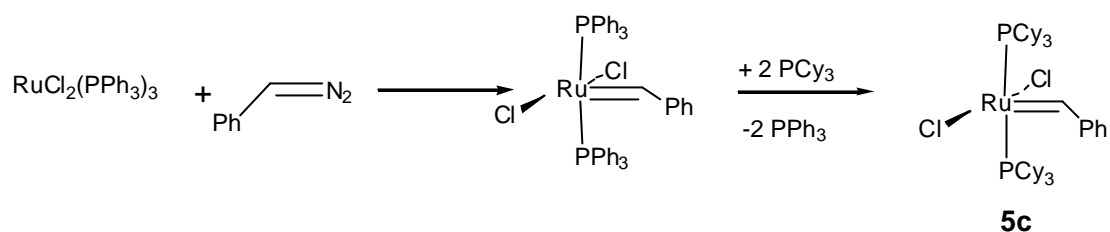


Figura 14 - Síntesis de catalizadores alquilideno de Ru mediante diazocompuestos.

De esta serie de catalizadores el complejo **5c** es el más activo y es conocido como catalizador de Grubbs de la primera generación (sintetizado en 1996), este complejo presenta una elevada velocidad de iniciación,^[65] es poco sensible a la humedad, al oxígeno y a las impurezas de los disolventes; además es tolerante en gran medida a grupos funcionales como ésteres, cetona, aldehídos y amidas y en general un espaciador metileno entre el doble enlace olefínico y el grupo de funcional del ATC es requerido.^[66] Esta tolerancia ha permitido más libertad en la elección de la funcionalidad que puede ser incorporada en el ATC y por ende en los grupos terminales en las cadenas poliméricas.

Otro aspecto importante de los complejos metal alquilideno de Ru (**5**) es la influencia de los ligantes en la actividad catalítica, la cual ha sido sistemáticamente estudiada y se encontró que entre los halógenos Cl, Br, I; el cloruro parece ser el sustituyente aniónico óptimo (-X), el efecto electroattractor de este grupo es contrarrestado por las fosfinas electrodonadoras.^[67]

Además de emplearse los ligantes trifenil fosfina (PPh₃) y triciclohexil fosfina PCy₃, se ha probado otras fosfinas con grupos alifáticos voluminosos con sustituyentes sulfonato o amonio, pero en todos los casos se ha encontrado una actividad similar (Figura 15).

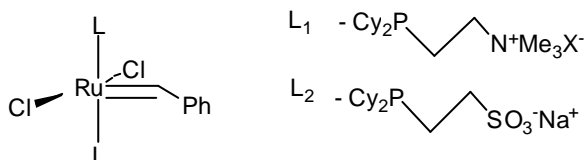


Figura 15 – Sustitución de ligantes en catalizador.

Estudios mecanísticos detallados permitieron entender el efecto de los ligantes fosfinas en la actividad catalítica y han mostrado que el paso dominante en la metátesis involucra la disociación de uno de los ligantes fosfinas, aunque todavía no está claro si esta disociación ocurre antes o después de la coordinación con la olefina; este mecanismo se muestra en la Figura 16. Otra importante conclusión a la que se ha llegado, es que lo voluminoso y el carácter electrodonador de la fosfina residual son decisivos para la estabilización de los intermediarios y para la actividad catalítica.

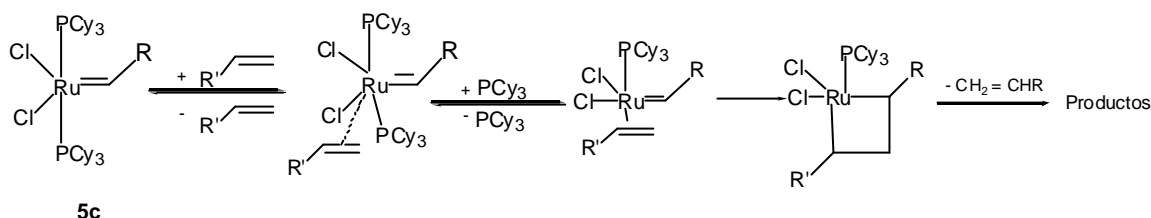
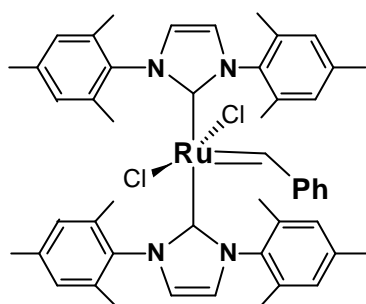


Figura 16 - Mecanismo de reacción vía metátesis.

CATALIZADORES DE SEGUNDA GENERACIÓN.

Para tratar de incrementar la actividad de los catalizadores basados en Ru se cambiaron sistemáticamente los ligandos PPh_3 o PCy_3 por diversos ligandos más básicos y estéricamente mayores; de esta forma Hermann y colaboradores sintetizaron un complejo con dos ligandos del tipo N,N'-disustituido 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilideno (Figura 17) y de acuerdo a los resultados experimentales observados, este catalizador no mostró una mejoría en cuanto a la actividad en comparación con los catalizadores de primera generación; esto se debe posiblemente a que ambos ligandos N-heterocíclico, NHC, se encuentran fuertemente unidos al metal y es difícil su disociación.



Ph = fenil

Figura 17 - Catalizador de Herrmann y colaboradores.

Posteriormente, se combinó uno de estos ligantes fuertemente donadores (NHC) con otro ligante más lábil ^[68] y se obtuvieron los siguientes complejos (Figura 18):

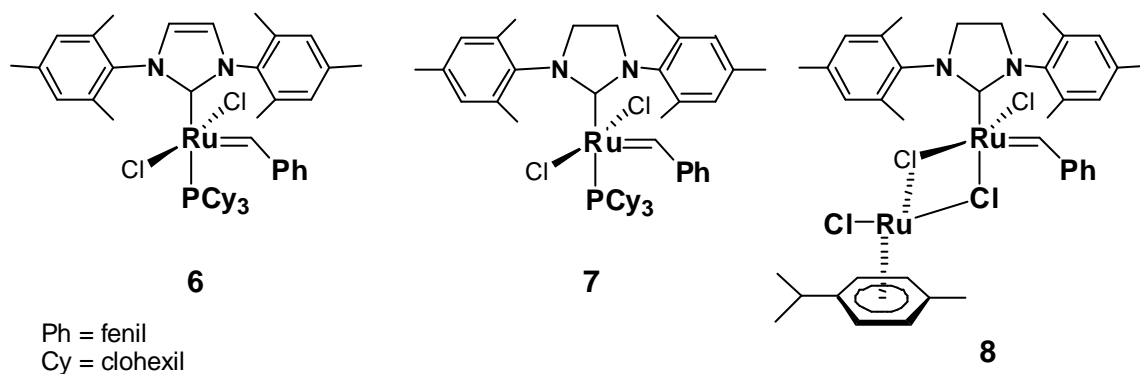


Figura 18 - Catalizadores de segunda generación.

El complejo (7) es conocido como catalizador de Grubbs de la segunda generación y por sus características ha sido ampliamente utilizado en todo tipo de reacciones de metátesis así como en la síntesis orgánica de pequeñas moléculas.

Este catalizador es resistente al oxígeno, a la humedad, a las impurezas de los disolventes y muestra gran compatibilidad con muchos grupos funcionales; además, muestra mucha mayor actividad que su homólogo de primera generación

(**5c**) (y que los complejos de Mo de Schrock (**4**)); ^[69] así como mayor velocidad de iniciación y propagación en las reacciones de metátesis olefínica; por ejemplo la velocidad de propagación en la ROMP de COD, sobrepasa al catalizador de Grubbs de la primera generación en el intercambio de la fosfina, casi por dos ordenes de magnitud.

Actualmente en nuestro grupo de investigación se ha comenzado a estudiar la eficacia de los complejos carbenos alquilidenos basados en rutenio como catalizadores en metátesis de olefinas altamente funcionallizadas. ^[70-73]

C - COMPLEJOS ESTABLES VINILIDENOS DE RUTENIO.

Como se ha mencionado, los comercialmente disponibles catalizadores de Grubbs (alquilidenos de rutenio) de la primera (**5c**) y segunda generación (**7**) se obtienen mediante el uso de diazoalquenos como precursores de carbenos. Sin embargo, la inestabilidad de los diazo-compuestos, y por consiguiente la inseguridad en el manejo de los mismos, han limitado seriamente la síntesis y aplicación de los carbenos de metales de transición, particularmente a escala industrial.

Por otro lado, existe una ruta práctica para la síntesis de complejos carbenos (vinilidenos) de metales de transición a partir de acetilenos como precursores de carbenos. ^[74] En particular, ha sido reportada la síntesis de complejos vinilidenos de rutenio mediante la reacción de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con $t\text{-BuC}=\text{CH}$. ^[75-77]

En los últimos años, tanto en nuestro grupo ^[78-80] como en otro grupo de investigadores de Japón, ^[81-82] han sido desarrollados los complejos estables rutenio-vinilidenos como catalizadores de metátesis, utilizando diferentes acetilenos terminales (precursores de carbenos) y complejos simples de cloruro de rutenio y trifenilfosfina.

Particularmente, en nuestro laboratorio se han sintetizado y probado estos catalizadores complejos estables vinilideno de rutenio, los cuales han sido preparados a partir de los acetilenos terminales: *terbutilacetileno*, *fenilacetileno* y *trimetilsililacetileno* (Figura 19).

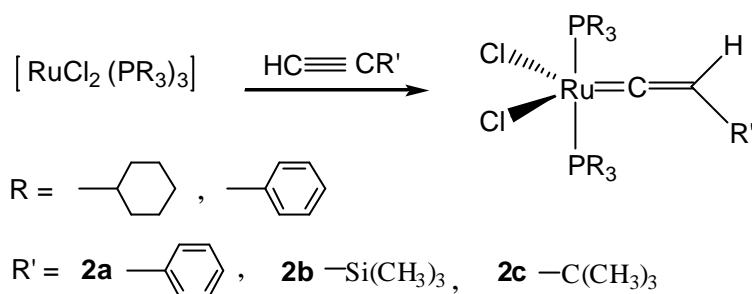


Figura 19 - Síntesis de complejos vinilideno de rutenio a partir de acetilenos terminales.

Los complejos estables vinilidenos de rutenio son catalizadores de metátesis tan eficientes como los de Grubbs de la primera y segunda generación pero son menos costosos; ^[83] además son útiles en la polimerización de derivados de norbornileno por apertura de anillo (ROMP) ^[79-80,84] y han demostrado gran eficacia en las reacciones de degradación vía metátesis de polímeros insaturados (polialquenameros). ^[78]

Finalmente, en la Figura 20 se muestra otra ruta empleada en la síntesis de complejos vinilidenos de rutenio a partir de cloruros de propargilo.

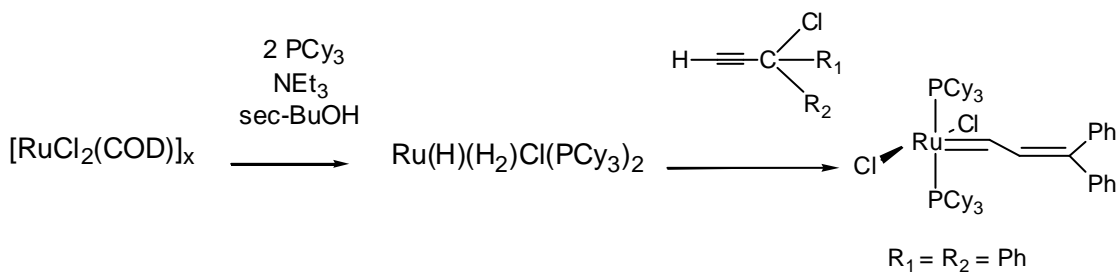


Figura 20 - Obtención de complejos vinilidenos de rutenio a partir de cloruros de propargilo.

Las reacciones de metátesis olefínica catalizadas por los complejos alquilidenos de Ru proceden de acuerdo al mecanismo mostrado en la Figura 21, donde se observa que el primer paso en la reacción involucra la disociación de la fosfina para formar intermediario de 14 electrones $[L(Cl)_2Ru=CHPh]$ el cual se coordina con la olefina para formar el intermediario metal-ciclobutano de 16 electrones y, finalmente ocurre la disociación liberando los productos de metátesis.^[67]

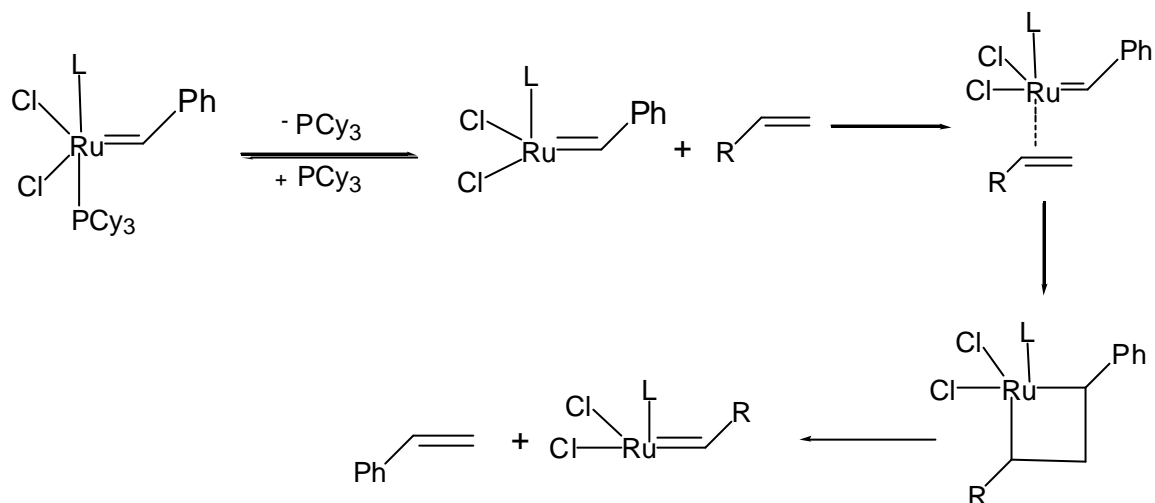


Figura 21 - Mecanismo de reacción propuesto para los catalizadores **5a** y **7**.

2.6 - TELEQUÉLICOS.

Los oligómeros telequéllicos son productos perfectamente bien definidos por su estructura y peso molecular y tienen una funcionalidad exacta de dos, es decir en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional. Por esta razón, para hablar de oligómeros telequéllicos es importante definir F_n ; que es número de grupos funcionales por cadena de polímero. Además, los oligómeros telequéllicos pueden tener funcionalidad simétrica, cuando en ambos lados de la cadena se encuentra el mismo grupo funcional; o funcionalidad asimétrica, cuando los grupos funcionales terminales son diferentes.

APLICACIONES

A. – Telequéllicos.

En los últimos años ha incrementado el interés en la síntesis de oligómeros telequéllicos por que experimentan una amplia demanda, debido a la versatilidad de aplicaciones que pueden experimentar. A continuación se mencionan algunas aplicaciones ^[85-86], sin perder de vista que funcionalidad de dos ($F_n = 2$) es requerida:

- i.- Como agentes entrecruzantes para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros de condensación.
- ii.- Moldeo por Inyección con Reacción.
- iii.- Polímeros Reticulados, es decir en la formación de redes poliméricas.
- iv.- Como intermediarios en la síntesis de copolímeros de bloque o de estrella.^[87]

Como excelentes ejemplos de telequéllicos empleados en las aplicaciones descritas arriba, se encuentran los polibutadienos (PBD)s: Hidroxi telequéllicos ^[88], amino telequéllicos ^[89] y carboxil telequéllicos.^[90] Particularmente, los polibutadienos hidroxitelequéllicos (HTPBD) han encontrado una amplia variedad de aplicaciones industriales. ^[91]

B. – Hidroxitelequéricos.

Los polibutadienos hidroxitelequéricos presentan un particular interés tanto para la industria y como para la investigación; a escala industrial pueden ser empleados como propelentes, explosivos, adhesivos, selladores dispositivos eléctricos y electrónicos, aislantes mecánicos o acústicos de alta frecuencia, materiales elásticos y son un componente clave en la síntesis de poliuretanos (PU).^[92-93]

Los PU están basados principalmente en la reacción exotérmica entre poliisocianatos y oligómeros telequéricos que contienen grupos hidroxilo (hidroxitelequéricos, polioles). Desde su descubrimiento en los 40's (por Bayer) los poliuretanos han encontrado un creciente interés por las amplias aplicaciones en: construcción naval, carros, industrias de la construcción, calzado, etc.^[94-95]

En el ámbito de la investigación es deseable encontrar una ruta de síntesis que permita tener un buen control en la microestructura, en los grupos funcionales y que permita tener oligómeros perfectamente difuncionales, todo esto limita sus aplicaciones.

SÍNTESIS DE TELEQUÉRICOS.

A.- Diversas rutas.

Como se ha mencionado anteriormente, en los últimos años ha aumentado la demanda de oligómeros telequéricos y por esta razón, se han investigado diversas rutas de síntesis entre las que podemos destacar: *i.-* Crecimiento por pasos,^[96-97] *ii.-* Procedimientos aniónicos,^[98] *iii.-* Catiónicos^[99] y *iv.-* Por radicales libres.^[100] Sin embargo, el reto en todas las rutas anteriores es la obtención de telequéricos con difuncionalidad perfecta ($F_n = 2$), debido a que en la mayoría de los casos, la funcionalidad promedio de los oligómeros siempre es diferente de 2.

En el caso particular de los polibutadienos hidroxitelequéricos (HTPB), pueden ser fácilmente sintetizados a partir de 1,3-butadieno por radicales libres (en

presencia de H_2O_2) ^[101] o por polimerización aniónica utilizando los iniciadores o agentes de terminación adecuados.

Sin embargo, en estos procedimientos las características de los oligómeros telequéricos dependen fuertemente de las condiciones de reacción (temperatura, tiempo, naturaleza del disolvente, relaciones de monómeros, velocidad de agitación) las cuales son a menudo demandantes. Aunado a ello, durante la polimerización por radicales libres para la obtención de HTPBD, no sólo se adicionan a las cadenas microbloques 1,4-butadieno, sino también se adicionan al azar microbloques 1,2-butadieno; esto limita el potencial elastomérico del polímero resultante (Figura 22).

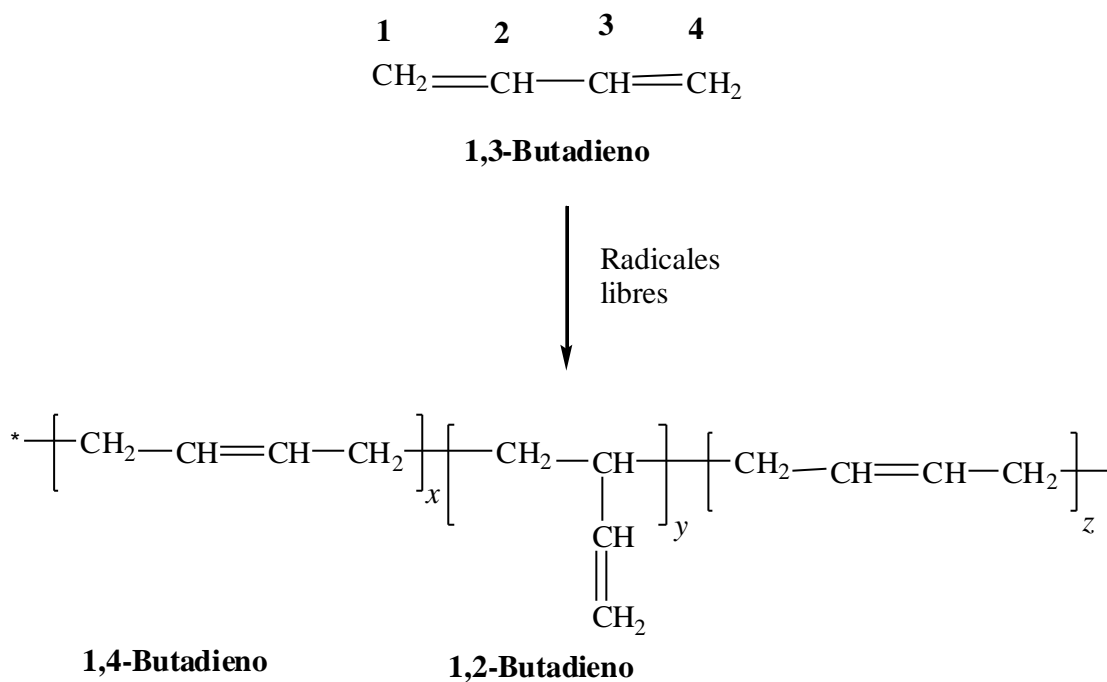


Figura 22 - Síntesis de oligómeros por radicales libres.

Otras desventajas se presentan en el control de los grupos funcionales terminales: El número promedio de grupos funcionales por cadena (F_n) puede desviarse grandemente de 2, por ejemplo, en la polimerización por radicales libres la terminación por disproporción puede conducir a polímeros monofuncionales ($F_n = 1$), los cuales perjudican a la producción de polímeros con alto peso

molecular en una subsecuente polimerización por pasos; además en las cadenas se pueden presentar hasta tres tipos diferentes de grupos funcionales terminales hidroxil. ^[101]

Como se puede observar, la facilidad de preparación de HTPBD por polimerización por radicales libres está balanceada por la carencia en el control de la microestructura y funcionalidad de los oligómeros telequéricos. Por todas las desventajas mencionadas se han explorado otras rutas para la síntesis de oligómeros telequéricos y la metátesis olefínica parece ser una opción.

B.- Vía Metátesis.

Diversos oligómeros telequéricos (amino, carboxil, hidroxil, acetoxil, etc.) pueden ser preparados vía reacción de metátesis partiendo de monómeros y polímeros con dobles enlaces en su estructura, en presencia de olefinas lineales (agentes de transferencia de cadena, ATC) y un catalizador. De las diversas reacciones de metátesis, las que se ha empleado para la síntesis de oligómeros telequéricos son: *i.-* Polimerización metatésica por apertura de anillo (ROMP), ^[52] *ii.-* Metátesis de dienos acíclicos (ADMET) ^[102] y *iii.-* Degradación ^[103-105] (vía intermolecular e intramolecular) y; en cada uno de los casos se emplean como precursores de telequéricos diversos monómeros/polímeros, como se muestra a continuación:

i.- Para obtener telequéricos por reacciones de metátesis vía ROMP se utiliza como monómero una olefina cíclica, la cual puede tener alta tensión en el anillo (3, 4, 8 ó más átomos de carbono en el anillo, como el norborneno) o una olefina cíclica con baja tensión en el anillo (de 6 átomos de carbono, como el ciclohexeno). ^[106] Por ejemplo, recientemente se ha reportado la polimerización por metátesis vía ROMP del ciclooctadieno con un apropiado ATC, para producir oligómeros telequéricos de polibutadieno con funcionalidades cercanas a dos (Fn ? 2). ^[107]

ii.- Para obtener telequélcos por reacciones de metátesis vía ADMET se utilizan como monómeros dienos.

iii.- Para obtener telequélcos por reacciones de degradación por metátesis ya sea, vía intramolecular o intermolecular, se emplean polímeros insaturados y se ha reportado la obtención de oligómeros difuncionales ^[2, 107] (Figura 23)

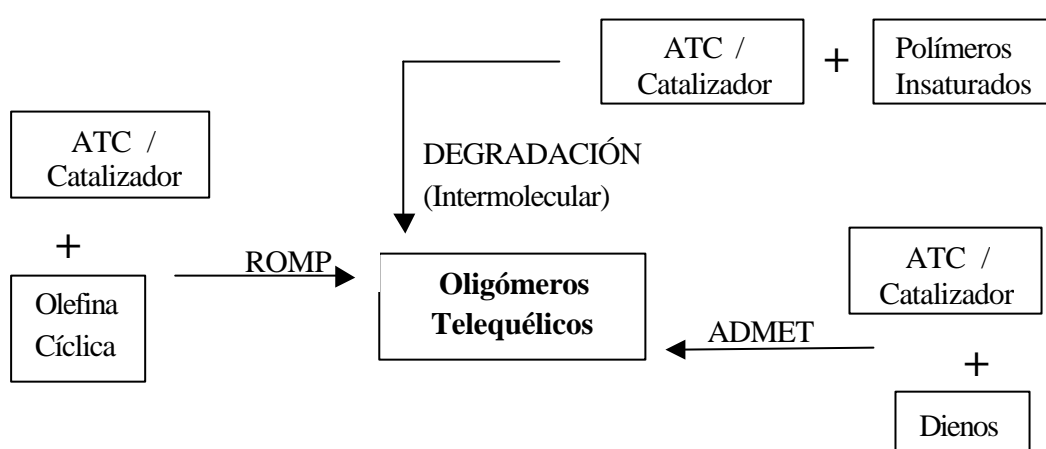


Figura 23 - Obtención de oligómeros telequélcos por reacciones de metátesis.

Diversos oligómeros telequélcos con funcionalidades cercanas a 2, con un buen control en la microestructura y en el peso molecular; pueden ser obtenidos mediante las diversas reacciones de metátesis; sin embargo, para que las reacciones ocurran con el control deseado y se tenga éxito en la obtención de oligómeros telequélcos por metátesis, es importante tener en consideración los siguientes aspectos:

a.- Las reacciones de metátesis requieren típicamente el uso de monómeros formados por hidrocarburos y el uso de agentes de transferencia de cadena protegidos; esto es importante para evitar que el catalizador de metátesis se desactive por la coordinación del centro metálico con los grupos funcionales y, para reducir las reacciones secundarias al mínimo.

b.- Es importante que las especies catalíticas tengan buena la estabilidad y actividad de durante la polimerización/trasferencia de cadena. Estos aspectos se discuten con más detalle mas adelante.

ATC

Para la obtención de oligómeros telequélcos por metátesis (ROMP, ADMET, Degradación) las reacciones se deben efectuar en presencia de una olefina lineal la cual actúa como agente de transferencia de cadena (ATC), regulando el peso molecular de los oligómeros y determinando los grupos funcionales terminales, al adicionarse en ambos extremos de las cadenas.

Experimentalmente, el control del peso molecular de los oligómeros telequélcos se realiza mediante las relaciones molares polímero/ATC o monómero/ATC empleadas en la reacción. Las olefinas que pueden ser empleadas como ATC son variadas y se muestran en la Figura 24 y se describen a continuación:

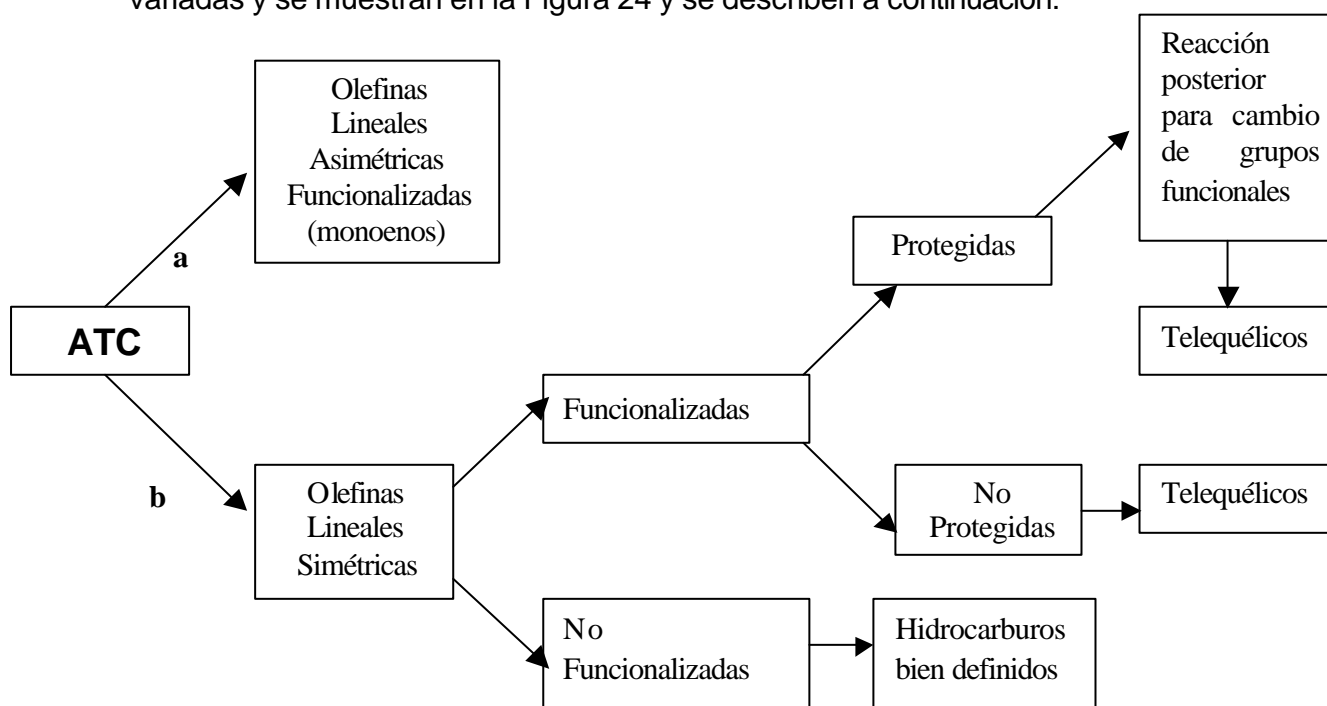


Figura 24 - Olefinas utilizadas como ATC en las reacciones de metátesis.

a.- Olefinas lineales asimétrica funcionalizadas, también llamadas monoenos. El emplear estas olefinas como ATC en las reacciones de metátesis involucran un paso previo en el que el monoeno reacciona con el catalizador de metátesis para formar la olefina lineal simétrica funcionalizada y un alquilideno (Figura 25).

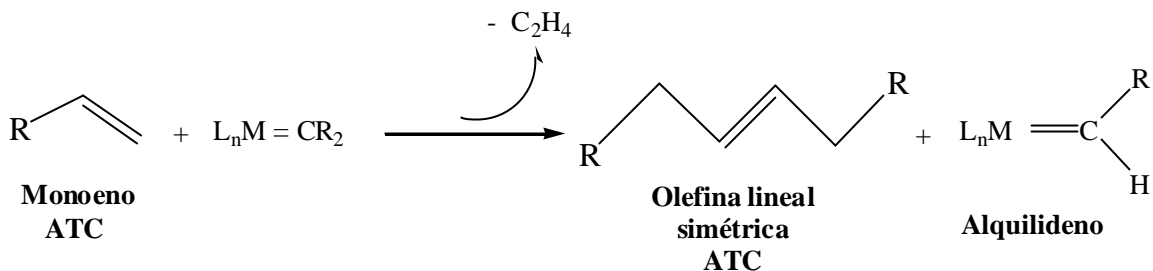


Figura 25 - Formación de la olefina lineal simétrica a partir del monoeno.

Estos agentes de transferencia de cadena han sido empleados para la obtención de oligómeros perfectamente difuncionales a partir de PB por metátesis vía ADMET. ^[104]

b.- Olefinas lineales simétricas, estas pueden ser de dos tipos:

i.- Olefinas no funcionalizadas como: *trans*-4-octeno, *cis*-4-octeno, *trans*-5-deceno, etc.; y los oligómeros que se obtienen de estas reacciones son hidrocarburos perfectamente bien definidos por su estructura y peso molecular y; *ii.*- Olefinas *?,?*-funcionalizadas como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, *cis*-1,2-dicloro etileno, *cis*-2-buteno-1,4-diol, etc.; y en este caso los oligómeros además de estar bien definidos, tienen grupos terminales funcionales por lo son oligómeros telequéricos.

Una limitante de las reacciones de metátesis para la obtención de oligómeros telequéricos es la tolerancia de los catalizadores a los ATC funcionalizados, ya que estos son sensibles en mayor o menor grado a los diversos grupos funcionales que pueden causar su desactivación o propiciar reacciones secundarias, impidiendo un buen control en la estructura y funcionalidad de los oligómeros. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo por lo

que es difícil sintetizar hidroxitelequéricos vía metátesis, esta situación se analiza con mas detalle más adelante.

Como una solución a este problema de incompatibilidad, los grupos funcionales terminales de los ATC, que interfieren con el catalizador, son protegidos. La protección implica 3 pasos: *i.*- Introducción de un grupo protector para formar un derivado inerte, *ii.*- Realizar la reacción deseada, en este caso la síntesis de telequéricos y *iii.*- Eliminación del grupo protector. [108]

De esta forma es posible preparar oligómeros con grupos funcionales terminales carboxil (-COOH), amino (-NH₂) e incluso hidroxil (-OH); a continuación muestran algunos ejemplos.

1.- En lugar de emplear la olefina *cis*-1,4-diamino-2-buteno como ATC, se emplea la olefina protegida *cis*-1,4-diterbutil-1,4-dicarbamato-2-buteno y los grupos terminales de los oligómeros pueden ser cambiados con ácido fórmico (H-COOH) a grupos amino (-NH₂) (Figura 26) para obtener los correspondientes oligómeros telequéricos.

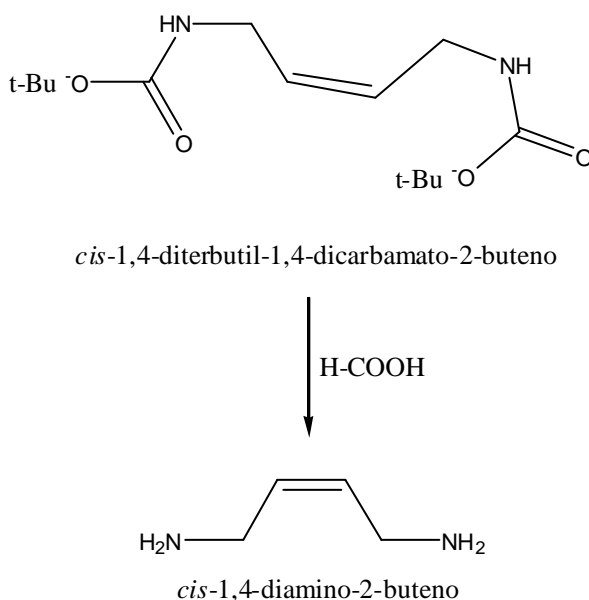


Figura 26 - ATC con grupos funcionales protegidos para obtener oligómeros telequéricos con grupos terminales amino.

2.- En lugar del ATC ácido 3-hexanodioico se puede emplear el ATC protegido *cis*-1,4-bis(2-ter-butoxicarbonil-etoxi)-2-buteno y los grupos terminales pueden ser cambiados con ácido fórmico (H-COOH) a grupos carboxi (-COOH) para obtener los correspondientes telequéricos (Figura 27).

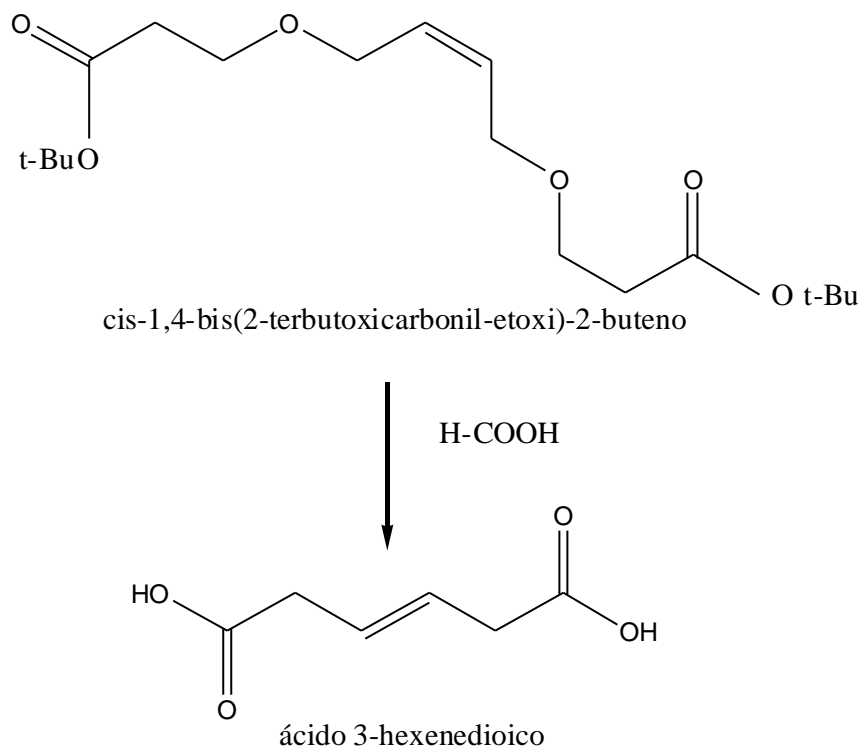


Figura 27 - ATC con grupos funcionales protegidos empleada para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos terminales carboxi.

3.- Los grupos terminales éster de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (ATC protegido) pueden ser cambiados en medio básico a grupos hidroxilo (Figura 28):

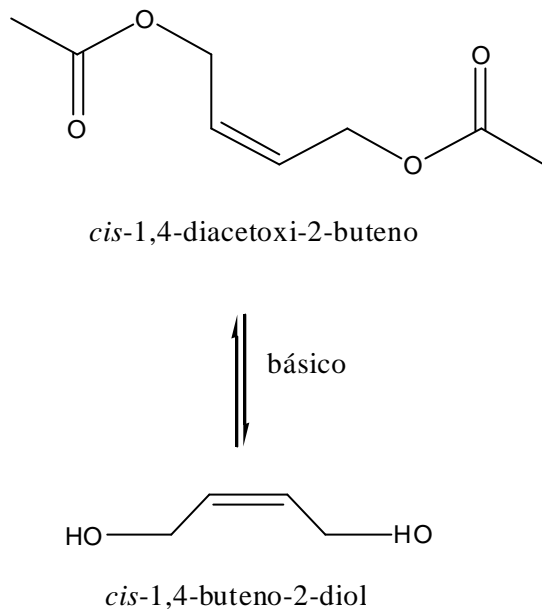


Figura 28 - ATC con grupos funcionales protegidos útil para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales hidroxilo.

4.- Los grupos terminales de la olefina 1,4-bis-(bis-*tert*-butil-dimetil-silanoxi) – 2 buteno (ATC protegido) pueden ser cambiados con fluoruro de *tetra*-*n*-butil amonio a grupos hidroxilo (-OH) (Figura 29):

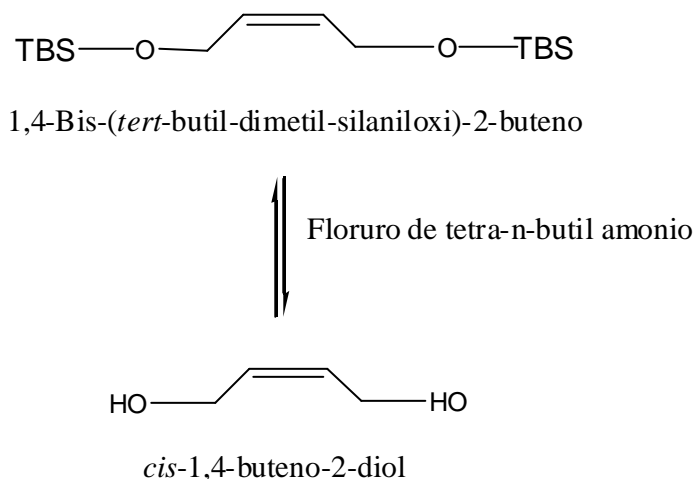


Figura 29 - ATC con grupos funcionales protegidos útil para la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales hidroxilo.

Para tratar de resolver la desventaja que implica el uso de ATC protegidos para la obtención de oligómeros telequéricos vía metátesis (por la reacción posterior que debe realizarse), se emplean ATC protegidos en los cuales los grupos terminales sean fácilmente sustituidos.

Finalmente, se ha observado que cuando se emplean en las reacciones de metátesis catalizadores basados en tungsteno (W) y molibdeno (Mo), típicamente se requiere que la separación entre el grupo funcional y el doble enlace olefínico en el ATC, sea al menos de dos grupos metileno (-CH₂). Esta limitación es propia de los catalizadores tipo Schrock ya que no pueden ser empleados con cualquier ATC para la obtención de oligómeros telequéricos.

SÍNTESIS DE HIDROXITELEQUÉLICOS

Es sabido que es difícil realizar la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales terminales hidroxilo (-OH) por vía reacción de metátesis, empleando como ATC la olefina *cis*-1,4-buteno-2-diol; esto se debe a que los grupos -OH interactúan con el catalizador y producen su desactivación.

Debido a lo anterior, se han realizado estudios para observar la eficiencia de los catalizadores de metátesis basados en rutenio con olefinas hidroxifuncionalizadas y se ha experimentado ^[109] con la metátesis cruzada de 4 olefinas con grupos alcohol, de acuerdo a la siguiente reacción (Figura 30):

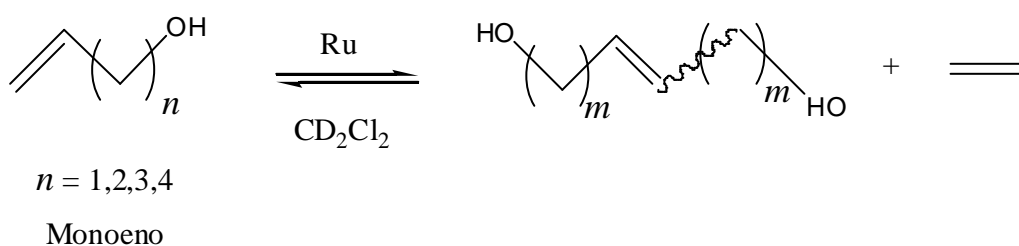


Figura 30 - Reacción de metátesis cruzada a partir de monoenos con grupos terminales hidroxilo con catalizadores de rutenio.

Tabla 2 - Olefinas empleadas en las reacciones de metátesis cruzada.

OLEFINA	ol/Ru	% Rend.
CH ₂ =CH-CH ₂ -OH	68	21
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -OH	54	27
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	45	55
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	39	55

La correspondiente olefina diol fue obtenida en todos los casos, sin embargo el rendimiento en la reacción decreció con la disminución de la separación del grupo hidroxil (-OH) del doble enlace olefínico; esto se muestra en la tabla 2, en donde también se observa que en la reacción **4** el rendimiento es del 55%. Además por RMN ¹H se observaron subproductos aldehídos, sobre todo en las reacciones **1** y **2**; en donde las olefinas tienen menor número de átomos de carbono. Esto sugiere que durante la reacción de metátesis, para obtener hidroxitelequéricos, ocurre una isomerización (reacción secundaria) sobre todo al emplear olefinas de cadena corta; para producir el correspondiente enol (aldehído).

Este mismo comportamiento se ha observado con alcoholes alílicos y catalizadores de Ru-II y ha sido atribuido a la formación in situ de especies hidruro de rutenio^[110] (RuH₂), lo que además provoca la desactivación del catalizador.

Por lo tanto, la reacción de isomerización no es tolerada durante (la polimerización/degradación por metátesis)/(transferencia de cadena) debido a que esta reacción secundaria disminuye la eficiencia del catalizador y la funcionalidad promedio (Fn), al formarse telequéricos con grupos terminales hidroxil y aldehído. Aunque el uso de alcoholes como ATC no es compatible con el sistema (metátesis catalizada por Ru)/(transferencia de cadena), el papel que juega la metátesis de otras moléculas alílicas funcionalizadas con Ru es prometedor, para la preparación de telequéricos. Como una solución al problema para la síntesis de hidroxitelequéricos vía metátesis, se ha optado por usar ATC con grupos funcionales protegidos; algunos ejemplos se mencionan a continuación.

EJEMPLOS

A continuación se enuncian algunos ejemplos de oligómeros telequéricos que han sido sintetizados por las diversas rutas de metátesis empleando olefinas protegidas como ATC y entre ellos podemos destacar a los hidroxitelequéricos.

1.- Oligómeros telequéricos de PB difuncionalizados usando η^2 -alil silanos por depolimerización del 1,4-PB vía ADMET (Figura 31). Estos telequéricos fueron sintetizados^[920] empleando catalizadores de Schrock bien definidos (libres de ácidos de Lewis, cocatalizadores) $M(NAr)(CHC(CH_3)_2Ph)(OCCH_3-(CF_3)_2)_2$ donde $M = W$ o $M = Mo$, en la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

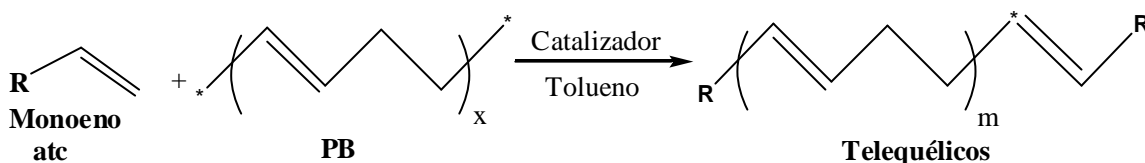


Figura 31 - Depolimerización de 1,4-PB con η^2 -alil silanos (depolimerización por ADMET con catalizadores bien definidos de Schrock).

Tabla 3 - Oligómeros telequéricos con η^2 -alil silanos.

R	Catalizador	m
-CH ₂ Si(CH ₃) ₃	W	2,3,4
-CH ₂ Si(CH ₃) ₃	Mo	1,2
-CH ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl	Mo	1

2.- Oligómeros telequéricos con grupos η^2 -diéster y η^2 - (ter-butildimetilsilano) (TBS) perfectamente difuncionales, obtenidos por depolimerización vía ADMET del 1,4-PB en presencia de catalizadores Tipo Schrock,^[104] la reacción se muestra en la Figura 32 y la metodología se describe a continuación.

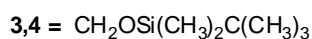
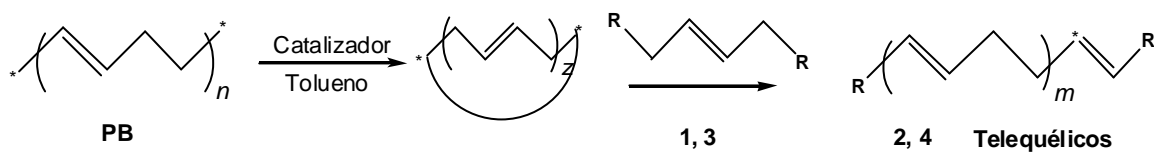


Figura 32 - Depolimerizaci\u00f3n por ADMET para la obtenci\u00f3n de olig\u00f3meros telequ\u00e9licos R, R -di\u00e9ster y R, R - (ter-butildimetilsilano) (TBS).

2.1.- S\u00edntesis de telequ\u00e9licos con grupos funcionales di\u00e9ster.

La s\u00edntesis de telequ\u00e9licos perfectamente difuncionalizados con grupos di\u00e9ster (Figura 32, 2) se logra usando dietil -4-octeno-1,8-dioato (Figura 32, 1) como ATC, ^[104] el cual se obtiene de la met\u00e1tesis cruzada del monoeno correspondiente (Figura 33).

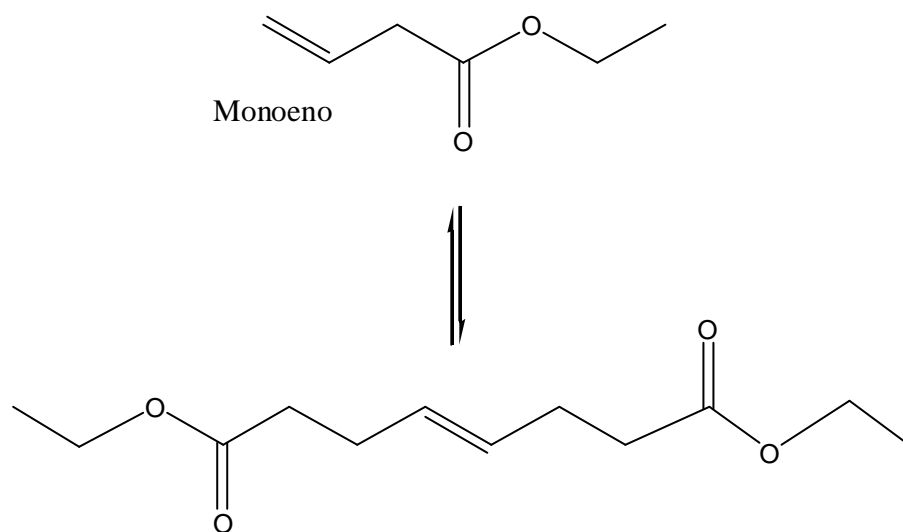


Figura 33 - Met\u00e1tesis cruzada del monoeno para la obtenci\u00f3n del ATC.

En la depolimerizaci\u00f3n por ADMET del PB para generar telequ\u00e9licos di\u00e9ster, el dietil 4-octeno-1,8-dioato fue elegido como ATC por que dos grupos metilenos separan el doble enlace olef\u00ednico del grupo carbonilo y, si hay menos de dos

grupos metílenos, los grupos carbonilos inhiben la metátesis, en presencia de catalizadores tipo Schrock.

Una explicación para este fenómeno es que el grupo carbonilo puede coordinarse con el centro metálico, formando estructuras cíclicas, este proceso compite con la metátesis, disminuyendo la velocidad de reacción o inhibiendo completamente la reacción. Considerando este fenómeno, la depolimerización con (Figura 32, 1) genera telequéricos éster (Figura 32, 2) perfectamente difuncionales con masas de 282 ($m = 1$) y 336 ($m = 2$) y con una relación $m=1/m=2 = 78\%/22\%$.

2.2.- Síntesis de telequéricos con grupos terminales $\text{Si}(\text{t-Bu})_2$ - (ter-butildimetilsilano) (TBS).

El ATC 1,4-bis(ter-butildimetil silaniloxi)-2-buteno (Figura 32, 3) obtenido a partir del monoeno correspondiente (Figura 34), reacciona con PB y catalizador Schrock (basado en Mo) para producir telequéricos con $F = 2$ (Figura 32, 4), donde $m = 1$ y 2 correlación 81%/19%.^[104]

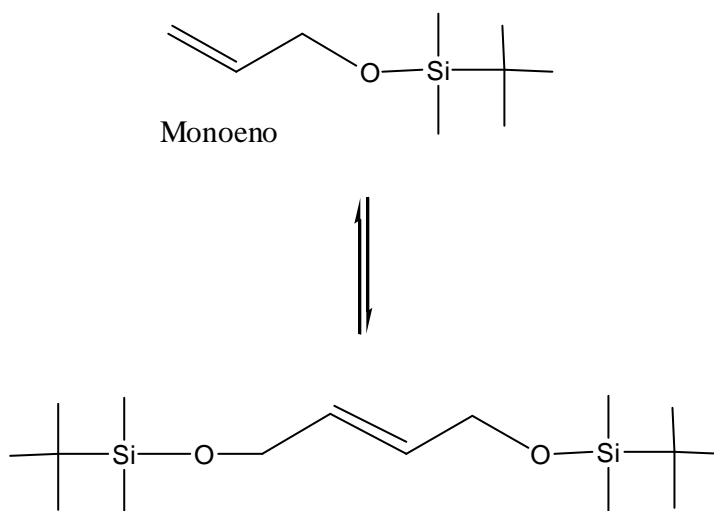


Figura 34 - Metátesis cruzada del monoeno para la obtención del ATC.

La depolimerización del PB con este ATC vía ADMET conduce a la formación de oligómeros telequéricos ($m = 1,2$) y macrociclos de PB ($z = 4,5$). La relación de telequéricos/macrosciclos es 88%/12%. La obtención de macrosciclos puede ser atribuida al efecto del grupo negativo del β -oxígeno del ATC el cual causa la descomposición del alquilideno antes que todos los macrosciclos sean cuantitativamente convertidos a telequéricos. La descomposición del catalizador causada por el β -oxígeno también ha sido mostrada en la polimerización de PB telequéricos, en presencia de catalizadores tipo Schrock.

Finalmente, los grupos terminales β,β -(ter-butildimetilsilano) de los telequéricos obtenidos pueden ser sustituidos fácilmente para obtener oligómeros diol funcionalizados.

3.- Oligómeros telequéricos con grupos β,β - (ter-butildimetilsilano) (TBS).

Además de la ruta descrita en la sección 2.2, estos oligómeros se han obtenido vía ROMP a partir del ciclooctadieno (COD), empleando el catalizador Tipo Schrock: $W(CHAR)(NPh)[OCCH_2(CF_3)_2]_2$ (Ar = metoxifenil) y el correspondiente ATC; ^[22] la reacción se muestra en la Figura 35.

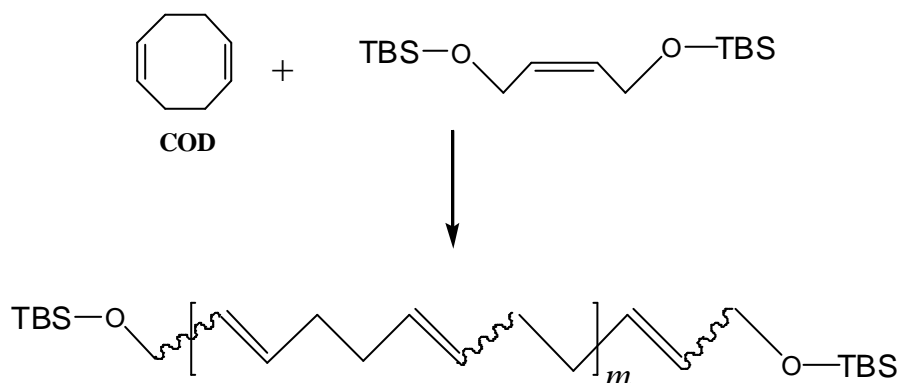


Figura 35 - Telequéricos vía ROMP a partir del COD.

Cabe mencionar que los oligómeros telequéricos obtenidos por esta ruta tienen una microestructura 1,4 y funcionalidades cercanas a 2.

Los grupos terminales TBS son fácilmente removidos con un exceso de fluoruro de tetra-n-butil amonio, para formar oligómeros telequéricos hidroxifuncionalizados.

4.- Oligómeros telequéricos con grupos terminales carboxil y amino pueden ser obtenidos empleando los ATC : *cis*-1,4-bis(2-ter-butoxicarbonil- etoxi-2-buteno) (Figura 36, **6**) y *cis*-1,4-di-ter-butyl-2-buteno-1,4-dicarbamato (Figura 36, **7**) respectivamente, a partir del COD vía ROMP empleando el catalizador bien definido $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$, catalizador de Grubbs de la primera generación. En la Figura 36 se muestran los correspondientes PBs telequéricos bis-funcionalizados (**8**) o (**9**) los cuales contienen en su esqueleto exclusivamente unidades 1,4-PB y exhiben F_n cercanas a 2.^[111]

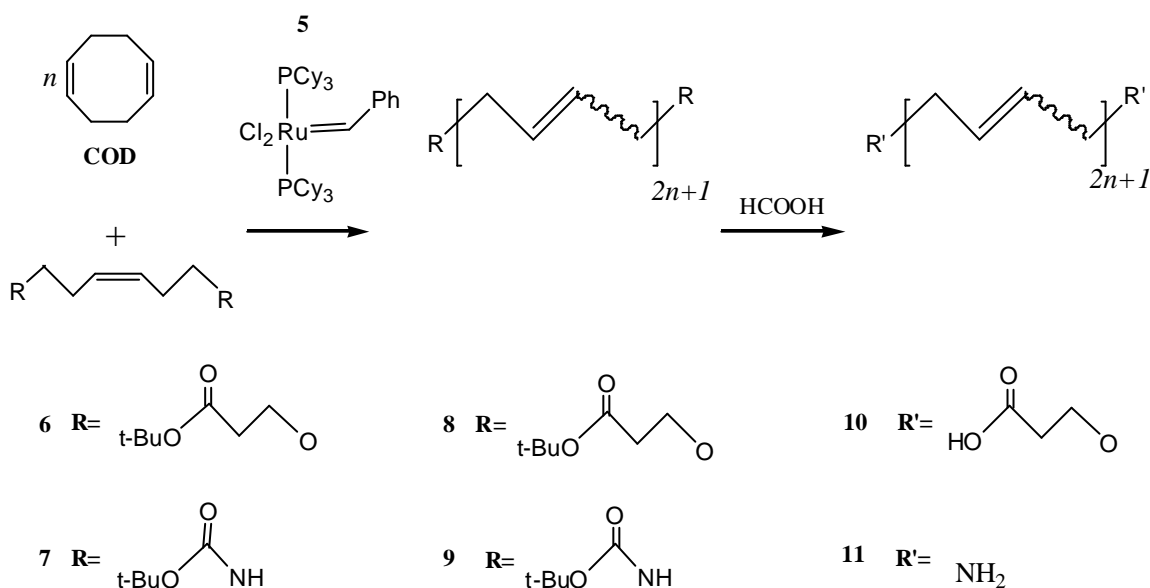


Figura 36 - Obtención de oligómeros telequéricos vía ROMP.

Una vez obtenidos los oligómeros telequéricos con grupos terminales caboxil (**6**) y amino (**7**), se tratan con ácido fórmico (desprotección de grupos funcionales) para producir cuantitativamente (**10**) y (**11**), respectivamente.

Finalmente, se ha observado que la eficiencia en el paso de desprotección depende del peso molecular inicial del material, así, polímeros con pesos moleculares relativamente bajos ($M_n < 8000$) son desprotegidos con altas conversiones y F_n cercana a 2; en contraste con los polímeros de alto peso molecular los cuales presentan una solubilidad moderada en soluciones de ácido fórmico/dicloroetano, lo que limita el paso de desprotección.

También vía ROMP del COD, empleando catalizador de Grubbs de la primera generación se han obtenido oligómeros telequéricos con grupos funcionales terminales metacrilato o epóxido. ^[112]

5.- Oligómeros telequéricos con grupos terminales acetato (**12**) pueden ser obtenidos vía ROMP a partir del COD usando como catalizadores vinilidenos de rutenio (Ru), ^[109] este esquema de reacción se muestra en la Figura 37.

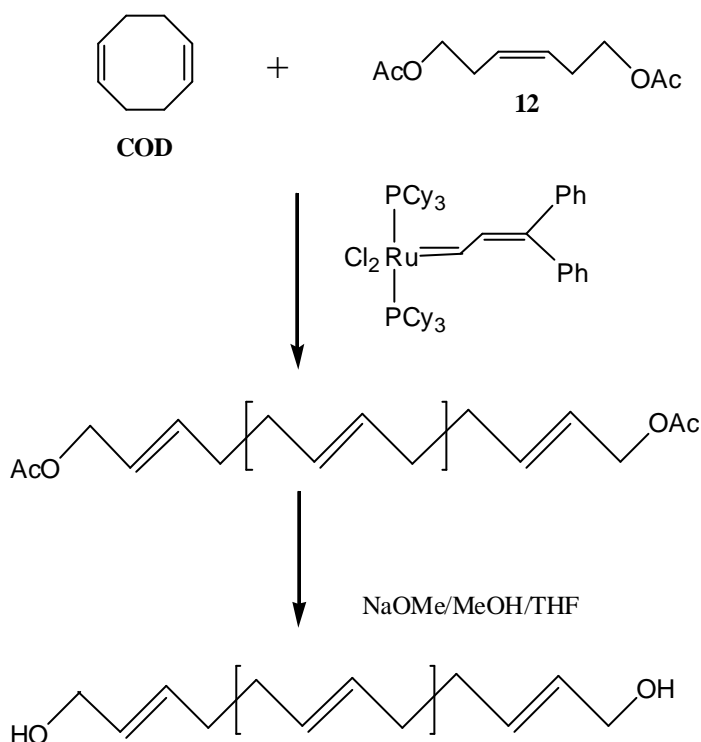


Figura 37 – Preparación de telequéricos vía ROMP a partir del COD.

Los grupos terminales acetato pueden ser removidos bajo condiciones suaves con alto rendimiento por tratamiento con THF/metóxido de sodio/metanol para dar los comercialmente importantes polibutadienos hidroxitelequéricos.

Empleando el catalizador de Grubbs de la segunda generación, también se han obtenido los perfectamente difuncionales oligómeros telequéricos con grupos terminales acetato (**12**) por ROMP ^[22,24] a partir del COD y por depolimerización por metátesis vía intermolecular.^[2]

Finalmente cabe mencionar que uno de los objetivos de la presente investigación es efectuar la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno y del hule natural empleando diversos agentes de transferencia de cadena (olefinas lineales simétricas funcionalizadas), para obtener telequéricos perfectamente difuncionales con grupos terminales *bis*-cloro alil y grupos *bis*-acetoxi, entre otros; los cuales se pueden convertir fácilmente en grupos –OH y obtener así oligómeros hidroxitelequéricos; empleando para ello catalizadores de Grubbs de nueva generación.

2.7 – MÉTODOS DE DEGRADACIÓN DE HULES

Como se mencionó en la sección 2.6 los oligómeros telequéricos son de gran importancia y por ello se han buscado diversas rutas para poder sintetizarlos; por esta razón, la degradación controlada de polímeros y copolímeros de dienos, ha sido estudiada y se ha encontrado que la ruptura de los dobles enlaces por oxidación (incluyendo la ozonólisis y la oxidación por RuO_4) permite obtener oligómeros funcionalizados. ^[114-116] Este proceso consiste en la ruptura al azar de los dobles enlaces del polímero empleando un agente oxidante para obtener los oligómeros. Particularmente, se ha encontrado que el ácido peryódico (H_5IO_6) es efectivo para la degradación del HN; ^[117-118] esta degradación se puede efectuar de dos formas: La primera consiste en la degradación por oxidación con previa formación de grupos epóxido y; la segunda forma consiste en la degradación por oxidación. El esquema general de estas reacciones se muestra en la Figura 38.

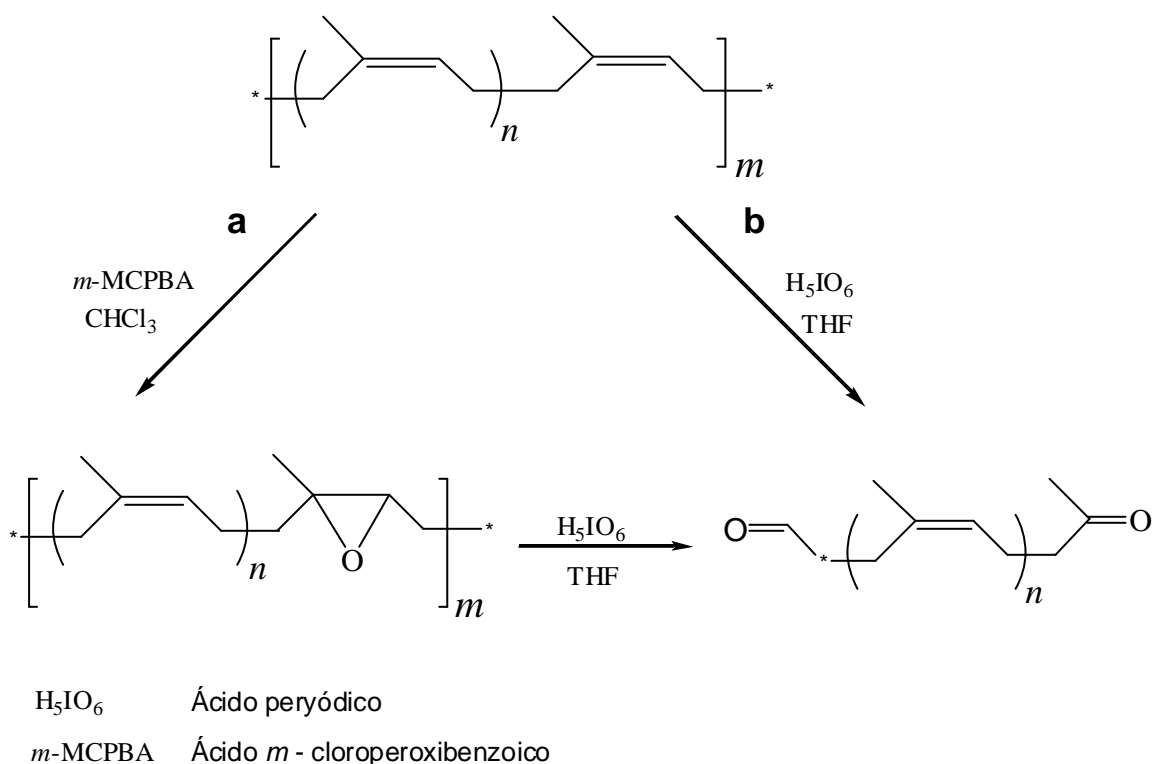


Figura 38 - Degradación por oxidación del HN empleando ácido peryódico.

a.- Degradación por oxidación del HN, con previa formación de grupos epóxido.

Esta ruta consiste en la formación de grupos epóxido a lo largo de la cadena del polímero, los cuales por tratamiento con ácido se rompen para dar origen a los hidrocarburos funcionalizados.

Formación de grupos epóxido:

Un epóxido es un éter cíclico formado por un anillo de 3 miembros por lo que es altamente reactivo (a diferencia de los demás éteres). La formación de grupos epóxido en polímeros con dobles enlaces se lleva a cabo mediante el uso de peroxiácidos (o perácido). Los peroxiácidos transfieren un oxígeno (el que está más alejado del carbonilo) al doble enlace mediante una reacción electrofílica que ocurre en un sólo paso y sin intermediarios, por lo que no hay oportunidad para que la molécula de alcano gire y cambie su geometría *cis* o *trans*. De esta forma, la estereoquímica presente en el alqueno se conserva.^[119] (Figura 39)

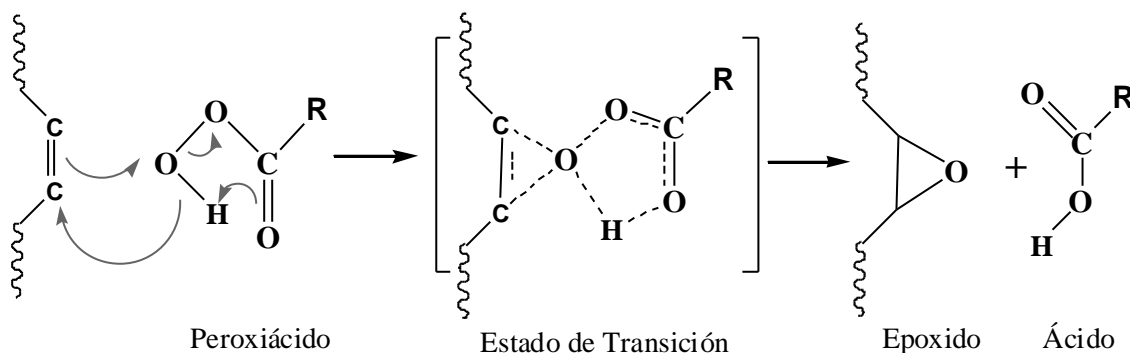


Figura 39 - Formación de epóxidos.

Dentro de los peroxiácidos, el ácido *m*-cloroperoxibenzoico (Figura 40), por sus adecuadas propiedades de solubilidad, ha sido el reactivo preferido y empleado por muchos años a nivel laboratorio, para efectuar la formación de epóxidos.

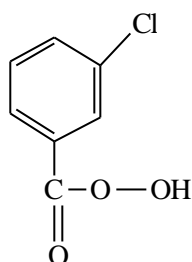


Figura 40 - Ácido *m*-cloroperoxibenzoico

Formación de telequéricos por oxidación de grupos epóxido:

Los anillos epóxido, previamente formados a lo largo de la cadena polimérica del HN, pueden romperse por tratamiento con ácido peryódico (H_5IO_6) dando origen a los oligómeros con grupos funcionales aldehídos y cetonas. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción de degradación por oxidación ocurre con mayor eficiencia si se emplea THF como disolvente; además, el peso molecular del HN disminuye conforme aumenta el número de grupos epóxido, previamente formados. [120]

En la degradación por oxidación de HN con grupos epóxido, se espera que el grado de ruptura de dobles enlaces sea igual al número de grupos epóxido, como una medida para regular la longitud de cadena de los oligómeros, sin embargo, se ha encontrado que el grado de ruptura siempre es menor que el número de grupos epóxido del polímero. Además, cuando se forman los grupos epóxido a lo largo de la cadena polimérica, estos tienen una distribución al azar, por lo que al efectuar la oxidación de estos con el ácido, se obtienen oligómeros con un índice de polidispersidad cercano a 2.

b.- Degradación por oxidación del HN.

El HN se puede degradar por oxidación empleando ácido peryódico para romper los dobles enlaces y formar oligómeros con grupos funcionales aldehídos y cetonas. El porcentaje de ruptura de los dobles enlaces del polímero se regula mediante la relación molar H_5IO_6/I , donde I es una unidad monomérica.

Mediante esta ruta de degradación se emplea el doble de ácido peryódico, que en la ruta en la que el HN ha sufrido previamente la formación de grupos epóxido; por lo que el mecanismo de oxidación involucra dos pasos: en el primero el ácido peryódico reacciona con el doble enlace para formar un grupo epóxido o un ?-glicol (Figura 41) y en el segundo paso el epóxido o un ?-glicol se rompe por reacción con otra molécula de ácido peryódico para obtener los oligómeros funcionalizados (Figura 42); además, se considera que el segundo paso es mucho más rápido que el primero por que en los productos no se detectan grupos epóxido o glicol.

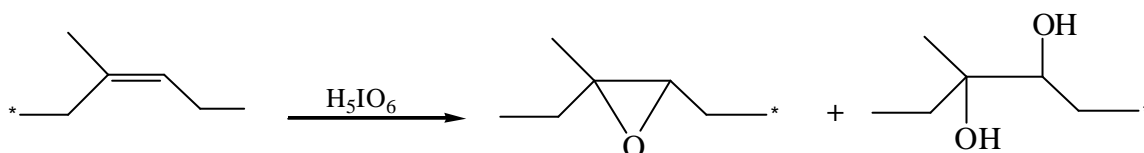


Figura 41 – Primer paso en la degradación del HN por oxidación.

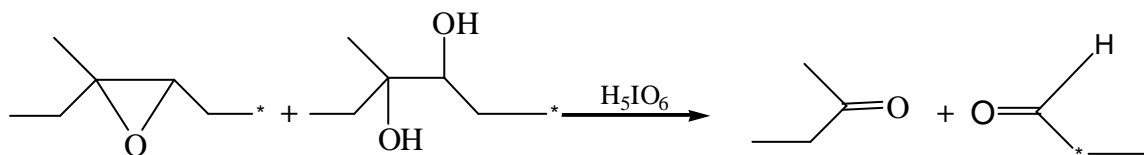


Figura 42 – Segundo paso en la degradación del HN por oxidación.

Experimentalmente, se ha encontrado que en esta reacción el grado de ruptura de los dobles enlaces es menor que lo estimado por lo que no se tiene control sobre la longitud de cadena de los oligómeros.^[120]


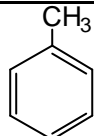
Cualquiera que sea la ruta de degradación por oxidación, se da una ruptura al azar de los dobles enlaces, por lo que se logran obtener oligómeros con bajo peso molecular y polidispersidades cercanas a 2; pero no se tiene control sobre la longitud de los oligómeros formados y por ende del peso molecular; además como los oligómeros tienen grupos terminales funcionales aldehídos y/o cetonas, tampoco se tiene control sobre los grupos funcionales, por lo que no se puede hablar de la formación de telequéricos. Como se comentó anteriormente los oligómeros telequéricos son productos bien definidos por su estructura, peso molecular y funcionalidad igual a 2.

CAPÍTULO 3 - Procedimiento Experimental

3.1 - REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN

DISOLVENTES


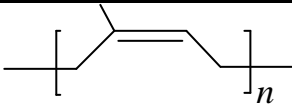
Los disolventes utilizados son los siguientes:

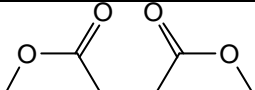
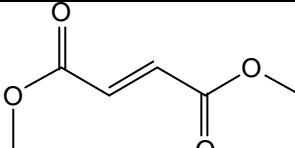
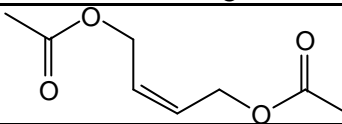
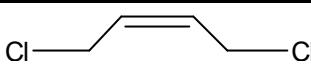

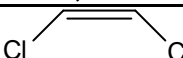
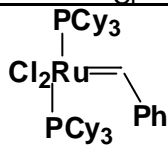
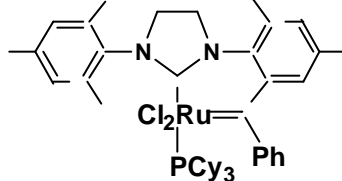
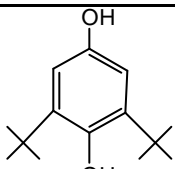
Nombre	Fórmula	Temperatura de ebullición [°C]	Riesgos
Acetona	CH ₃ -CO-CH ₃	56	Inflamable, irritante
Cloroformo	CHCl ₃	60	Cancerígeno, mutagénico
Cloroformo- <i>d</i>	CDCl ₃	60	Cancerígeno, mutagénico
Dicloroetano	Cl -CH ₂ -CH ₂ -Cl	83	Cancerígeno, mutagénico
Metanol	CH ₃ -OH	65	Inflamable, tóxico
THF grado HPLC		66	Inflamable, irritante
Tolueno		110	Inflamable, tóxico

Los disolventes empleados son de la marca Aldrich, excepto el cloroformo HPLC que es de la marca Mallinckrodt. El dicloroetano fue secado con hidruro de calcio y destilado, antes de ser usado.

REACTIVOS

Los reactivos utilizados son los siguientes:

Nombre	Fórmula	Peso molecular [g/mol]	Densidad [g/mL]
<i>cis</i> -1,4-polibutadieno ¹		54	--
Hule natural ¹ (Tabasco y Guatemala)		68	--
Llanta (pulverizada)	--	--	--
Ácido clorhídrico	HCl	36.5	
Hidruro de calcio	CaH ₂	25	

Maleato de dimetilo		144.13	1.15
Fumarato de dimetilo		144.13	1.15
<i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno		172.18	1.080
<i>cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno, 95%		125	1.188
<i>trans</i> -1,4-dicloro-2-buteno, 85%		125	1.188
<i>cis</i> -1,2-dicloro etileno		99.94	1.284
Catalizador de Grubbs de la primera generación ²	 Ph = fenil Cy = clohexil	822.96	--
Catalizador de Grubbs de la segunda generación ³	 Ph = fenil Cy = clohexil	849	--
2,5-di-terbutil-hidroquinona		222.32	

¹ Peso de la unidad monomérica

² dicloruro de rutenio (IV) bencilideno bis(triciclohexilfosfina)

³ cloruro de rutenio (IV) [bencilideno] triciclohexil fosfina [1,3 - bis (2,4,6 - trimetil fenil) - 4,5 - dihidroimidazol - 2 - ilideno]

Todos los reactivos empleados son de grado analítico de marca Aldrich, a excepción de: el catalizador de Grubbs de la primera generación que es de marca Strem Chemical; el hule natural, traído de las plantaciones de Tabasco y Guatemala y obtenido mediante el proceso descrito en la sección 2.1; y las llantas trituradas obtenidas mediante el proceso criogénico (sección 2.3).

INSTRUMENTACIÓN

Balanza analítica, línea de vacío, instrumentos de destilación, rotavapor, termómetro, soporte universal, pinzas, picetas, filtros para el cromatógrafo GPC, tapones de hule, jeringas de vidrio, agujas metálicas, pipetas pascal, propipetas, papel filtro, agitadores magnéticos, vasos de precipitados, matraces de bola, matraces kitazato, embudos de porcelana, tubos de ensayo, baño de silicón, viales, frascos con tapa metálica y parrilla de calentamiento.

EQUIPO EMPLEADO

- ?? Espectrómetro RMN 300 MHz (^1H , ^{13}C) Varian modelo Unity 300.
Disolvente: cloroformo deuterado.

- ?? Cromatografía de permeación en gel (GPC), Marca Waters modelo 150 C
Disolvente: THF grado HPLC.

- ?? Espectrómetro de masas (SM), Marca Jeol, Modelo JMS-AX505HA acoplado a un cromatógrafo de gases (GC) Marca HP Ultra con una columna de 25 m, diámetro de 0.2 mm y empaques de silicón. La temperatura de inyección a la columna fue de 280 °C y la temperatura máxima de 305 °C. El espectrómetro de masas permite determinar pesos moleculares aproximadamente hasta 700, pero al acoplarlo al cromatógrafo de gases el intervalo disminuye hasta 450.

- ?? Centrífuga SOLBAT C - 500 (3500 RPM)
Volts 127, Hertz 50-60, Amps. 10

- ?? Espectrofotómetro de infrarrojo (FT- IR), Marca Nicolet modelo 510P.
Agente dispersante KBr

3.2 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL HULE NATURAL (Tabasco y Guatemala) Y DEL POLIBUTADIENO, CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.

La depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular de polímeros insaturados (sección 2.4) ocurre a altas concentraciones de polímero, en presencia de olefinas lineales, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena (ATC), obteniéndose así oligómeros telequéricos. El procedimiento para efectuar este tipo de reacciones de depolimerización, fue el siguiente:

Se pesaron 0.5 gramos del polímero (hule natural de Tabasco o de Guatemala y de *cis*-1,4 – polibutadieno) y se colocaron en un matraz de bola con un agitador magnético; con la ayuda de la línea de vacío se evacuó el aire y se inyectó nitrógeno gaseoso N_2 (g), con la finalidad de asegurar una atmósfera inerte para la reacción.

En seguida se inyectó el disolvente en el matraz y la mezcla se puso en agitación hasta obtener el polímero disuelto, sin embargo; en algunos casos el hule natural resultó ser parcialmente soluble y, en un menor número de ocasiones resultó ser completamente insoluble y experimentar únicamente inchamiento. Este fenómeno se presenta por que el hule natural con el tiempo se va entrecruzando debido a la presencia de grupos polares (impurezas) en su estructura. Cuando se presentó esta situación, las muestras fueron desechadas y sólo se trabajó con muestras en las que el hule fuera 100% solvatado. De ambos hules (Guatemala y Tabasco), el HN de Tabasco es el que presenta una mayor cantidad de impurezas, como se puede constatar comparando los espectros de RMN 1H (Figura 46 y Figura 48) mostrados en la sección 4.1.

La concentración del polímero en la disolución fue del 10% en todos los casos. El disolvente empleado en todas las reacciones de depolimerización vía metátesis fue dicloroetano (CH_2Cl_2), seleccionado por que en él son solubles todos los polímeros, el catalizador y las olefinas y; por ser un disolvente aprótico,

característica ampliamente deseable para eviatar la desactivación del catalizador. Otra precaución que se tomó fue la eliminación de las impurezas del disolvente para evitar, de la misma forma, la desactivación del catalizador o las reacciones secundarias. Por lo tanto, el dicloroetano fue previamente destilado y secado con hidruro de calcio CaH_2 , antes de ser utilizado.

Una vez disuelto el polímero, se inyectó la olefina (ATC) en distintas relaciones molares con respecto al hule. Se probaron con las siguientes 4 relaciones molares: hule:olefina = 1:1, 4:1, 10:1 y 20:1; para determinar el control sobre la estructura y los pesos moleculares de los oligómeros telequéricos. Las olefinas empleadas fueron: Maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,2-dicloro etileno, *cis*-1,4- dicloro -2- buteno y *trans*-1,4-dicloro -2-buteno; las cuales estaban en atmósfera de N_2 (g). Como se puede observar, las olefinas tienen distintos grupos funcionales y estos se encuentran en diferente posición con respecto al doble enlace (? , ?).

El último reactivo que se adicionó fue el catalizador, el cual se disolvió previamente en CH_2Cl_2 y se puso en atmósfera de N_2 (g). Para estas reacciones se emplearon los catalizadores de Grubbs de la primera y segunda generación, en distintas relaciones con respecto al polímero: polímero /catalizador = 1000, 2000, 4000. En trabajos anteriores se ha demostrado que estas relaciones polímero /catalizador, ofrecen suficientes sitios activos para que ocurrirá la depolimerización.

Finalmente la reacción se colocó en baño de silicón, con agitación a una temperatura constante de 45° C. Para todas las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada se empleó el procedimiento descrito anteriormente, a excepción de las reacciones que se efectuaron en condiciones de depolimerización en masa, a las cuales no se les adicionó disolvente; de tal forma que el único disolvente presente en la reacción fue el que provenía de la solución del catalizador. Los tiempos de reacción variaron desde 6 hasta 72 horas.

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

Los oligómeros telequéricos generados por las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada, se obtuvieron de la siguiente manera:

Después de transcurrido el tiempo de la reacción se retiró el matraz con los productos obtenidos, del baño de silicón, y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente el contenido del matraz se vertió lentamente en un vaso de precipitado (con agitación) que contenía una solución de metanol CH_3OH /ácido clorhídrico HCl y estabilizador (2,5-di-terbutil-hidroquinona). El ácido clorhídrico se utilizó para desactivar el catalizador y el metanol para precipitar los productos de reacción y retirar la olefina que quedó sin reaccionar. Sin embargo, no todos los productos de las reacciones de depolimerización precipitaron por lo se obtuvieron dos tipos de productos:

a.- Productos líquidos (no precipitaron), obtenidos de las reacciones de depolimerización en las que se utilizaron preferentemente relaciones molares polímero:olefina = 1:1, estos productos son líquidos color ámbar en el caso de los oligómeros del hule natural y, de color café oscuro en el caso de los oligómeros del *cis* -1,4-polibutadieno y; **b.-** Productos en forma de una pasta viscosa (los que si precipitaron) obtenidos de las reacciones de depolimerización en las que se utilizaron las relaciones molares polímero:olefina = 4:1, 10:1 y 20:1. Los productos líquidos se colocaron en el rotavapor con el objeto de retirar el dicloroetano y el alcohol metílico.

Finalmente, ambos tipos de productos de reacción, se colocaron en el desecador, por un periodo de tres horas y una vez secos, fueron pesados con el objeto de obtener, por gravimetría, el rendimiento de la reacción.

3.3 – CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.

Las técnicas de caracterización que permitieron identificar a los oligómeros con estructuras bien definidas, obtenidos a partir de las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada fueron: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H , ^{13}C), cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

Todas las muestras se analizaron por RMN ^1H . Para ello, en un tubo especial de RMN, se disolvieron 30 mg de muestra en cloroformo deuterado; de manera que la muestra quedó con una alta concentración.

La determinación de pesos moleculares se hizo mediante GPC, el equipo se calibró previamente con estándares de poliestireno monodisperso, el estándar más pequeño que se utilizó fue de 474 y el más grande de 2 630 000. La curva de calibración se muestra en la Figura 43.

Para preparar las muestras, se disolvieron los diversos oligómeros obtenidos de las reacciones de degradación, en THF grado HPLC; posteriormente se filtraron usando una membrana millipore (de 0.45 μm ϕ poro) y por último, con una microjeringa se tomaron 100 μL y se inyectaron al equipo. El THF que se empleó para preparar las muestras había sido previamente clarificado, empleando para ello un matraz kitazato, un filtro y vacío.

Por GPC sólo se analizaron las muestras cuyos pesos son superiores a 500 debido a que esta técnica sólo permite identificar pesos moleculares altos. Para determinar pesos moleculares más bajos se empleó cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, mediante esta técnica las muestras no necesitan una preparación especial, estas se inyectan directamente al equipo.

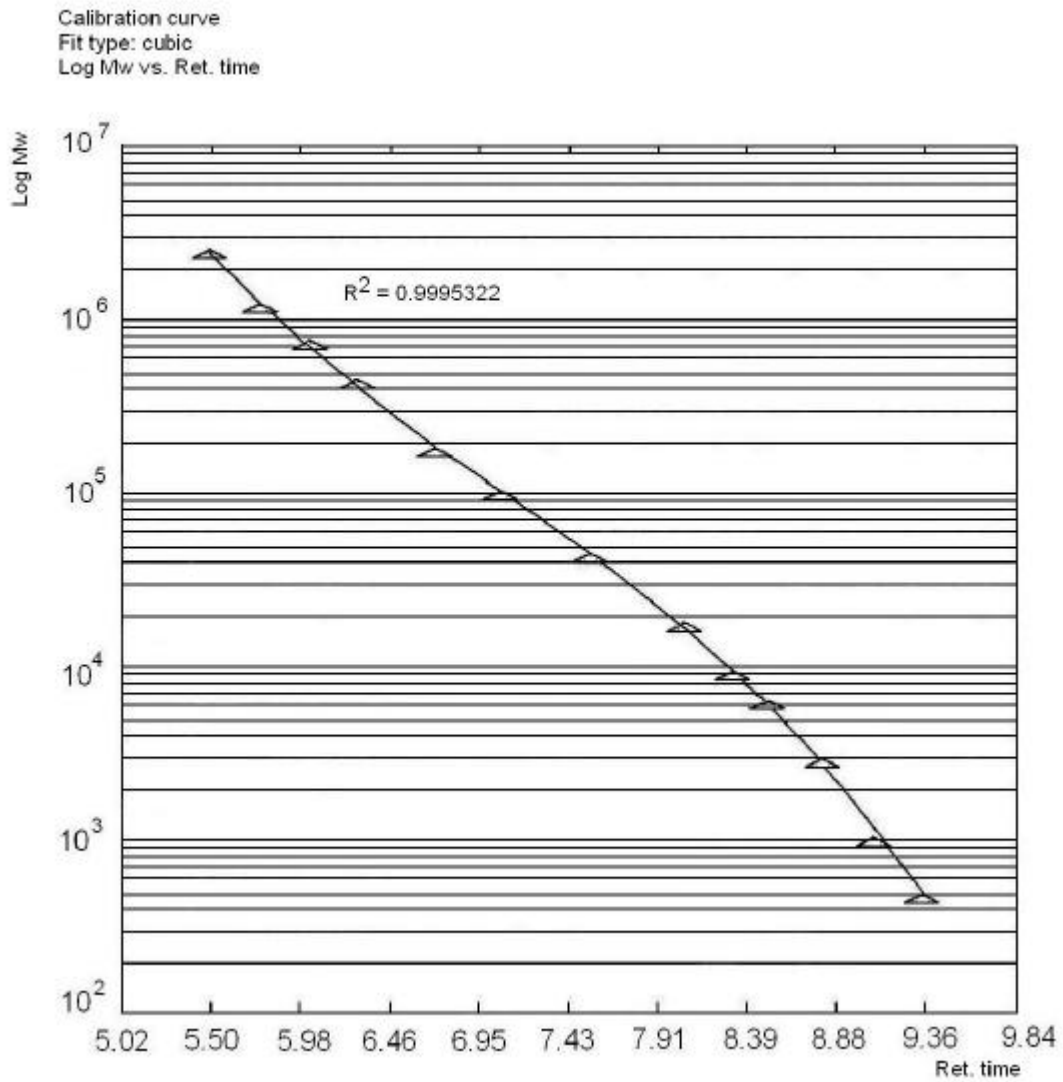


Figura 43 - Curva de calibración utilizada para el análisis para cromatografía de permeación en gel.

CAPÍTULO 4 – Resultados y Discusión

4.1–CARACTERIZACIÓN DEL PB Y DEL HULE NATURAL (Tabasco y Guatemala).

Con el objeto de conocer el peso molecular inicial de los hules empleados en las reacciones de depolimerización, así como confirmar su estructura; el *cis*-1,4-polibutadieno y el hule natural (de Tabasco y de Guatemala) se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Caracterización para *cis*-1,4-polibutadieno:

Caracterización por ^1H RMN (300 MHz): ? 2.08 (H_b), 5.38 (H_a).

Caracterización por ^{13}C RMN (300 MHz): ? 129.58(?), 27.39(?).

GPC (THF, pesos relativos a estándares de poliestireno monodisperso):

$M_n = 9.10 \times 10^5$, PDI = 2.20

Caracterización para hule natural (Tabasco):

Caracterización por ^1H RMN (300 MHz): ? 1.65 (H_a), 2.01 (H_b), 5.4 (H_c).

Caracterización por ^{13}C RMN (300 MHz): ? 136(?), 125(?), 33(?), 27(?), 24(?).

GPC (THF, pesos relativos a estándares de poliestireno monodisperso):

$M_n = 4.41 \times 10^5$, PDI = 1.61

Caracterización para hule natural (Guatemala):

Caracterización por ^1H RMN (300 MHz): ? 1.65 (H_a), 2.01 (H_b), 5.10 (H_c).

Caracterización por ^{13}C RMN (300 MHz): ? 135.02(?), 125.03(?), 32.21(?), 26.41(?), 23.42(?).

GPC (THF, pesos relativos a estándares de poliestireno monodisperso):

$M_n = 1.78 \times 10^6$, PDI = 1.52

En las Figuras 44 y 45 se muestran los espectros de RMN ^1H , ^{13}C para el *cis*-1,4-PB, en las Figuras 46 y 47 se muestran los mismos espectros para el HN de Tabasco y; finalmente en las Figuras 48 y 49 se muestran los espectros para el HN de Guatemala.

En la Tabla 4 se pueden ver los pesos moleculares correspondientes a los hules (*cis*-polibutadieno, HN de Tabasco y HN de Guatemala) obtenidos por GPC y expresados como peso molecular promedio en número M_n , peso molecular promedio en peso M_w y el índice de polidispersidad ($\text{PDI} = M_w/M_n$).

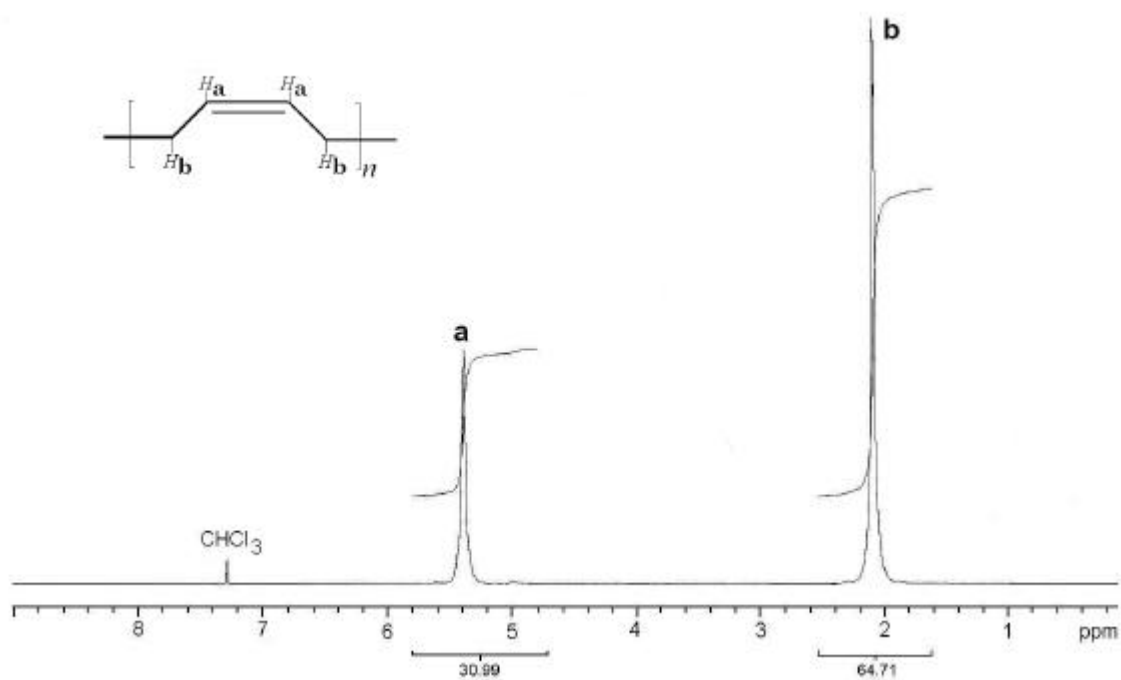


Figura 44 - Espectro de RMN ^1H del *cis*-1,4-polibutadieno.

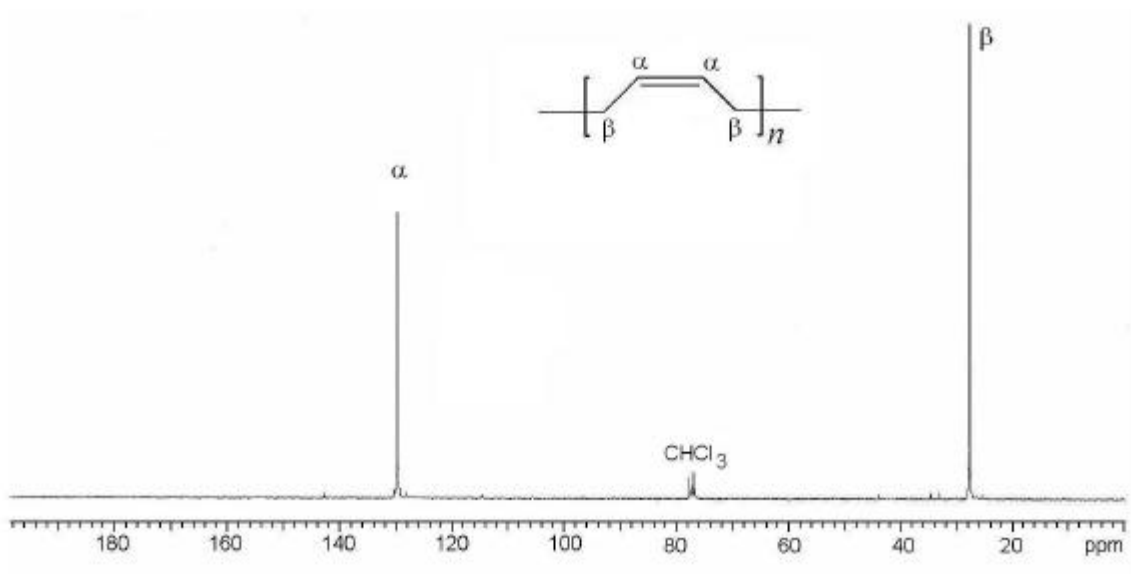


Figura 45 - Espectro de RMN ^{13}C del *cis*-1,4-polibutadieno.

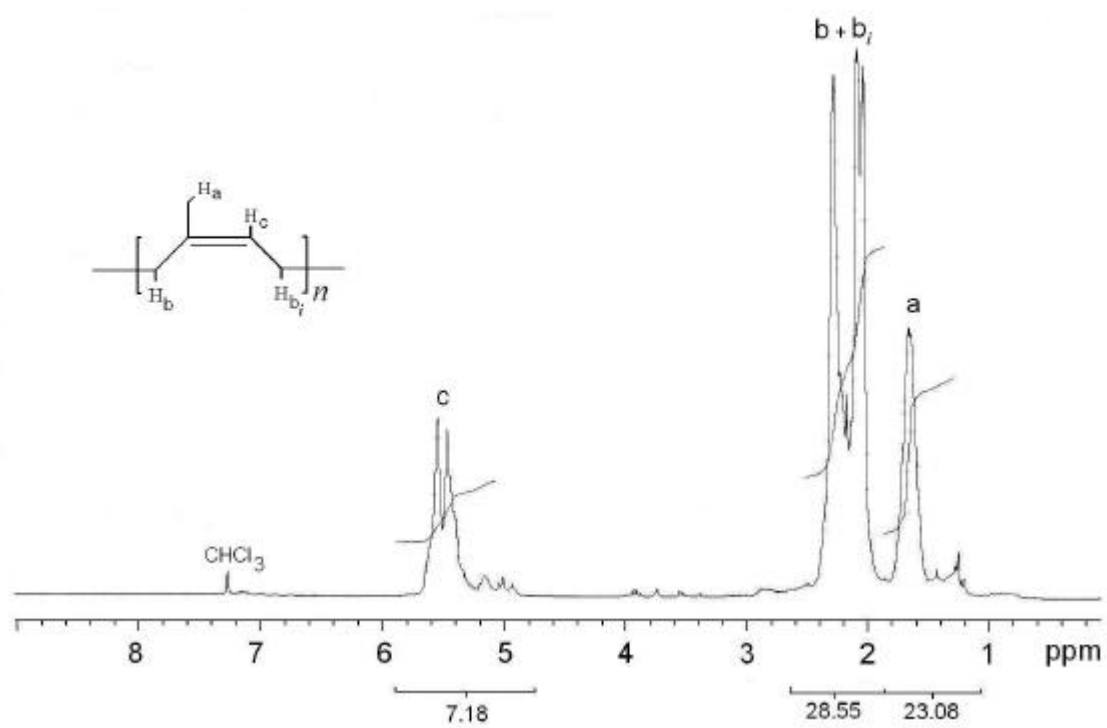


Figura 46 - Espectro de RMN ^1H del HN de Tabasco.

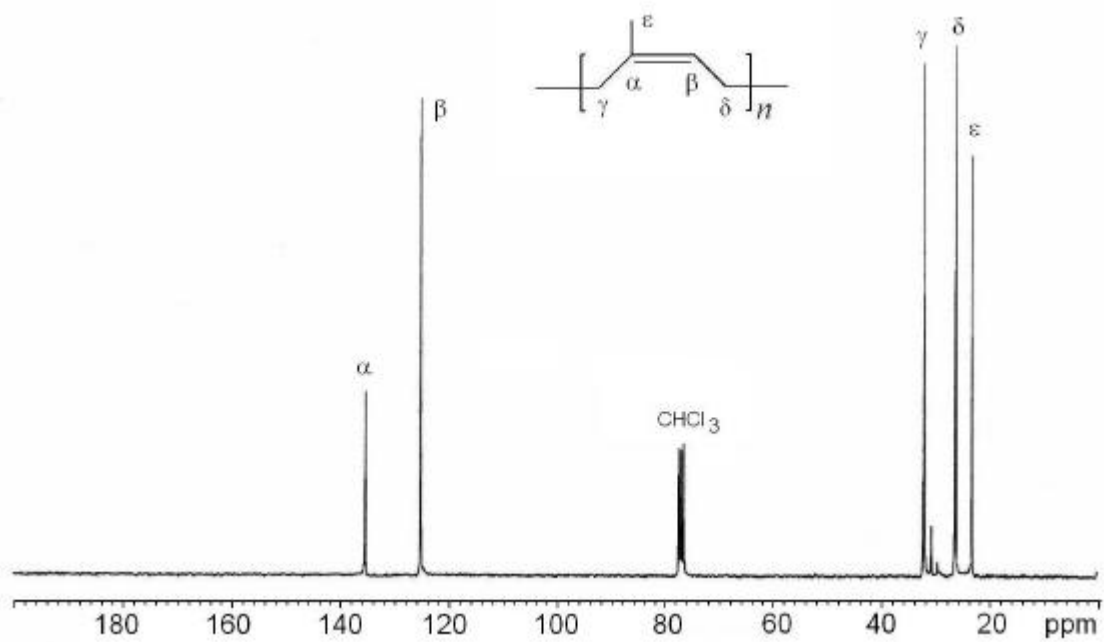


Figura 47 - Espectro de RMN ^{13}C del HN de Tabasco.

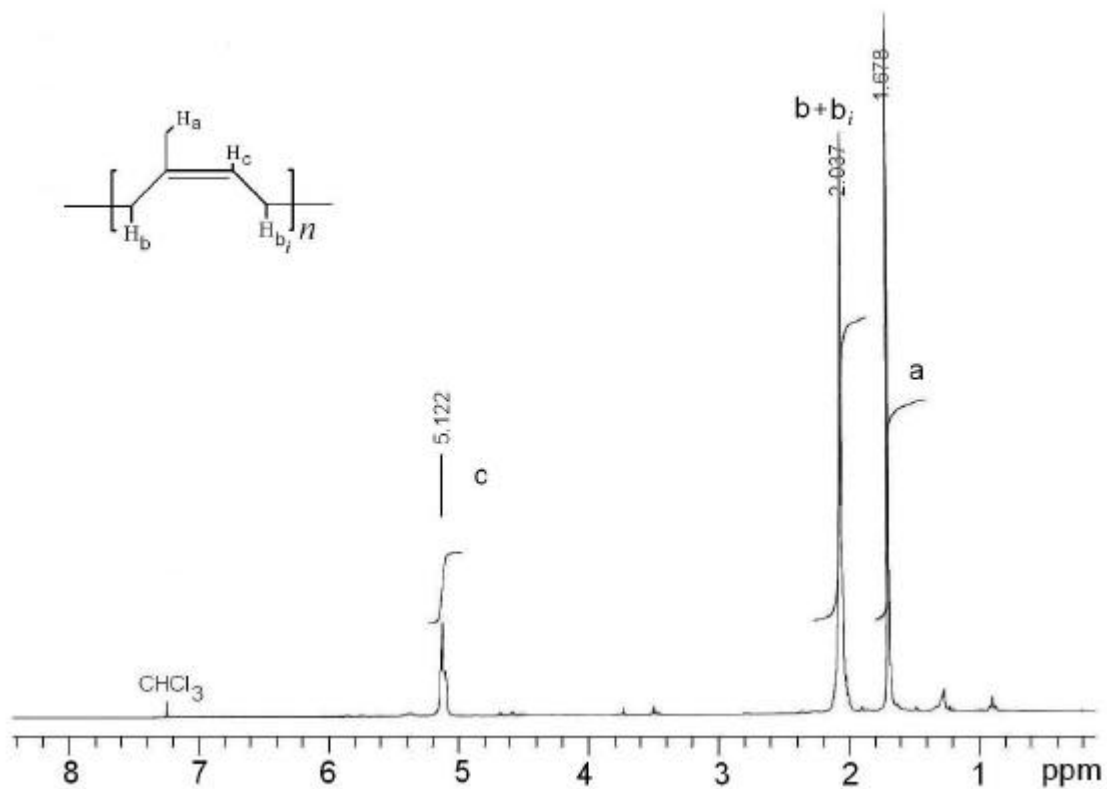


Figura 48 - Espectro de RMN ^1H del HN de Guatemala.

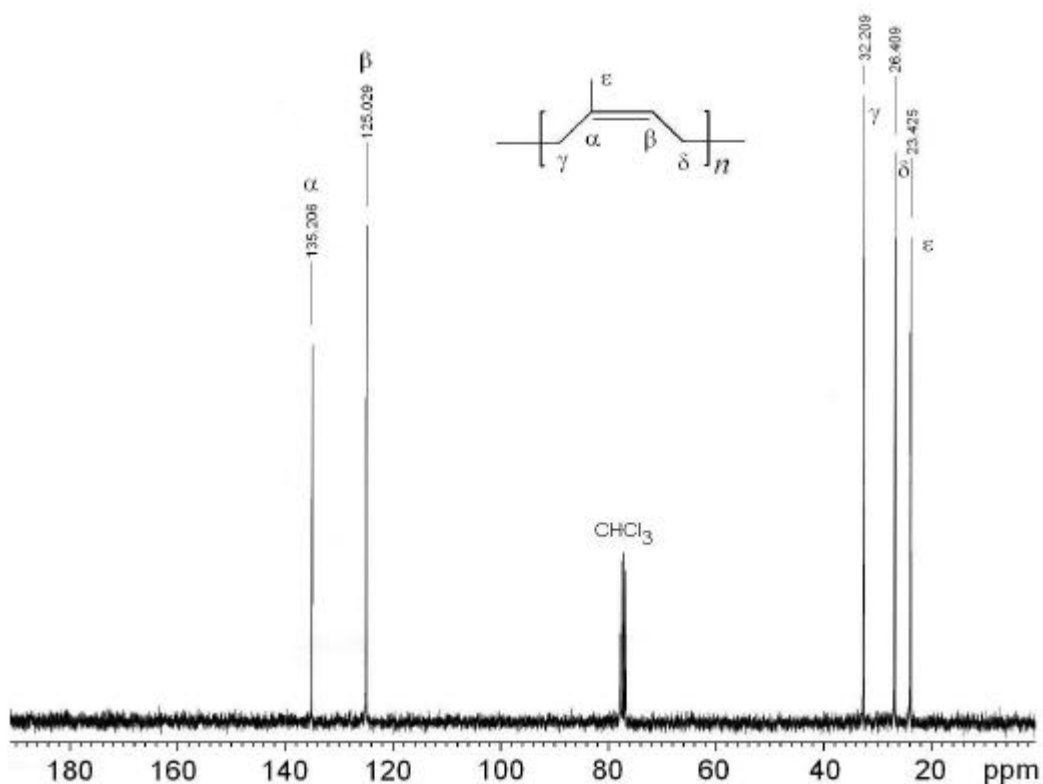


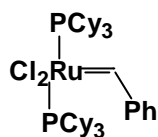
Figura 49 - Espectro de RMN ^{13}C del HN de Guatemala.

Tabla 4 - Pesos moleculares de los hules obtenidos mediante GPC.

HULE	Mw	Mn	Mw/Mn
<i>cis</i> -1,4-PB	2.00×10^6	9.10×10^5	2.20
HN (Tabasco)	7.12×10^5	4.41×10^5	1.61
HN (Guatemala)	2.72×10^6	1.78×10^6	1.52

Para efectuar las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-PB y del HN (de Tabasco y de Guatemala), se emplearon los catalizadores de Grubbs de la primera **(I)** y segunda generación **(II)**.

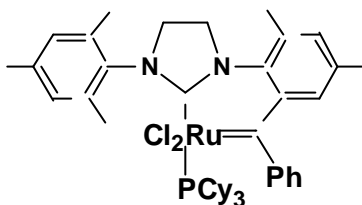
En las Figuras 50 y 51 se muestran las estructuras de los catalizadores y se puede observar como el catalizador de Grubbs de la primera generación contiene dos ligantes del tipo triciclohexil fosfina (PCy_3), en tanto que en el catalizador de Grubbs de la segunda generación, contiene un ligante PCy_3 y un ligante N-heterocíclico el cual es menos lábil.



I

Ph = fenil
Cy = clohexil

Figura 50 - Estructura del catalizador de Grubbs de la primera generación: Dicloruro de rutenio (IV) bencilideno bis(triciclohexilfosfina).



II

Ph = fenil
Cy = clohexil

Figura 51 - Estructura del catalizador de Grubbs de la Segunda Generación: Cloruro de rutenio (IV) [bencilideno] triciclohexil fosfina [1,3 – bis (2,4,6 – trimetil fenil) – 4,5 – dihidroimidazol – 2 – ilideno].

4.2 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL *cis*-PB CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.

Como se indicó en la sección 2.4 las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada de polímeros insaturados ocurren en presencia de un agente de transferencia de cadena (ATC), lo que permite controlar el peso molecular y la estructura de los oligómeros formados. En la Figura 52 se muestra el esquema general de este tipo de reacciones para el PB y, podemos observar como la olefina (ATC) se adiciona en forma de grupos terminales en ambos extremos de los oligómeros, obteniendo así oligómeros funcionalizados también llamados telequéricos.

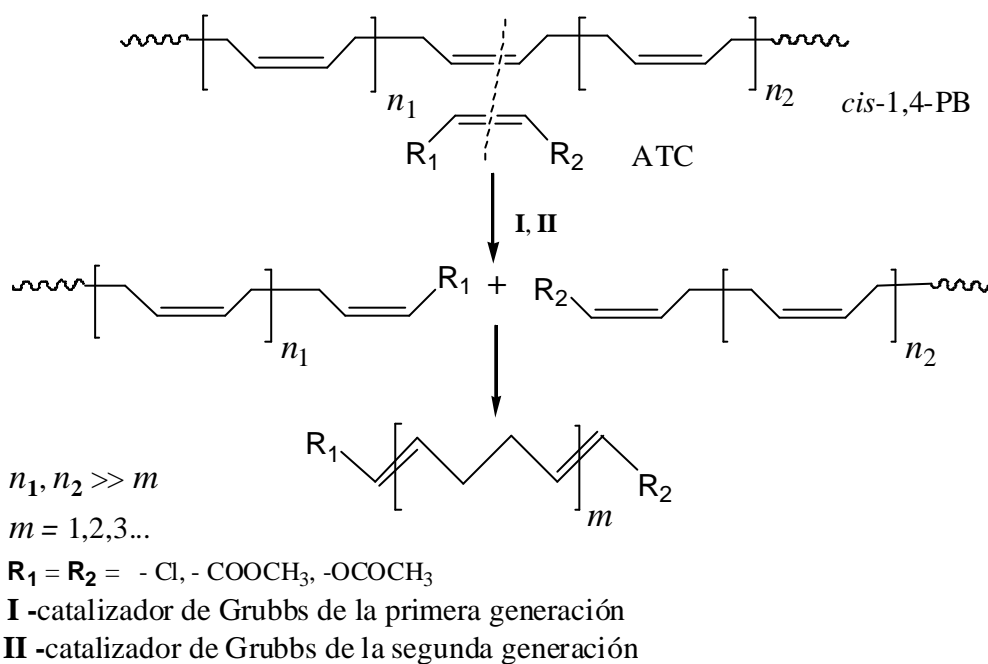


Figura 52 - Reacción de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno.

En la presente investigación se realizó la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB empleando como ATC las olefinas α, β funcionalizadas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, *cis*-1,2-dicloroetileno, maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo; empleando los catalizadores de Grubbs de la primera (**I**) y segunda generación (**II**).

a).- Depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno y *cis*-1,2-dicloroetileno.

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, *cis*-1,2-dicloro etileno. Las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a temperatura constante de 45 °C, con una concentración del 10% del polímero en dicloroetano, a excepción de las reacciones **1**, **7** y **11**, en las que el único disolvente presente durante la reacción, fue el que provenía de la disolución del catalizador.

Tabla 5 - Reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con diversas olefinas ¹-,² -funcionalizadas.

No.	Olefina	Pol/ol ⁵	Tr ⁶ [h]	[C=C]/Ru ⁷	% Rend	Peso Teor.	RMN Mn ⁸	GPC ⁹	
								Mn	Mw/Mn
<i>cis</i>-1,4-polibutadieno								9.10 x10⁵	2.20
1⁴	acetoxi ¹	10:1	48	1000	70.85	712	5900	5968	3.37
2	acetoxi	1:1	1	1000	91.98	226	388	226 ¹⁰	
3	acetoxi	1:1	3.5	1000	93.46	226	334	226 ¹⁰	
4	acetoxi	1:1	20	1000	94.32	226	226	226 ¹⁰	
5	acetoxi	1:1	72	1000	95.63	226	226	226 ¹⁰	
6	acetoxi	10:1	6	4000	91.56	712	739	1652	3.27
7	acetoxi	10:1	48	1000	96.11	712	712	835	2.30
8	acetoxi	1:1	20	2000	92.75	226	226	-	-
9	dicloro ²	1:1	72	1000	85.46	179	179	233 ¹⁰	
10	dicloro ²	1:1	24	2000	81.13	179	827	395 ¹⁰	
11	dicloro etileno ³	2:1	24	2000		205		782 423	2.10

¹ *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, ² *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, ³ *cis*-1,2-dicloro etileno

⁴ En esta reacción se empleó catalizador de Grubbs de la primera generación (**I**), en todas las demás se empleó catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**).

⁵ Pol/OI – Relación polímero/olefina.

⁶ Tiempo de reacción en horas.

⁷ [C = C]/Ru – Relación dobles enlaces (polímero+olefina)/dobles enlaces del catalizador.

⁸ Peso molecular determinado por análisis de grupos terminales (¹H RMN), asumiendo Fn = 2.

⁹ Pesos determinados por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

¹⁰ Peso determinado por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

Las reacciones **2**, **3**, **4** y **5** de la tabla anterior muestran la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno a distintos tiempos de reacción. Comparando los pesos moleculares obtenidos por análisis de grupos terminales por RMN ^1H se observa que éste disminuye rápidamente, reacción **2**, tiempo de reacción 1 hora; pero no se alcanza el equilibrio, pues aunque en esta reacción se logró detectar, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, el 1,8-diacetoxi-2,6-octadieno (dieno monomérico con peso de 226, $m = 1$); éste representa sólo un pequeño porcentaje de los productos de reacción. Sin embargo, en los productos de la reacción **5** se detectó el 1,8-diacetoxi-2,6-octadieno (dieno monomérico $m = 1$) con un porcentaje de 33.68% y el 1,12-diacetoxi-2,6,10-dodecatrieno ($m = 2$) con un 7.59%.

En la Figura 53 se muestra el espectro de masas del 1,8-diacetoxi-2,6-octadieno (dieno monomérico) obtenido en la reacción **5**.

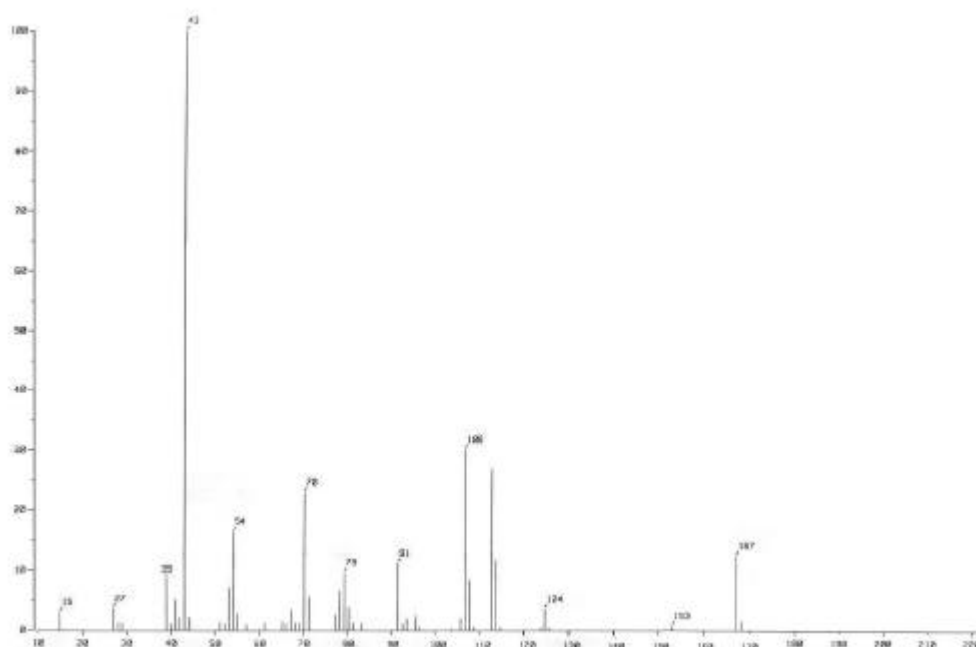


Figura 53 - Espectro de masas de los productos de la reacción **5** (Tabla 5)

Para determinar el peso molecular de los productos de reacción mediante el análisis de grupos terminales por RMN ^1H , se calcula la relación experimental: (dobles enlaces)/grupos terminales y se compara con las distintas relaciones teóricas, determinadas para cada uno de los oligómeros con $m = 1,2,3\dots$ etc. El valor de m y por ende, el peso molecular se determinan en función de la concordancia de ambos valores: Experimental y teórico.

En la Figura 54 se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de la reacción **5**, en la que se empleó la relación molar pol/olefina 1:1; y se observa que con un desplazamiento $\delta = 2.058$ ppm aparece la señal que corresponde a los protones metílicos de la unidad de butadieno (**Hd**) y a los protones de los metilenos terminales de la olefina (**Ha**), en $\delta = 4.582 - 4.668$ ppm aparece la señal que corresponde a los protones metílicos de la olefina los cuales integran para 22.12, finalmente los protones del doble enlace, correspondientes a la unidad de butadieno (**Hc_i**) y a la olefina (**Hc**) aparecen en $\delta = 5.38 - 5.42$ ppm y $\delta = 5.746 - 5.863$ ppm respectivamente, e integran para 21.23.

La relación experimental para los productos de la reacción **5** es $\text{CH}=\text{CH}/-\text{CH}_2- = (\text{Hc}_i + \text{Hc})/\text{Hb} = (21.23)/22.12 = 0.96$ y la relación teórica $\text{CH}=\text{CH}/-\text{CH}_2-$ para el dieno monomérico ($m = 1$) es $4/4=1$.

Por la concordancia de los valores experimental y teórico se concluye que la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB, llegó hasta la formación de 1,8-diacetoxi-2,6-octadieno (dieno monomérico, $m = 1$), resultado esperado de acuerdo a la relación pol/ol = 1:1 empleada en la reacción.

En el espectro de RMN ^1H (Figura 54) para los productos de la reacción **5**, además se observa que durante la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB, se presenta la isomerización *cis/trans* de los dobles enlaces del polímero. Esto se aprecia claramente en la señal correspondiente a los dobles enlaces ya que $\delta = 5.38$ ppm aparecen los protones en configuración *cis* y en $\delta =$

5.42 ppm los protones en configuración *trans*. En el polibutadieno inicial solo aparece una señal en $\delta = 5.38$ ppm, correspondiente a los protones de los dobles enlaces en configuración *cis* (Figura 44).

La isomerización *cis/trans* puede presentarse en las reacciones de depolimerización vía metátesis debido a que cuando se forma el intermediario metal-ciclobutano, existen puros enlaces sigma y la molécula tiene la posibilidad de rotar. Por esta razón, aunque se partió de un polímero que tenía configuración *cis* (*cis*-1,4-PB), los oligómeros pueden tener ambas configuraciones (*cis/trans*).

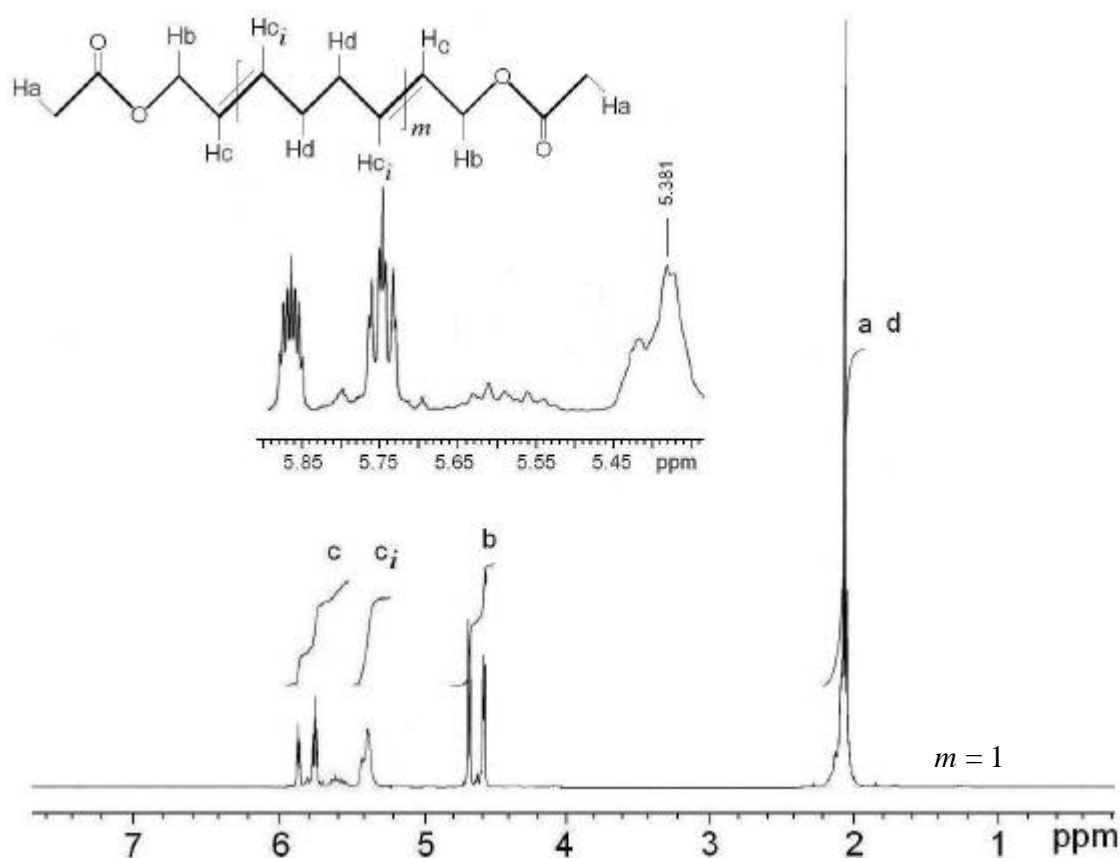


Figura 54 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (Reacción 5, Tabla 5).

En la reacción **7** también se empleó como agente de transferencia de cadena la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, pero se cambió la relación polímero/olefina a 10:1, razón por la cual se espera que, de acuerdo al esquema de reacción mostrado en la Figura 52, el decámero (oligómero telequérico con diez unidades de butadieno, $m = 10$) sea el producto principal. En la Figura 55 (**b**) se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de esta reacción y, se observa que en $\delta = 2.053$ ppm aparece la señal correspondiente a los protones de los metilos de la olefina terminal y de los metilos de la unidad de butadieno, en $\delta = 4.52 - 4.61$ ppm aparece la señal que corresponde a los protones metílicos de la olefina los cuales integran para 5.44 y, finalmente los protones del doble enlace, correspondientes a la unidad de butadieno (Hc_i) y a la olefina (Hc) aparecen en $\delta = 5.381$ ppm y $\delta = 5.746 - 5.863$ ppm respectivamente, e integran para 28.02.

Calculando la relación experimental para los productos de la reacción **7** es $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_2$ ó $(\text{Hc}_i + \text{Hc})/\text{Hb} = (28.02)/7.44 = 3.76$ y la relación teórica $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_2$ para $m = 10$ es $22/6 = 3.66$; como ambas relaciones son prácticamente iguales, el peso molecular teórico es igual al peso experimental (determinado por análisis de grupos terminales por RMN ^1H) = 712 ; sin embargo, ambos pesos son ligeramente menores que el peso obtenido por GPC $M_n = 835$, $M_w/M_n = 2.3$. En Figura 56 se muestra el cromatograma para los productos la reacción **6**.

En esta reacción el único disolvente empleado fue el proveniente la solución del catalizador, es decir se realizó prácticamente en masa y a pesar de ello se efectuó la depolimerización de manera eficiente. Esto es importante para la degradación de hules reticulados.

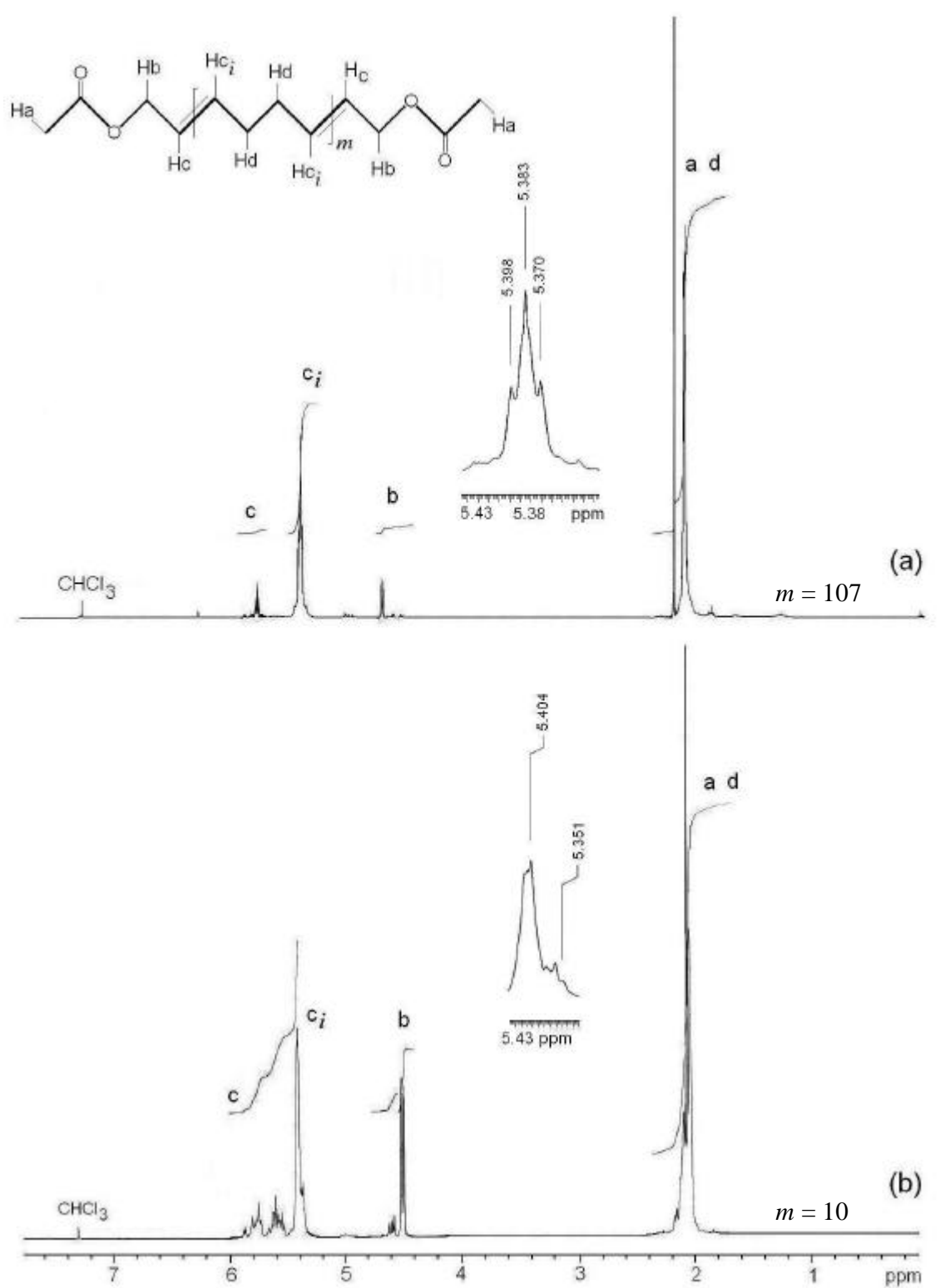
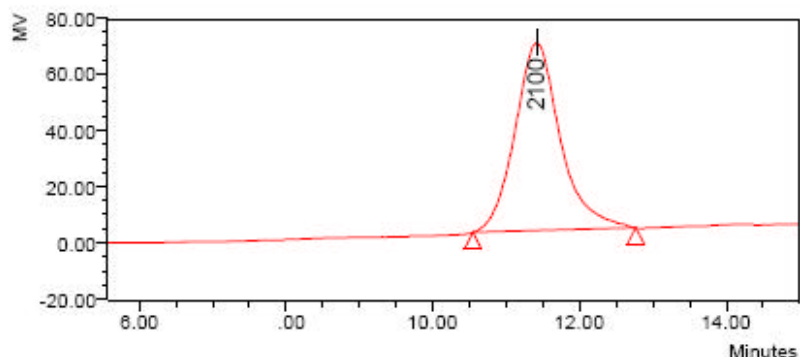


Figura 55 - Productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y: **(a)**- catalizador de Grubbs de la primera generación (reacción 1, Tabla 5) y **(b)**- catalizador de Grubbs de la segunda generación (reacción 7, Tabla 5).

Curva de Distribucion de Pesos Moleculares Promedio para GPC



Resultados Curva de Distribucion GPC

	Nom. Dist.	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	PDI
1		1652	3805		2100	2591	3002	2.3

Figura 56 - Cromatograma de los productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (reacción **6**, Tabla 5).

De acuerdo a estos resultados se demuestra la eficacia de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC y, del catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**) en las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada en presencia de olefinas altamente funcionalizadas. Sin embargo, el catalizador de Grubbs de la primera generación (**I**) no es tan eficiente, esto se observa comparando los resultados de las reacciones **7** y **1**.

De acuerdo al esquema general de la reacción (Figura 52), para la reacción **7** en la que se empleó catalizador de Grubbs de segunda generación, la depolimerización procedió hasta la obtención de los oligómeros telequéricos esperados ($m = 10$) con un rendimiento del 96.11%; en tanto que para la reacción **1**, en la que se empleó el catalizador de Grubbs de primera generación, la depolimerización no fue tan eficiente; el peso molecular experimental ($m = 107$, 5900g/mol) fue muy superior al peso teórico (712g/mol) y el rendimiento de la reacción fue del 70.85%

En la Figura 55 (b) se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de la reacción 7 donde se empleó catalizador de Grubbs de la segunda generación (II) y en la misma Figura en (a) se muestra el espectro de RMN ^1H de los productos de la reacción 1 con catalizador de Grubbs de la primera generación (I). Además en esta figura se muestran las expansiones de las señales correspondientes a los protones de los dobles enlaces y, de acuerdo a los desplazamientos se observa que en ambos casos ocurre la isomerización *cis/trans*. En la Figura 55 (a) con $\delta = 5.37$ ppm y $\delta = 5.40$ ppm aparecen las señales de los protones del doble enlace en configuración *cis* y *trans*, respectivamente. En la Figura 55 (b) $\delta = 5.35$ ppm y $\delta = 5.40$ ppm aparecen las señales de los protones del doble enlace en configuración *cis* y *trans*, respectivamente.

En las reacciones 9 y 10 se empleó como ATC una olefina clorada β -sustituida (*cis*-1,4-dicloro-2-buteno), en la reacción 10 se logró la depolimerización del PB pero de acuerdo a la relación molar pol/ol = 1:1 empleada en la reacción, se esperaba obtener el 1,8-dicloro-2,6-octadieno (dieno monomérico, $m = 1$), como producto mayoritario, sin embargo; por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se detectó que el oligómero con menor peso molecular formado fue el pentámero ($m = 5$, peso = 395). En la reacción 9 (Tabla 5) se muestra que duplicando la cantidad de catalizador, el dieno monomérico si es obtenido y el peso teórico es igual al experimental. En la figura 57 (b) se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de esta reacción y como se observa, en $\delta = 2.06$ ppm aparece la señal correspondiente a los protones de los metilenos de la unidad de butadieno (Hc), en $\delta = 4.112$ ppm aparece la señal de los metilenos correspondientes a los grupos terminales de la olefina (Ha) los cuales integran para 2.228 y, en $\delta = 5.315 - 5.822$ ppm aparecen las señales de los protones de los dobles enlaces de la unidad de butadieno (Hb_i) y de la olefina terminal (Hb), respectivamente; estos integran para 2.203.

La relación teórica dobles enlaces/olefina para el dieno monomérico ($m = 1$) = $4/4 = 1$, en tanto que la relación experimental $(\text{Hb}+\text{Hb}_i)/\text{Ha} = 2.203/2.228 = 0.988$. La

concordancia de ambas relaciones demuestra la formación del dieno monomérico. El rendimiento de la reacción fue de 85.46%. También en este espectro (Figura 57 **b**) se observa la expansión de la señal correspondiente a los dobles enlaces y de acuerdo a los desplazamientos, en $\delta = 5.3145$ ppm y $\delta = 5.3798$ ppm; una vez más se confirma que en este caso se presenta la isomerización *cis/trans* en los oligómeros telequéricos.

En la reacción **11** (Tabla 5) se muestra la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con una olefina α -sustituida como el *cis*-1,2-dicloroetileno y, por los resultados obtenidos podemos concluir que las olefinas α -sustituidas no son eficaces ATC debido a que la estructura del polibutadieno prácticamente no cambio después de la reacción; esto se muestra en la Figura 57 **(a)** donde se observa en $\delta = 2.07$ ppm la señal de los protones metílicos de la unidad de butadieno y en $\delta = 5.42$ ppm la señal de los protones de los dobles enlaces (como en el caso del espectro de RMN ^1H del *cis*-1,4-PB, Figura 44); sin embargo, en el espectro no aparece una señal que permita identificar a los protones de los dobles enlaces del ATC, después de haberse incorporado; esta señal debería aparecer $\delta = 6$ ppm. Otra evidencia de que la depolimerización vía metátesis en presencia de esta α -olefina no ocurre, se obtiene comparando los pesos moleculares determinados por GPC, para el polibutadieno inicial y para los productos de reacción y ambos son prácticamente iguales, $M_n = 909\ 091$, $M_w/M_n = 2.20$ y $M_n = 782\ 423$ $M_w/M_n = 2.10$, respectivamente (Tabla 5).

Estos resultados experimentales confirman los datos que se han obtenido mediante cálculos químicos para la metátesis cruzada de alquenameros con olefinas α , β -sustituidas ^[72], en donde se demuestra que las olefinas α -sustituidas como la ***cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno**, poseen menor energía de activación ($\Delta G^\ddagger = 18.7$ kcal/mol) al efectuar la reacción de metátesis cruzada, en comparación con una olefina α -sustituida como **la *cis*-1,2-dicloroetileno**, en la misma reacción la cual, por tener una energía de activación mayor ($\Delta G^\ddagger = 25.1$ kcal/mol), está

reacción está gobernada por su cinética por lo que no ocurre la degradación. La diferencia tan grande de energías se debe a la posición de los sustituyentes cloro, de las olefinas en α -posición con respecto a los dobles enlaces, impiden estéricamente la formación del complejo π - π con el metal de transición. Sin embargo, si el sustituyente cloro se encuentra en una posición β , esto no afecta la formación del complejo π con el rutenio y por lo tanto la depolimerización puede ocurrir.

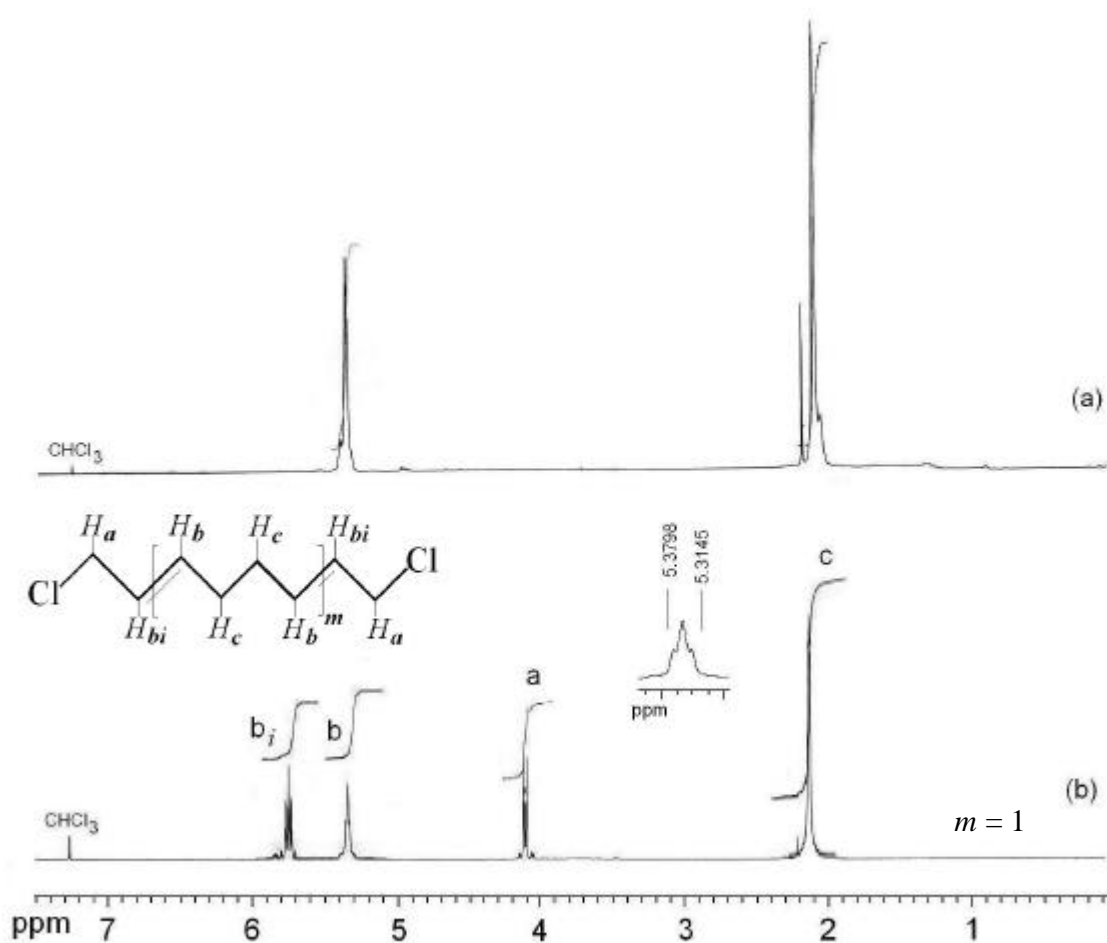


Figura 57 - Productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con: (a) – *cis*-1,2-dicloro etileno (reacción 11, Tabla 5) y (b) - *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (reacción 9, Tabla 5).

De acuerdo a los resultados obtenidos en las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada (Tabla 5), se puede observar que las olefinas β -sustituidas como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno son agentes de transferencia de cadena eficaces ya que permiten realizar la depolimerización del *cis*-1,4-PB con altos rendimientos y con buen control en el peso molecular y en la estructura de la de los oligómeros telequéricos; además por los resultados mostrados en las reacciones **5** y **9** la depolimerización por metátesis cruzada ocurre hasta la formación del dieno monomérico lo que demuestra que en estos casos no existen productos cíclicos en el equilibrio, únicamente productos lineales.

b).- Depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo.

Las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada (Tabla 6) empleando como ATC las olefinas β -funcionalizadas: maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo, ocurren de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 52. Estas reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), excepto en la reacción 1 donde se utilizó catalizador de Grubbs de la primera generación (I); a una temperatura de 45 °C. Las reacciones 1, 2, 5 y 7 se realizaron prácticamente sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción fue el proveniente de la disolución del catalizador; las demás reacciones se realizaron a una concentración del 10% del polímero en dicloroetano.

Tabla 6 - Depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-PB con olefinas β -sustituidas.

No	Olefina	Pol/ol ⁴	Tr ⁵ [h]	[C=C]/Ru ⁶	% ⁷ Rend	Peso Teo.	RMN Mn ⁸	GPC ⁹	
								Mn	Mw/Mn
	<i>cis</i>-1,4-polibutadieno							9.1 x10⁴	2.20
1 ³	Maleato ¹	10:1	48	1000	70.56	684	--	12244	2.12
2	Maleato	1:1	72	1000	80.10	198	846	933	2.47
3	Maleato	1:1	48	1000	83.37	198	792	739	2.87
4	Maleato	4:1	72	1000	82.72	360	522	550	2.50
5	Maleato	4:1	48	4000	80.22	360	953	602	6.23
6	Maleato	10:1	24	4000	77.65	684	1224	901	3.02
7	Maleato	10:1	48	1000	82.15	684	1062	860	3.09
8	Fumarato ²	1:1	48	1000	71.37	198	1872	758	5.58

¹ Maleato de dimetilo (C₆H₈O₄), ² Fumarato de dimetilo (C₆H₈O₄).

³ En esta reacción se empleó catalizador de Grubbs de la primera generación (I), en todas las demás se empleó catalizador de Grubbs de la segunda generación (II).

⁴ Pol/OI- Relación polímero/olefina.

⁵ Tiempo de reacción en horas.

⁶ [C = C]/Ru - Relación dobles enlaces (polímero+olefina)/dobles enlaces del catalizador.

⁷ Rendimiento de productos funcionalizados

⁸ Peso molecular determinado por análisis de grupos terminales (RMN ¹H), asumiendo Fn = 2.

⁹ Pesos determinados por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

En las reacciones **2** y **3** de la Tabla 6 se realizó la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-PB empleando una olefina α -sustituida como ATC y una relación molar polímero/olefina 1:1 y, de acuerdo a los resultados mostrados no se tuvo un buen control sobre los productos de depolimerización; en ambos casos los pesos moleculares experimentales determinados por análisis de grupos terminales por RMN ^1H son mayores que los pesos teóricos. Así mismo, los pesos determinados por GPC también son mayores que los pesos teóricos pero muestran gran concordancia con los pesos experimentales determinados por RMN ^1H .

Además, por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-EM) se confirmó que la depolimerización por metátesis cruzada del PB si ocurre pero no hasta la formación del dieno monomérico ($m = 1$) para la reacción **2** (Tabla 6), ya que se encontró que trimero ($m = 3$) es el producto de más bajo peso molecular formado y sólo representa un 2% del total de los productos; en esta reacción prácticamente no se utilizó disolvente.

En la reacción **3** (Tabla 6), en la que se empleó disolvente y mayor tiempo de reacción, se llegó a la formación del dieno monomérico pero con un porcentaje del 1%, por lo que la reacción no llegó al equilibrio. En las Figuras 58 y 59 se muestran los espectros de RMN ^1H para los oligómeros telequéricos de las reacciones **2** y **3**, y en la Figura 60 se muestra el cromatograma de los productos de la reacción **3**.

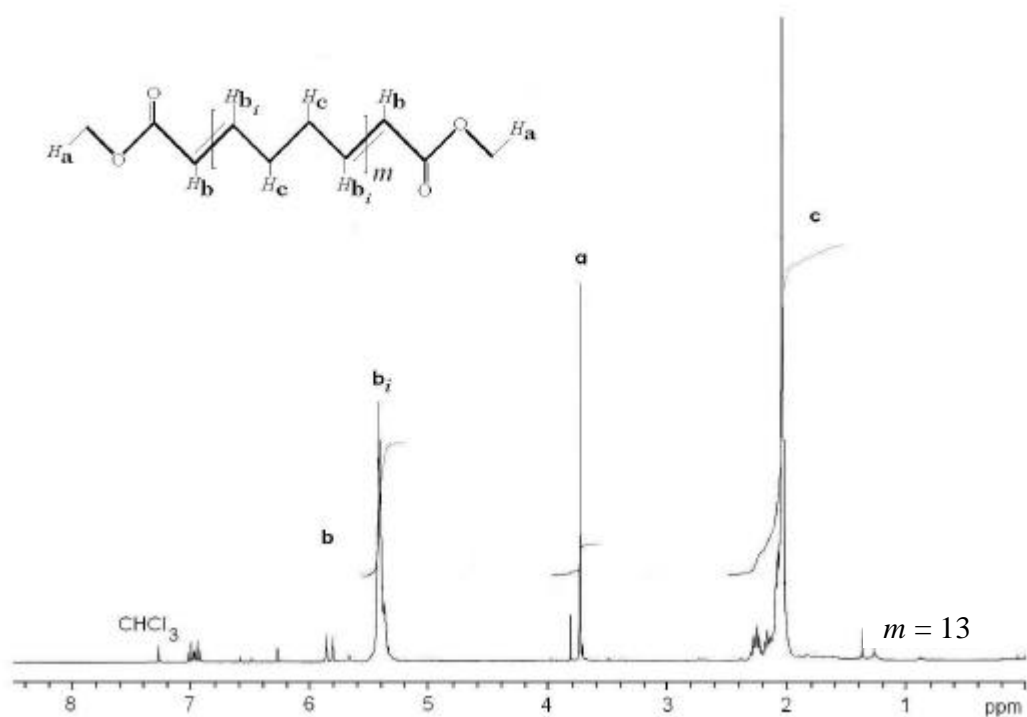


Figura 58 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo con relación pol/ol = 1:1 (reacción 2, Tabla 6).

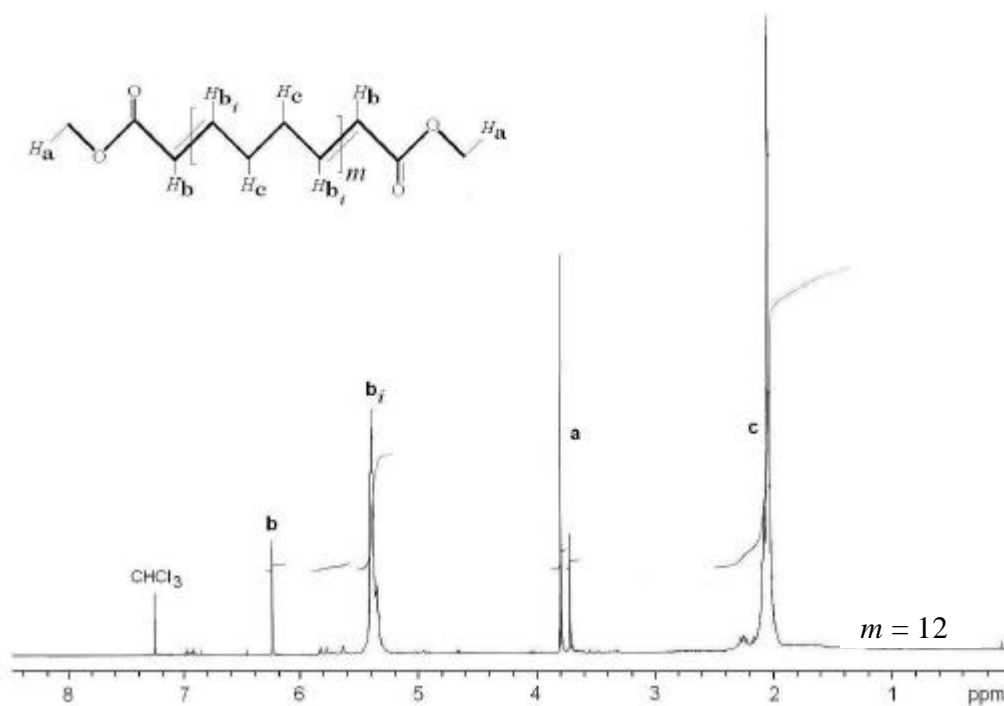


Figura 59 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción 3, Tabla 6).

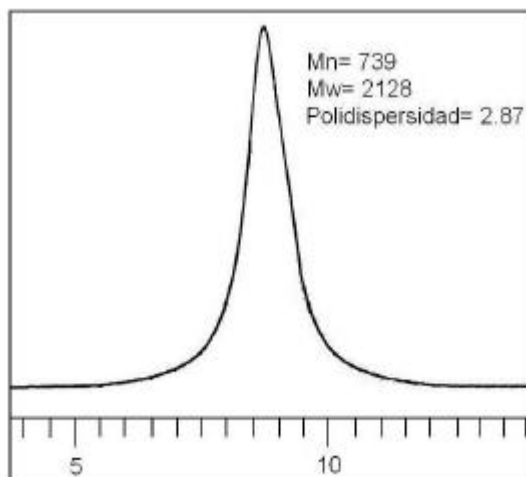


Figura 60 - Productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción **3**, Tabla 6).

En las reacciones **4** y **5** (Tabla 6), se efectuó la depolimerización por metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo como ATC, en el caso de la reacción **5** prácticamente no se empleó disolvente y aunque la depolimerización ocurrió no se tuvo control en el peso molecular de los oligómeros telequéricos formados (peso molecular experimental Mn = 953, Mw/Mn = 6.23; peso teórico = 360). En el caso de la reacción **4**, esta se efectuó a una concentración del 10% en dicloroetano, con una mayor cantidad de catalizador y tiempo de reacción y, se llegó a tener un mejor control en los oligómeros (peso teórico = 360, peso experimental Mn = 522) reduciéndose el índice de polidispersidad a 2.50. En la Figura 61 se muestra el espectro RMN ^1H para los productos de la reacción **4**.

Los productos de la reacción **4** se analizaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y por esta técnica se detectó la formación del producto esperado con $m = 4$ con un porcentaje de 2.2%. Esto confirma los resultados anteriores, es decir la depolimerización ocurre pero no se tiene un buen control sobre los oligómeros telequéricos.

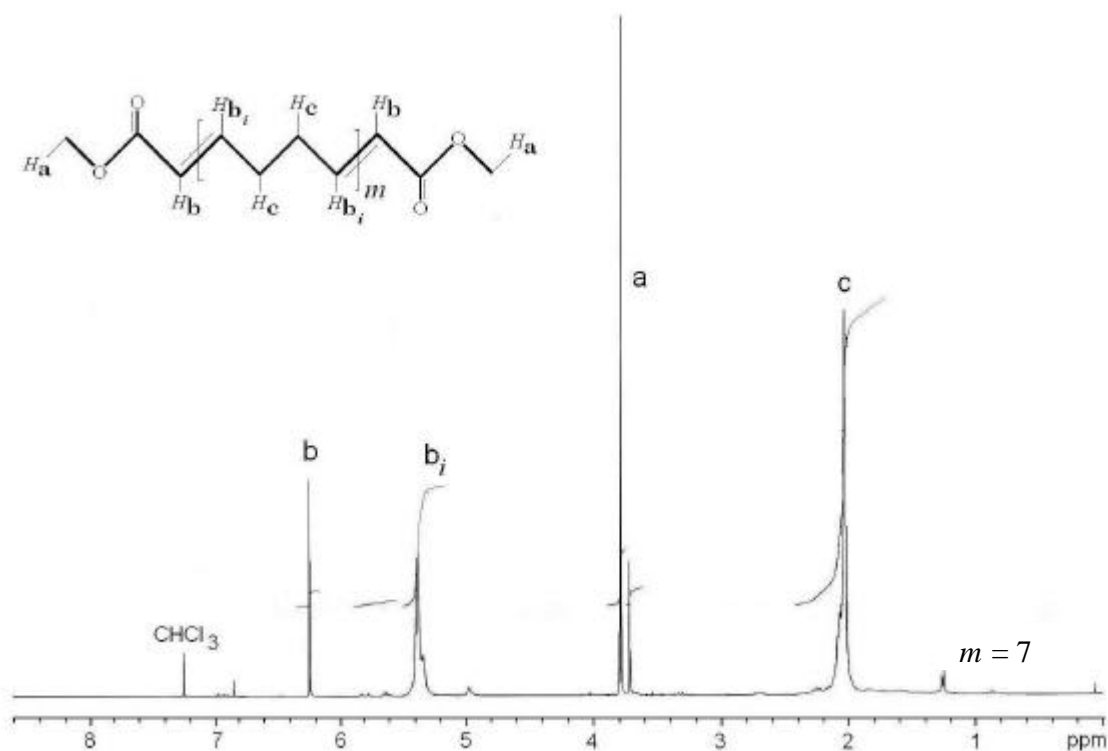


Figura 61 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetil con relación pol/ol = 4:1 (reacción 4, Tabla 6).

Los valores encontrados por RMN ^1H y GPC para el peso experimental en las reacciones 6 y 7 (Tabla 6), son más altos que los pesos teóricos. Cabe mencionar que la reacción 7 ocurre prácticamente sin disolvente a diferencia de la reacción 6, pero se necesitó mayor tiempo de reacción (72 horas) y mayor cantidad de catalizador ($[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 1000$).

El saber que la reacción 7 ocurre es importante para poder determinar las condiciones de degradación de los hules reticulados. En la Figura 62 se muestra el cromatograma y en la Figura 63 se muestra el espectro de RMN ^1H para esta reacción.

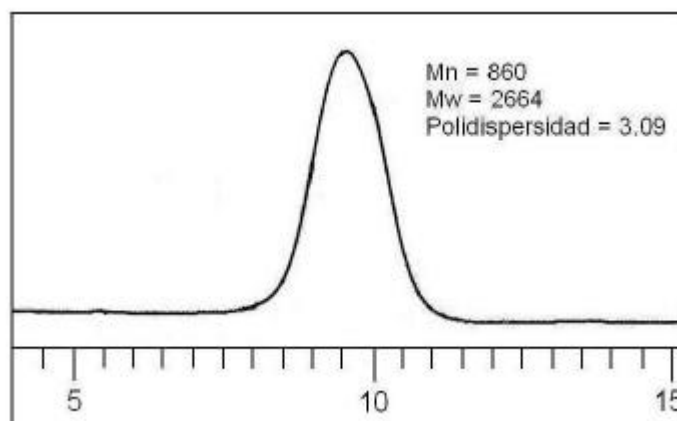


Figura 62 - Productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo (reacción 7, Tabla 6).

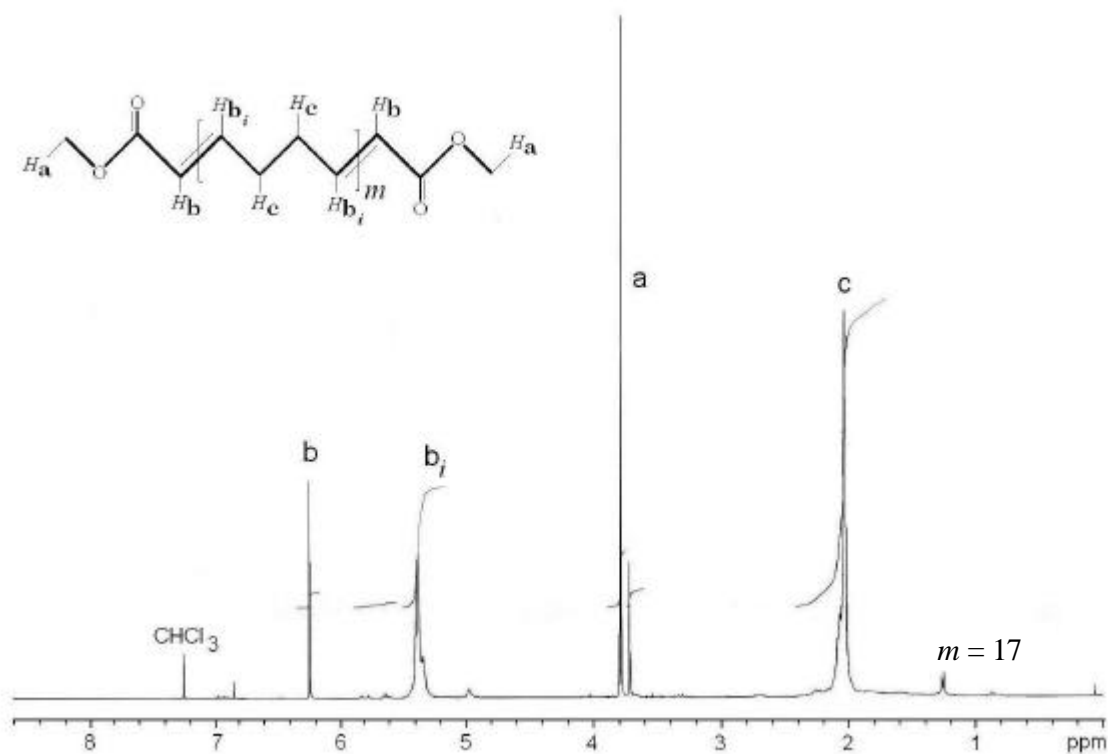


Figura 63 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización del *cis*-1,4-PB con maleato de dimetilo con relación pol/ol = 10:1 (reacción 7, Tabla 6).

Las olefinas maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo tienen la misma fórmula condensada ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) pero diferente fórmula desarrollada, es decir estas olefinas son isómeros. El maleato de dimetilo presenta una configuración *cis* con respecto al doble enlace y el fumarato de dimetilo tiene una configuración *trans*.

La diferencia de emplear una y otra olefina como ATC en la depolimerización por metátesis cruzada, se muestra comparado los resultados obtenidos en las reacciones **2** y **8** de la Tabla 6. En la reacción **2** (maleato de dimetilo) la depolimerización pasa más a fondo y se tienen oligómeros telequéricos con un índice de polidispersidad más estrecho ($M_w/M_n = 2.47$); que en la reacción **8** (fumarato de dimetilo). Esto se deriva del hecho que la olefina fumarato de dimetilo, en configuración *trans*, es más estable y por lo tanto menos reactiva.

Las reacciones **1** y **7** se realizaron con maleato de dimetilo como ATC bajo las mismas condiciones, empleando en la reacción **1** catalizador de Grubbs de primera generación y en la reacción **7** catalizador de segunda generación, en ambos casos el peso teórico esperado de los productos era de 684. Sin embargo, en el primer caso se obtuvo un peso molecular de $M_n = 12244$ con $M_w/M_n = 2.20$ y un rendimiento del 70.56%; en el segundo caso se obtuvo un peso molecular de $M_n = 860$ con $M_w/M_n = 3.09$ y un rendimiento del 82.15%.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 6 se demuestra que la depolimerización por metátesis cruzada empleando como ATC olefinas ?-sustituidas por ejemplo: el maleato de dimetilo, la reacción no alcanza el equilibrio y no se tiene un control total sobre el peso molecular. Esto se debe a la cercanía del doble enlace olefínico con los grupos carbonilo de la misma molécula. Cuando se une el grupo carbonilo con el centro activo del catalizador se forma complejo ? que desactiva el catalizador. Esta reacción compite con la reacción de coordinación del doble olefínico, la cual propicia la formación del intermediario ciclobutano y la formación de los oligómeros telequéricos; ambas reacciones se muestran en la Figura 64. Mediante cálculos químicos se ha demostrado que la coordinación del grupo carbonílico con el centro activo es preferible a la a la coordinación del doble enlace olefínico, la diferencia de energías de activación entre ambas es de 6 kcal/mol. Esto explica por que en la depolimerización por metátesis cruzada empleando las olefinas maleato de dimetilo y fumarato de

dimetilo como ATC, no se tiene un buen control sobre el peso y la estructura de los oligómeros telequéricos.

Estos resultados muestran una clara diferencia con respecto a los mostrados en la Tabla 5, en donde se emplean olefinas β -sustituidas como ATC y se logra un buen control sobre los oligómeros telequéricos formados, se puede llegar a la obtención del dieno monomérico empleando la relación pol/ol = 1:1 y se presentan altos rendimientos en la reacción (superiores al 85%); impidiendo la formación de oligómeros cíclicos.

Esto se debe a que en las olefinas β -sustituidas como la *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, el grupo carbonilo se encuentra más alejado del doble enlace olefínico y ello favorece la coordinación de este doble enlace y, la depolimerización puede llevarse hasta el equilibrio.

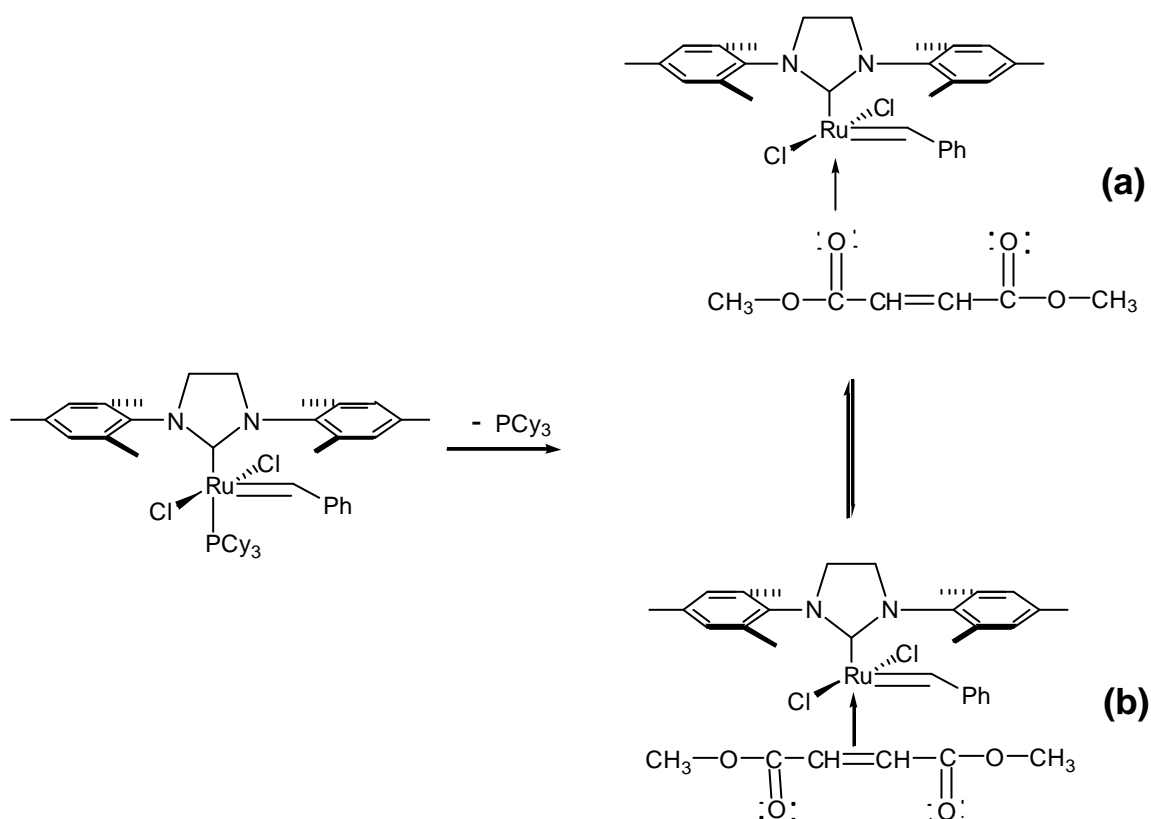


Figura 64 – Coordinación del centro activo del catalizador con el grupo carbonilo (a) y con el doble enlace olefínico (b).

4.3 – DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DEL HN CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS COMO ATC.

La depolimerización por metátesis cruzada del HN en presencia complejos estables, alquilidenos de rutenio (catalizadores de Grubbs) y, de olefinas altamente funcionalizadas; ocurre como se muestra en la Figura 65. Las olefinas actúan como verdaderos ATC, permitiendo el control sobre el peso molecular y la obtención de oligómeros bien definidos.

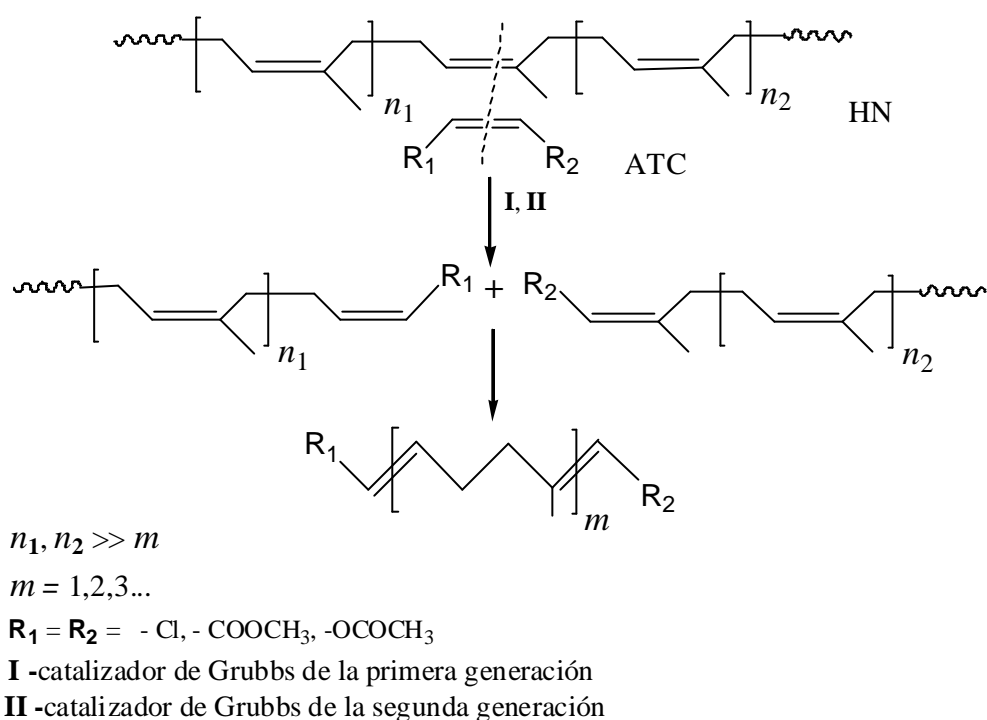


Figura 65 - Reacción de depolimerización por metátesis cruzada del HN.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural de Tabasco y Guatemala, empleando como ATC las olefinas ?-,? funcionalizadas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo y; los catalizadores de Grubbs de la primera (**I**) y la segunda generación (**II**).

a).- Depolimerización por metátesis cruzada del hule natural de Tabasco con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno.

Las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del HN de Tabasco se realizaron en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura constante de 45 °C, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), excepto en la reacción 1 en donde se empleó catalizador de Grubbs de la primera generación (I). Las reacciones 1 y 3 se realizaron prácticamente sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción era el que provenía de la disolución del catalizador, el resto de las reacciones tenía una concentración del 10% del polímero en dicloroetano.

TABLA 7 - Depolimerización del HN de Tabasco empleando olefinas α -sustituidas como ATC.

No	Olefina	Pol/ ⁴ ol	Tr ⁵	[C=C]/Ru ⁶	% Rend	Peso Teó.	RMN Mn ⁷	GPC ⁸	
								Mn	Mw/Mn
Hule natural (Tabasco)								4.4 x10⁵	1.61
1 ³	acetoxi ¹	10:1	48	1000	81.56	852	5988	5035	3.27
2	acetoxi	10:1	6	1000	85.20	852	1260	989	2.80
3	acetoxi	10:1	72	1000	92.46	852	852	808	2.80
4	dicloro ²	1:1	72	1000	82.97	193	202	329 ⁹	
5	dicloro	2:1	48	1000	80.12	261	397	397 ⁹	

¹ *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, ² *cis*-1,4-dicloro-2-buteno

³ Esta reacción se realizó con catalizador de Grubbs de la primera generación (I), el resto se realizaron con catalizador de Grubbs de la segunda generación (II).

⁴ Pol/ol – Relación polímero/olefina.

⁵ Tiempo de reacción en horas.

⁶ [C = C]/Ru – Relación dobles enlaces (polímero+olefina)/dobles enlaces del catalizador

⁷ Peso molecular determinado por análisis de grupos terminales (¹H RMN), asumiendo Fn = 2.

⁸ Pesos determinados por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

⁹ Pesos determinados por CG-EM

En las reacciones 1 a 3 se muestra la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en estos casos las reacciones ocurren hasta obtener los oligómeros telequéricos esperados, aún en el

caso de la reacción **2**, en donde se utiliza una relación molar $[C=C]/Ru = 1000$ y sólo un tiempo de reacción de 6 horas; se obtuvo el decámero (Figura 65, $m = 10$) con peso teórico es de 852 y el peso experimental de 1260.

Para la reacción **1** se empleó catalizador de Grubbs de la primera generación y en la reacción **3** se empleó catalizador de Grubbs de la segunda generación y, aunque en ambos casos ocurrió la depolimerización, en la reacción **3** se obtuvo un mayor rendimiento (92.46%) y un mayor control en los oligómeros telequéricos obtenidos. Esto demuestra una mayor eficacia del catalizador de Grubbs de la segunda generación en las reacciones de depolimerización.

En las Figuras 66 y Figura 67 se muestra el cromatograma y el espectro de RMN 1H para los productos de la reacción **3** (Tabla 7), respectivamente.

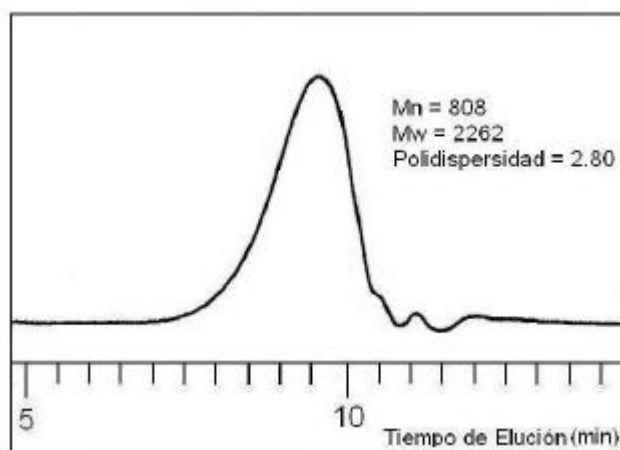


Figura 66 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con *cis*-1.4-diacetoxi-2-buteno (reacción **3**, Tabla 7).

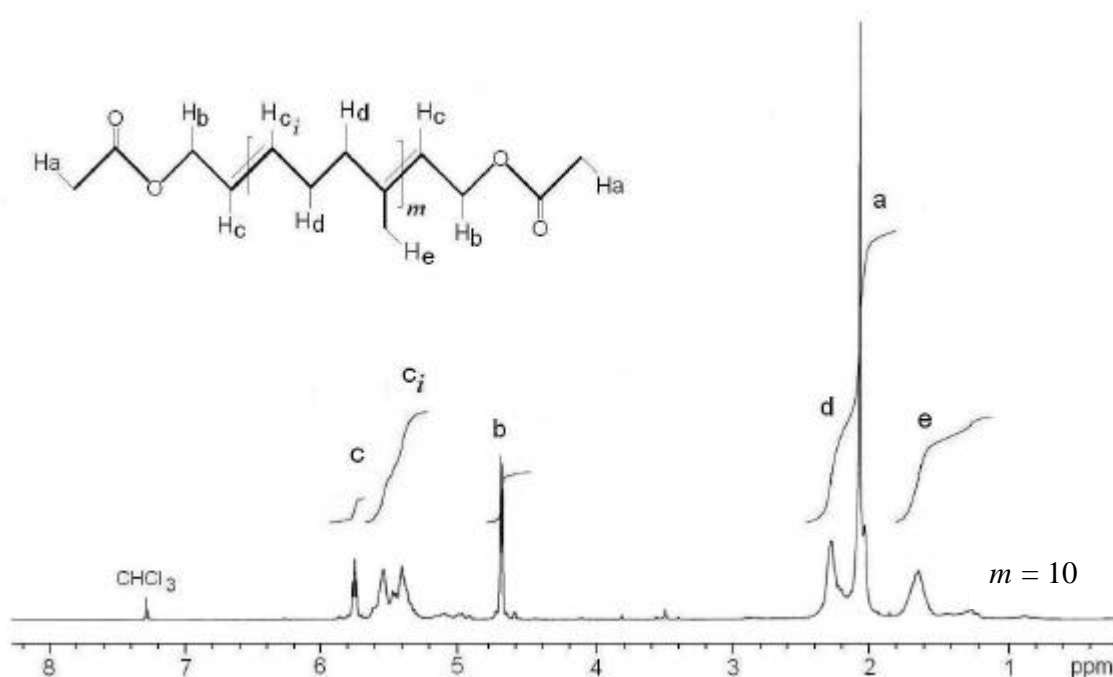


Figura 67 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con *cis*-1.4-diacetoxi-2-buteno (reacción 3, Tabla 7).

En las reacciones 4 y 5 (Tabla 7) se muestra la depolimerización por metátesis cruzada del HN empleando como ATC *cis*-1,4-dicloro-2-buteno a distintas relaciones molares (pol/ol =1:1, 2:1, respectivamente) y de acuerdo a los resultados se observa una gran concordancia, en ambos casos, entre el peso teórico y experimental demostrando la eficacia de esta olefina en la depolimerización, para formar oligómeros telequéricos. En la Figura 68 se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de la reacción 5 (Tabla 7), donde con $\delta = 4.13$ ppm aparece la señal de los protones de los grupos terminales de la olefina los cuales integran para 16.86, en $\delta = 5.4 - 5.85$ ppm aparecen la señal de los protones de los dobles enlaces e integran para 27.62; la relación experimental $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_2 = (\text{Hb}_i + \text{Hb})/\text{Ha} = 27.62/17.86 = 1.55$; la relación teórica para el tetrámero ($m = 4$, Figura 65) es $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_2 = 6/4 = 1.5$; por lo que el peso experimental es de 397. El peso teórico esperado para los productos de esta reacción es de 261. En la reacción 4 (Tabla 7), se llegó a la obtención del dieno monomérico ($m = 1$) con peso teórico de 193 y peso experimental obtenido por análisis de grupos terminales RMN ^1H de 202.

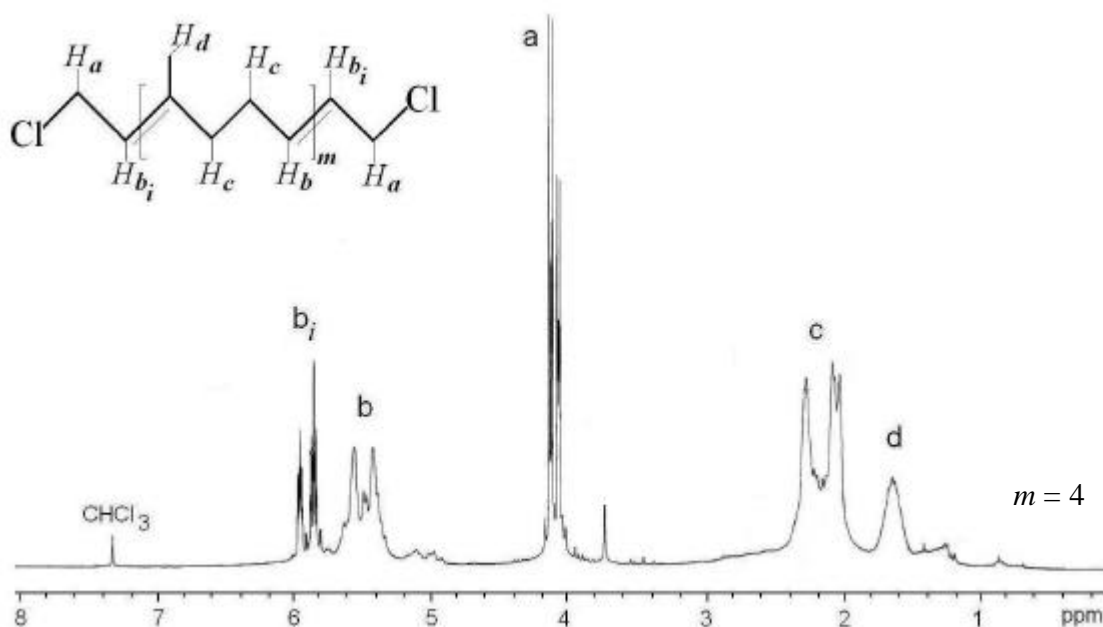


Figura 68 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (reacción **5**, Tabla 7).

De acuerdo a los resultados obtenidos se demuestra que las olefinas β -sustituidas son eficaces ATC para la depolimerización del HN en presencia o ausencia de disolvente, permitiendo un amplio control en la estructura y peso molecular de los oligómeros telequéricos. Estos resultados son de gran importancia considerando que en la literatura son escasos los trabajos que tratan sobre la depolimerización por metátesis del hule natural contienen grupos polares (aldehídos, ésteres, cetonas) que desactivan el catalizador y, en este rubro solo se menciona que el HN ha sido depolimerizado para obtener oligómeros con pesos entre $M_n = 10\ 000$ y $30\ 000$, con un índice de polidispersidad de 2.5.

b).- Depolimerización por metátesis cruzada del hule natural de Tabasco con maleato de dimetilo y fumarato de diemtilo.

Las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del HN de Tabasco ocurren de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 65 y, se realizaron empleando como ATC las olefinas α -funcionalizadas maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo, en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de 45 °C. Las reacciones **1** y **8** se efectuaron prácticamente sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción era el que provenía de la disolución del catalizador; en los otros casos la concentración del polímero en dicloroetano fue del 10%.

Tabla 8 - Depolimerización del HN con olefinas α -sustituidas.

No	Olefina	Pol/ol ⁴	Tr ⁵	[C=C]/Ru ⁶	% ⁷ Rend	Peso Teor	RMN Mn ⁸	GPC ⁹	
								Mn	Mw/Mn
Hule natural (Tabasco)								4.4 10⁵	1.61
1³	Maleato ¹	10:1	48	1000	63.20	824	11945	17598	1.67
2	Maleato	1:1	48	2000	84.59	212	6128	--	--
3	Maleato	4:1	48	1000	86.37	416	2320	655	2.51
4	Maleato	10:1	6	4000	76.12	824	--	152,922	1.31
5	Maleato	10:1	17	4000	78.64	824	--	130,897	1.41
6	Maleato	10:1	72	4000	80.13	824	--	36566	2.33
7	Maleato	10:1	118	4000	81.33	824	--	7881	2.7
8	Maleato	10:1	72	1000	81.91	824	2472	1676	2.88
9	Maleato	20:1	24	1000	85.31	1504	14696	17368	3.49
10	Maleato	20:1	48	1000	86.57	1504	11160	16802	1.75
11	Maleato	20:1	96	1000	86.20	1504	3816	7394	1.24
12	Fumarato ²	20:1	96	1000	71.53	1504	23400	10528	2.14
13	Fumarato	20:1	120	1000	73.88	1504	17484	7079	2.37
14	Fumarato	20:1	140	1000	74.21	1504	7828	5268	2.42
15	Fumarato	20:1	192	1000	75.47	1504	7148	2395	2.35

¹ Maleato de dimetilo (C₆H₈O₄), ² Fumarato de dimetilo (C₆H₈O₄).

³ Esta reacción se realizó con catalizador de Grubbs de la primera generación (**I**), el resto de las reacciones se efectuaron con catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**).

⁴ Pol/ol– Relación polímero/olefina.

⁵ Tiempo de reacción en horas.

⁶ [C = C]/Ru – Relación dobles enlaces (polímero+olefina)/dobles enlaces del catalizador.

⁷ Rendimiento de productos funcionalizados.

⁸ Peso molecular determinado por análisis de grupos terminales (¹H RMN), asumiendo Fn = 2.

⁹ Pesos determinados por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

La reacción **2** (Tabla 8) se efectuó con una relación pol/ol = 1:1 y una relación de dobles enlaces/Ru = 2000, en estas condiciones se esperaba obtener el dieno monomérico como producto principal ($m = 1$, peso = 212), sin embargo por análisis de grupos terminales por RMN ^1H se obtuvo un peso de 6128. En la Figura 69 se muestra el espectro para los productos de esta reacción y se observa que con un desplazamiento $\delta = 3.802$ ppm aparece la señal correspondiente a los metilos de los grupos terminales de la olefina los cuales integran para 1.42, con un desplazamiento $\delta = 6.264 - 5.411$ ppm aparecen las señales de los protones de los dobles enlaces que integran para 21.3, en $\delta = 1.661$ ppm aparece la señal de los metilos y con un $\delta = 2.282$ ppm aparece la señal de los protones metílicos de la unidad de isopreno. En este caso la relación experimental (dobles enlaces)/(grupos terminales) = $(\text{Hb} + \text{Hb}_i)/\text{Ha} = 21.3/1.42 = 15$; la cual concuerda con la relación teórica = $89/6 = 14.9$, para $m = 88$ y peso para los oligómeros telequéricos = 6128.

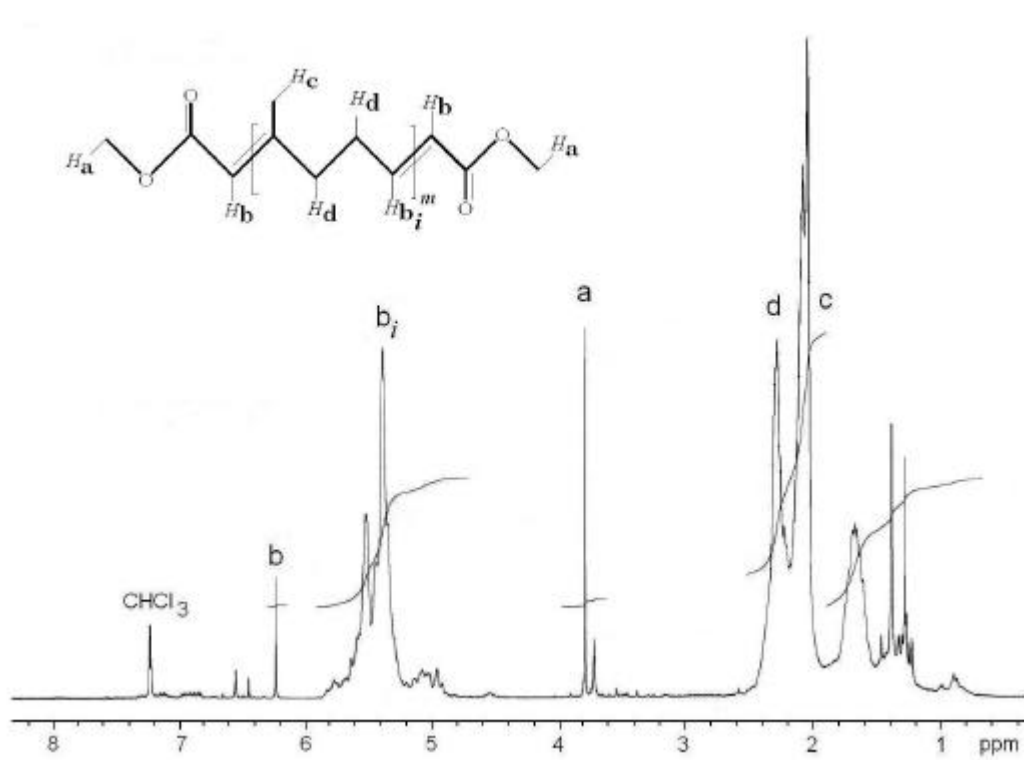


Figura 69 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN con maleato de dimetilo (reacción **2**, Tabla 8).

En las reacciones **4** a la **7** de la Tabla 8 se presenta la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural empleando maleato de dimetilo como ATC, con una relación molar de $[C=C]/Ru = 4000$ a distintos tiempos de reacción, y aún después de 118 horas, no se llega a la obtención del decámero ($m = 10$, Figura 65) producto esperado como mayoritario, los oligómeros telequéricos obtenidos tienen un peso de $M_n = 7881$ $M_w/M_n = 2.7$, contra 824 como peso teórico. Con la idea de alcanzar una mayor depolimerización, en la reacción **10** se aumentó la cantidad de catalizador a $[C=C]/Ru = 1000$ y en este caso se obtuvieron oligómeros telequéricos con un peso molecular, determinado por análisis de grupos terminales por RMN 1H , mayor al teórico de 824 y un peso obtenido por GPC, $M_n = 1676$, $M_w/M_n = 2.88$.

En las reacciones **1** y **8** se efectuó la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural usando maleato de dimetilo (ATC), prácticamente sin disolvente y empleando catalizador de Grubbs de la primera (**I**) y segunda generación (**II**), respectivamente y, de acuerdo a los resultados obtenidos se ve que aunque en ambos casos ocurre la depolimerización; se tiene un mayor control en los productos y mayor rendimiento con respecto a los grupos funcionales (63.20% y 81.91%, respectivamente), empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación.

En las reacciones **12** a la **15** de la Tabla 8 se realizó la depolimerización del hule natural de Tabasco con fumarato de dimetilo como ATC para lo cual se empleó una relación pol/ol = 20:1 por lo que se esperaba obtener oligómeros telequéricos con un peso teórico de 1504. Por los resultados obtenidos se observa que esta reacción ocurre pero muy lentamente, incluso más que con maleato, y no se alcanza el equilibrio, después de 96 horas de reacción el peso de los oligómeros es de $M_n = 10528$, $M_n/M_w = 1.14$ (reacción **12**, Tabla 8) y después de 192 horas de reacción se logró obtener oligómeros telequéricos con peso de $M_n = 2395$, $M_w/M_n = 1.35$, (reacción **15**, Tabla 8); pero aún superior al peso teórico (1504).

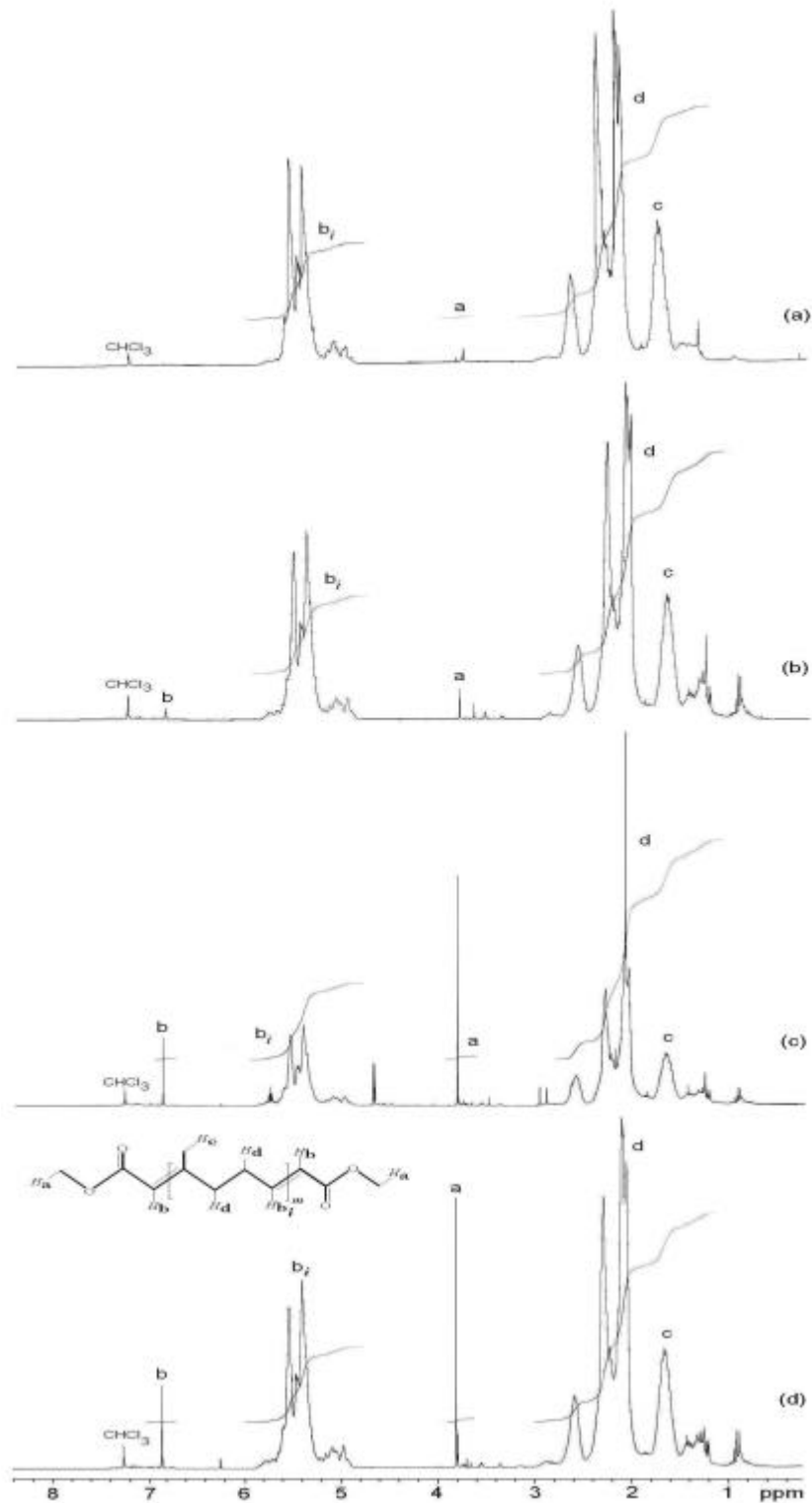


Figura 70 - Espectros de RMN ^1H de los productos de depolimerización del HN con fumarato de dimetilo como ATC con una relación molar polímero/olefina = 20:1, a distintos tiempos de reacción (a).- 96 horas (b).- 120 horas, (c).- 140 horas y (d).-192 horas (Tabla 8).

En la Figura 70 se muestran los espectros de RMN ^1H para estas reacciones a distintos tiempos de reacción, en la (a)- 96 horas (reacción **12**, Tabla 8), (b)-120 horas (reacción **13**, Tabla 8), (c)- 140 horas (reacción **14**, Tabla 8), (d)- 192 horas (reacción **15**, Tabla 8) y en $\delta = 3.81$ ppm aparece la señal correspondiente a los grupos terminales (ATC) y se aprecia un aumento en esta señal, lo que demuestra la formación de los telequéricos.

Finalmente, comparando los resultados obtenidos en las reacciones **11** y **12** (Tabla 8) en las que se realizó la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural empleando maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo, se observa que la olefina maleato de dimetilo es mejor ATC debido ya que en el mismo tiempo de reacción (76 horas) se obtienen oligómeros telequéricos con menor peso molecular ($M_n = 3816$, $M_w/M_n = 1.24$) y mayor rendimiento (86.20%) que con fumarato de dimetilo, que se obtienen oligómeros telequéricos con peso de $M_n = 10,528$, $M_w/M_n = 1.14$ y un rendimiento 71.53%. Esto se debe por que la olefina fumarato de diemtilo tiene una configuración *trans* y maleato de dimetilo tiene una configuración *cis* y presenta un mayor impedimento estérico cuando ocurre la coordinación con el centro activo del catalizador.

c).- Depolimerización por metátesis cruzada del hule natural de Guatemala con *trans*-1,4-dicloro-2-buteno.

Las reacciones de depolimerización por metátesis cruzada del HN de Guatemala ocurren de acuerdo al esquema general de reacción mostrado en la Figura 65. Estas reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**), a una temperatura constante de 45 °C. Las reacciones **1** y **2** se realizaron prácticamente sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción fue el que provenía de la disolución del catalizador. El resto de las reacciones se efectuaron a una concentración del 10% del hule en dicloroetano.

TABLA 9 - Depolimerización por metátesis cruzada del HN de Guatemala empleando *trans*-1,4-dicloro-2-buteno y 1-octeno como ATC.

No	Olefina	Pol/ ² ol	Tr ³	[C=C]/Ru ⁴	% ⁵ Rend	Peso Teórico	GPC ⁶	
							Mw	Mw/Mn
	Hule natural (Guatemala)						2.72 x 10⁶	1.5
1	dicloro ¹	10:1	72	1000	82.31	805	35 310	7.68
2	dicloro	1:1	24	1000	85.69	193	225 829	1.22
3	dicloro	1:1	24	1000	81.78	193	119 843	1.43
4	1-octeno	1:1	72	1000	90.96	180	--	--

¹ *trans*-1,4-dicloro-2-buteno,

² Pol/ol– Relación polímero/olefina.

³ Tiempo de reacción en horas.

⁴ [C = C]/Ru – Relación dobles enlaces (polímero+olefina)/dobles enlaces del catalizador

⁵ Rendimiento de productos funcionalizados.

⁶ Peso determinados por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

En la tabla anterior se muestra la depolimerización del hule natural de Guatemala en presencia de la olefina *trans*-1,4-dicloro-2-buteno, por los resultados mostrados en las reacciones **2** y **3** se observa que la depolimerización ocurre pues el peso inicial del hule natural era de Mn = 1,781,572, Mw/Mn = 1.5 y después de la reacción los telequélcos tienen un peso de Mn = 183,845; Mw/Mn = 1.43 (reacción **3**); sin embargo, estos pesos moleculares son muy superiores al peso esperado correspondiente al dieno monomérico (193, *m* = 1).

Comparando los pesos moleculares de los productos las reacciones **2** y **3** se puede observar ligeramente, la influencia del uso del disolvente en la depolimerización; las dos depolimerizaciones ocurrieron pero en la reacción **3** (10% del hule natural en dicloroetano) se tiene un mayor control sobre los telequéricos.

En la Figura 71 se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de la reacción **3** y se observa que ocurre la isomerización *cis/trans*, en $\delta = 5.102$ ppm aparece señal para los protones olefínicos en configuración *cis* y en $\delta = 5.370$ ppm aparecen la señal para los protones de los dobles enlaces en configuración *trans*; además en este espectro se observan las señales de los dobles enlaces de los grupos terminales con un desplazamiento $\delta = 5.8$ ppm (H_b), en $\delta = 4.1$ ppm aparece la señal de los protones metílicos de la olefina (H_a), en $\delta = 1.599 - 1.678$ ppm aparece la señal de los sustituyentes metilos (H_d) y finalmente, en $\delta = 2.036$ ppm aparece la señal de los protones metílicos de la unidad de isopreno (H_c). En este caso no se alcanzó el equilibrio en la reacción.

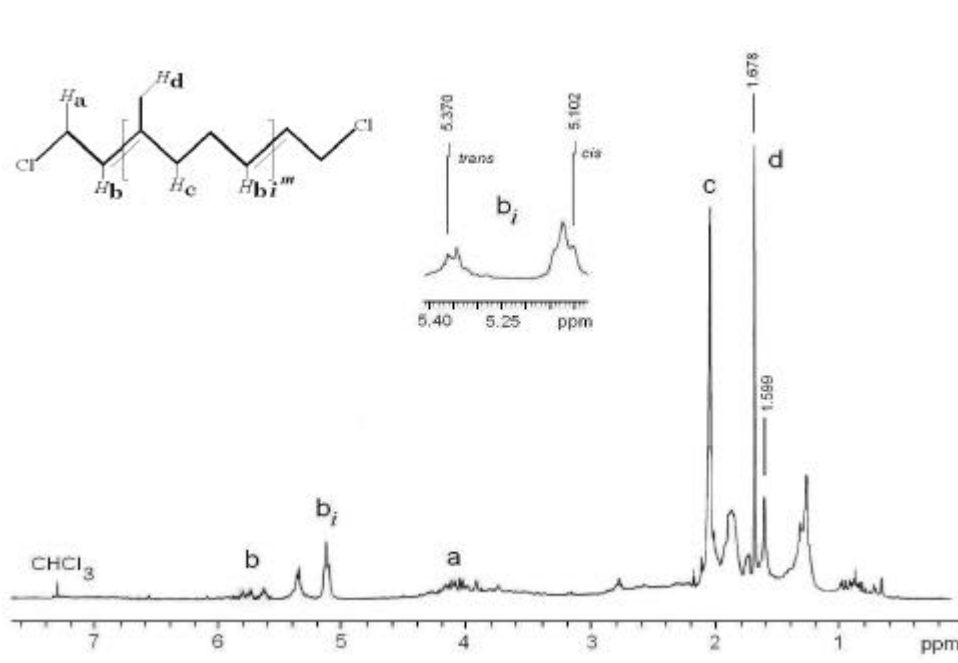


Figura 71 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización del HN de Guatemala con *trans*-1,4-dicloro-2-buteno (reacción **3**, Tabla 9).

En la reacción **1** de la misma tabla, se empleó la misma relación de catalizador ($[C=C]/Ru = 1000$) y se varió la relación molar pol/ol a 10:1. El tiempo de reacción también se aumentó desde 24 horas hasta 72 horas, por esta razón los oligómeros telequéricos obtenidos en este caso son de menor peso molecular ($M_n = 4596$, $M_w/M_n = 7.68$) pero no se llegó a la obtención del decámero, producto esperado como mayoritario ($m = 10$, peso de 805).

En la Figura 72 se muestra el cromatograma del hule natural de Guatemala (a) y de los oligómeros telequéricos obtenidos en la reacción **1** (b). El desplazamiento de la curva de (b) con mayor tiempo de elución muestra la depolimerización que sufre el hule natural de Guatemala.

De acuerdo a los resultados observados la olefina *trans*-1,4-dicloro-2-buteno no es un eficaz ATC en comparación con el isómero *cis* de la misma olefina.

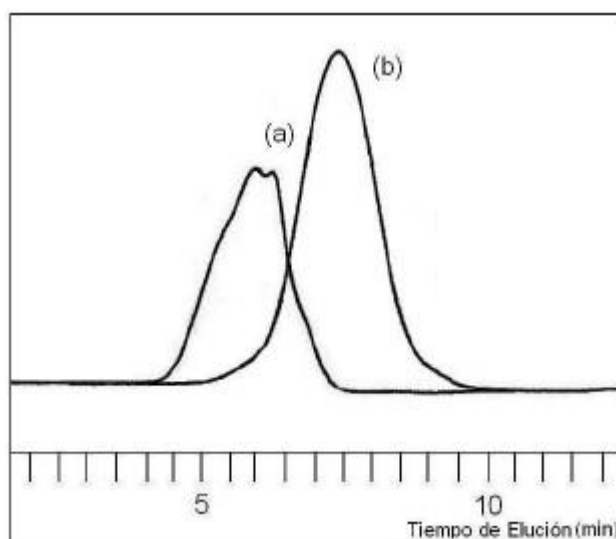


Figura 72 - (a) Hule natural de Guatemala ($M_n = 1,787,572$; $M_w = 2,717,657$; $M_w/M_n = 1.5$); (b) Oligómeros telequéricos obtenidos en la reacción **1** ($M_n = 4596$; $M_w = 35,310$; $M_w/M_n = 7.68$).

A diferencia de los resultados obtenidos en la depolimerización por metátesis cruzada del HN de Guatemala empleando como ATC la olefina *trans*-1,4-dicloro-

2-buteno; empleando 1-octeno como ATC (reacción 4, Tabla 9) la depolimerización ocurre de manera eficaz; como se muestra a continuación. Al inicio de la reacción el peso del hule natural era de $M_w = 2\,717\,657$ y $M_w/M_n = 1.5$; empleando una relación molar polímero/olefina = 1:1, el producto esperado como mayoritario en esta reacción es el dieno monomérico, sin embargo, como esta olefina lineal no es simétrica, es posible encontrar en el equilibrio una serie de productos; estos se muestran en la Figura 73. El oligómero denotado como **I** está formado por la unidad monomérica y dos metilenos como grupos terminales, el oligómero telequérico **II** (producto mayoritario de la reacción) está formado por la

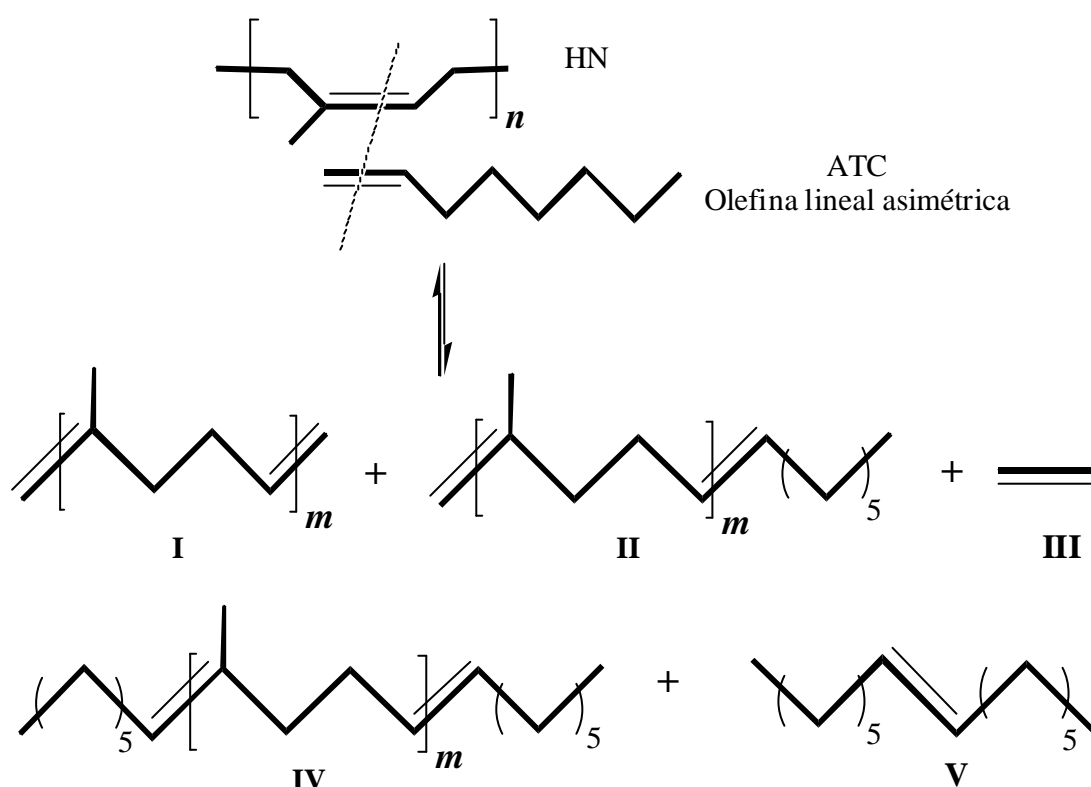


Figura 73 - Productos de depolimerización por metátesis cruzada del HN empleando como ATC 1-octeno (olefina lineal no simétrica).

unidad monomérica y los grupos terminales son los correspondientes a la olefina, el oligómero indicado con **IV** está formado por la unidad monomérica y en este caso los grupos terminales corresponden a dos grupos heptilo; finalmente los productos denotados con **III** y **V** se forman cuando la olefina reacciona por metátesis con ella misma, sin que participe el polímero.

En la Figura 74 se muestra el espectro de RMN ^1H para los productos de esta reacción (reacción 4, Tabla 9) y con un desplazamiento de $\delta = 0.88$ ppm aparece la señal de los metilos de la olefina Ha los cuales integran para 2.96, en $\delta = 1.28$ ppm aparecen los metilenos de la olefina Hb, en $\delta = 1.68$ ppm aparece Hf, en $\delta = 2.04$ ppm aparecen las señales de Hc y He y finalmente en $\delta = 4.7$ ppm, $\delta = 5.128$ ppm y $\delta = 5.390$ ppm aparecen las señales de los protones de los dobles enlaces Hg, Hd y Hd_i, respectivamente; los cuales integran para $0.33+9.89+1.25 = 11.47$. De acuerdo a lo anterior, el peso experimental determinado por análisis de grupos terminales por RMN ^1H es el siguiente: la relación teórica para el octámero ($m = 8$) es $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_3 = 11/3 = 3.7$ y la relación experimental es de $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_3 = \text{Hd}+\text{Hd}_i/\text{Ha} = (11.47)/2.96 = 3.8$; por lo que el peso experimental de 656 (el peso teórico es de 180). Rendimiento para los productos de esta reacción es del 90.96%.

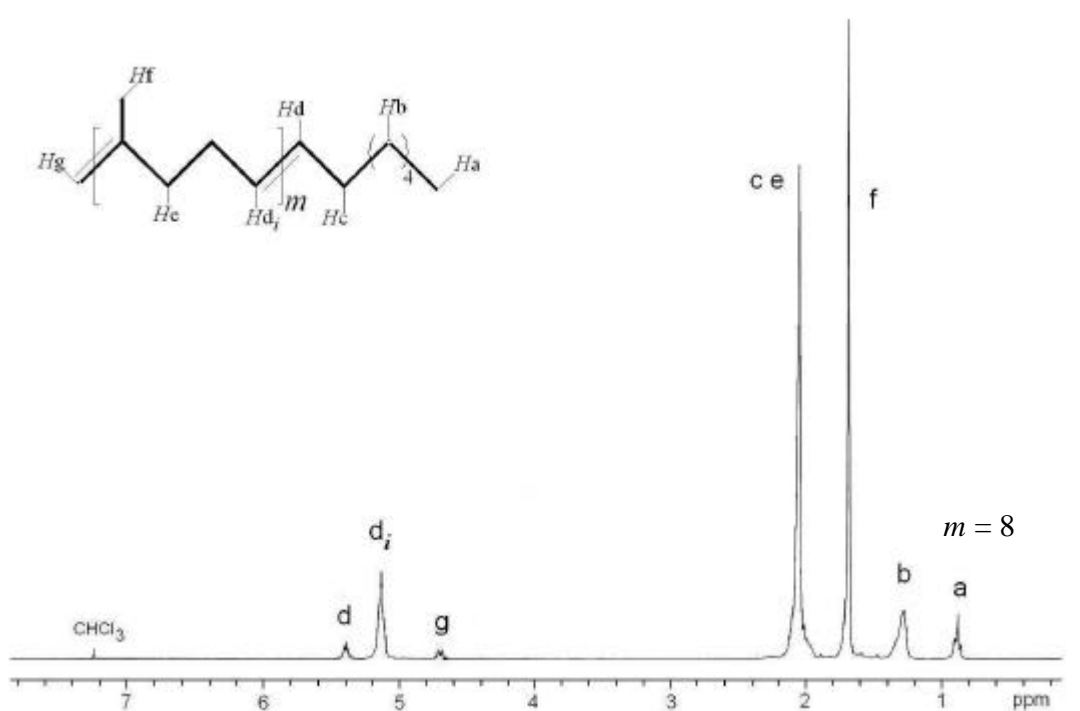


Figura 74 - Espectro de RMN ^1H de los productos de depolimerización del HN de Guatemala con 1-octeno como ATC (reacción 4, Tabla 9).

En la Figura 75 se muestra el mecanismo propuesto para la reacción de depolimerización por metátesis cruzada vía intermolecular del *cis*-1,4-polibutadieno y del hule natural, empleando el catalizador bien definido de Grubbs de la segunda generación, para obtener oligómeros perfectamente difuncionales, *oligómeros telequéricos*.

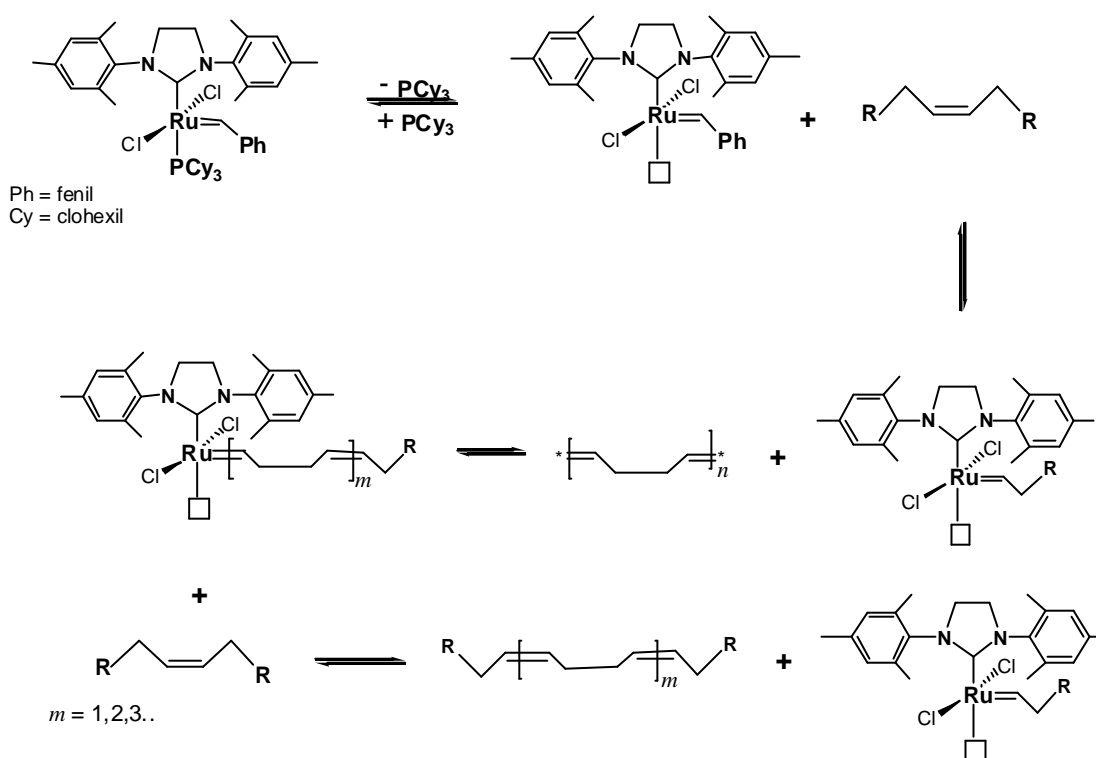


Figura 75 - Mecanismo propuesto para la depolimerización por metátesis cruzada

CAPÍTULO 5 – Degradación de llantas

5.1 – PRUEBA DE DEGRADACIÓN POR METÁTESIS CRUZADA DE LLANTAS CON OLEFINAS ALTAMENTE FUNCIONALIZADAS.

Como se describió en la sección 2.3 las llantas pueden ser trituradas y pulverizadas mediante un proceso criogénico, el cual permite separar de manera eficiente el hule del acero y el nylon. El hule de las llantas que se empleó en las reacciones de degradación ya estaba pulverizado y estos elementos no estaban presentes, en cantidades significativas.

Para realizar la degradación por metátesis cruzada del hule de las llantas se empleó el siguiente procedimiento experimental:

Se pesaron 10 gramos de hule de llanta pulverizada, se colocaron en un reactor con agitación y se inyectó nitrógeno gaseoso. Posteriormente, se inyectaron el catalizador y las olefina en diferentes relaciones molares con respecto al hule de la llanta; las olefinas empleadas fueron: maleato de diemtilo, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *trans*-1,4-dicloro-2-buteno, las cuales estaban en atmósfera de N_2 (g).

5.2 - OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los productos se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, los productos de degradación se separan por filtración para obtener el hule de la llanta que no reaccionó y los hidrocarburos líquidos producidos.

Los hidrocarburos obtenidos son líquidos viscosos, de color negro debido a que contienen una gran cantidad de carbón, el cual se separó por centrifugación.

Para ello se empleó una centrífuga que consta de cuatro tubos especiales, en los cuales se vertieron los hidrocarburos líquidos y se centrifugaron por 4 horas a 3300 RPM, una vez separadas las fases; se obtuvieron los hidrocarburos por decantación.

Los hidrocarburos obtenidos son líquidos transparentes, viscosos, solubles en diversos disolventes; entre los que podemos destacar el cloroformo deuterado; lo que permitió la preparación de muestras, mediante el procedimiento descrito en la sección 3.2, para ser analizadas por RMN ^1H .

5.3 - DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN DEL HULE DE LAS LLANTAS MEDIANTE LA REACCIÓN DE METÁTESIS CRUZADA.

El hule de las llantas, previamente separado mediante el proceso criogénico, se caracterizó por espectroscopia de Infrarrojo; antes de ser empleado en las reacciones de degradación. Las muestras a analizar por IR se prepararon en forma de pastillas usando KBr como agente dispersante.

En la figura 76 se muestra este espectro donde se confirma la estructura del hule de las llantas (copolímero butadieno - β -metil estireno). Las bandas de absorción características son: Enlaces vinílicos ($=C-H$) 3100 cm^{-1} , carbonos saturados ($-CH$) 2950 cm^{-1} , dobles enlaces ($C=C$) 1650 cm^{-1} y carbonos aromáticos 1600 cm^{-1} .

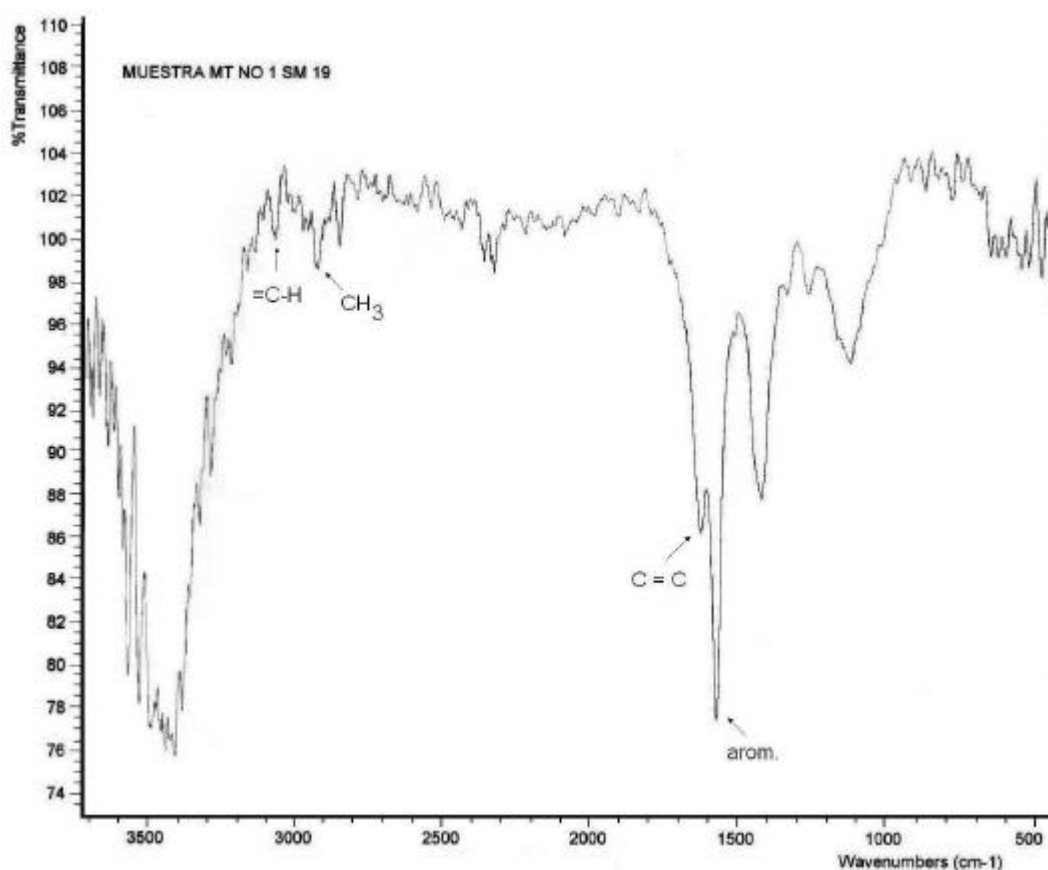


Figura 76 - Espectro de IR del hule de las llantas (obtenido después del proceso de separación criogénica).

Las reacciones de degradación por metátesis cruzada se realizaron en atmósfera de nitrógeno a una temperatura constante de 45 °C y prácticamente en masa, es decir sin disolvente, el único disolvente presente en la reacción fue el que provenía de la solución del catalizador; esto se debe a que el hule de las llantas por estar reticulado es insoluble. El resto de las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 - Reacciones de degradación del hule de las llantas.

No	Olefina	Cat. ⁴	Hul/ ⁵ ol	T ⁶ Reacc.	% ⁷ Rend.
1	Maleato ¹	Tipo 2 gen.	1:1	2	41.67
2	Acetoxi ²	Tipo 2 gen	1:1	2	50.14
3	t-dicloro ³	Tipo 1 gen	1:1	4	35.44
4	t-dicloro	Tipo 2 gen	1:1	4	88.54

¹ Maleato de dimetilo, ² *trans*-1,4-dicloro-2-buteno, ³ *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

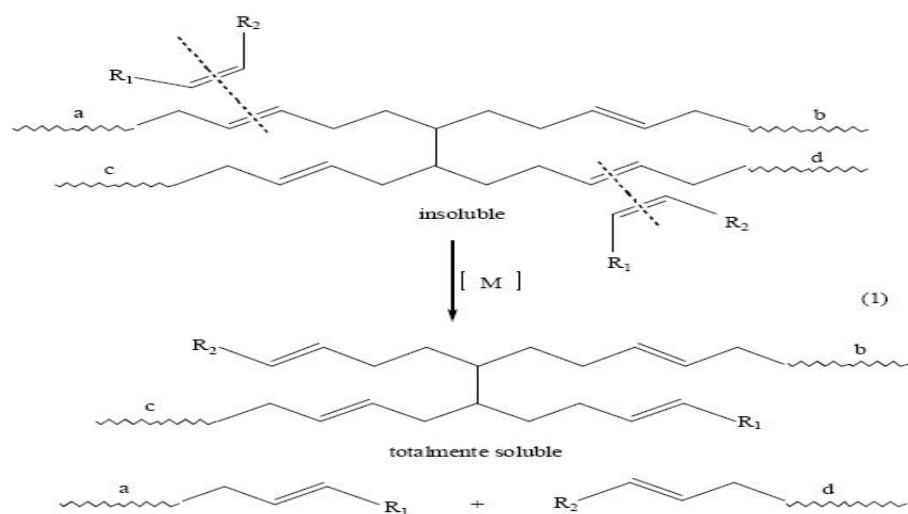
⁴ Catalizadores basados en Ru.

⁵ Hul/ol– Relación hule/olefina.

⁶ Tiempo de reacción en días.

⁷ % Rend. - Calculado a partir del hule separado por filtración que no reaccionó.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 10, se observa que en todos los casos se logró realizar la degradación del hule reticulado de las llantas obteniéndose como productos hidrocarburos solubles en cloroformo y THF. En la Figura 77 se muestra el esquema de degradación, donde se observa que el ATC sólo rompe las cadenas de polibutadieno, las unidades de α -metil estireno permanecen intactas.



$R_1 = R_2 = -CH_2-OCO-CH_3, -COO-CH_3, -CH_2-Cl$
 a, b, c y d = cadena polimérica.
 [M] = catalizador de metátesis

Figura 77 - Degradación del hule de llantas empleando olefinas simétricas (ATC).

Comparando las reacciones **1** y **2** (Tabla 10) se observa como la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno es mejor agente de transferencia de cadena que la olefina maleato de dimetilo; lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en las depolimerizaciones de los hules natural y polibutadieno. Además como se había comentado el grupo carbonílico de la olefina maleato de dimetilo compite con el doble enlace olefínico, provocando la desactivación del catalizador; lo que difícilmente ocurre con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno debido a la sustitución del grupo terminal en la posición ? con respecto al doble enlace.

En la Figura 78 se muestra el espectro de 1H RMN de los productos de reacción del hule de la llanta con la olefina maleato de dimetilo (reacción **1**, Tabla 10), en $\delta = 3.8$ ppm aparece la señal de los protones metílicos de la olefina **Hg** los cuales integran para 2.56, en $\delta = 6.3$ ppm y $\delta = 5.4$ ppm aparecen los protones de los dobles enlaces los que integran para 13.40 (**Hh+Hhi**); esto demuestra la formación de hidrocarburos telequéricos, en $\delta = 7.21$ ppm, $\delta = 7.14$ ppm y $\delta = 7.30$ ppm

aparecen los protones aromáticos correspondientes al β -metil estireno (**Ha**, **Hb** y **Hc**).

Mediante el análisis de grupos terminales por RMN ^1H se puede determinar el peso de los oligómeros telequéricos formados. La relación experimental es $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_3 = \text{Hh}+\text{Hhi}/\text{Hg} = 13.40/2.56 = 5.23$ y la relación teórica para los oligómeros con $m = 15$ es de $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}_3 = 32/6 = 5.3$; por lo que el peso de los oligómeros telequéricos formados es de 954.

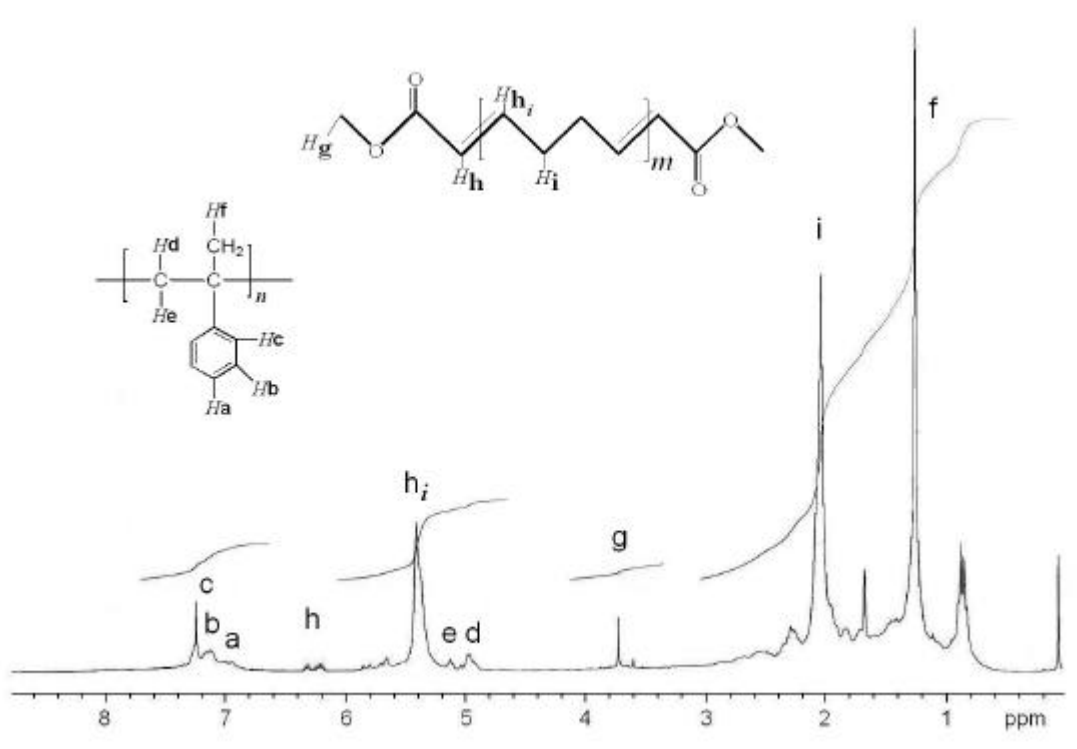


Figura 78 - Espectro ^1H RMN de los productos de degradación del hule de las llantas con maleato de diemtilo como ATC (reacción **1**, Tabla 10).

En la reacción **4** al igual que en las reacciones **1** y **2**, se utilizó el mismo catalizador, y se obtuvo un rendimiento muy alto casi del 90%.

En la Figura 79 se muestra el espectro de IR para los oligómeros de la reacción **4** en la que se degradó el hule proveniente de las llantas usando *t*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC, las bandas de absorción características son: Enlaces vinílicos

(=C-H) 3100 cm^{-1} , carbonos saturados (CH) 2950 cm^{-1} , dobles enlaces (C=C) 1650 cm^{-1} , carbonos aromáticos 1600 cm^{-1} y; en 800 cm^{-1} aparece la señal C-Cl que confirma la formación de los oligómeros telequéricos. Así mismo, el peso molecular para estos oligómeros, determinado por análisis de grupos terminales por RMN ^1H , es de 449, correspondiente al hexámero ($m = 6$).

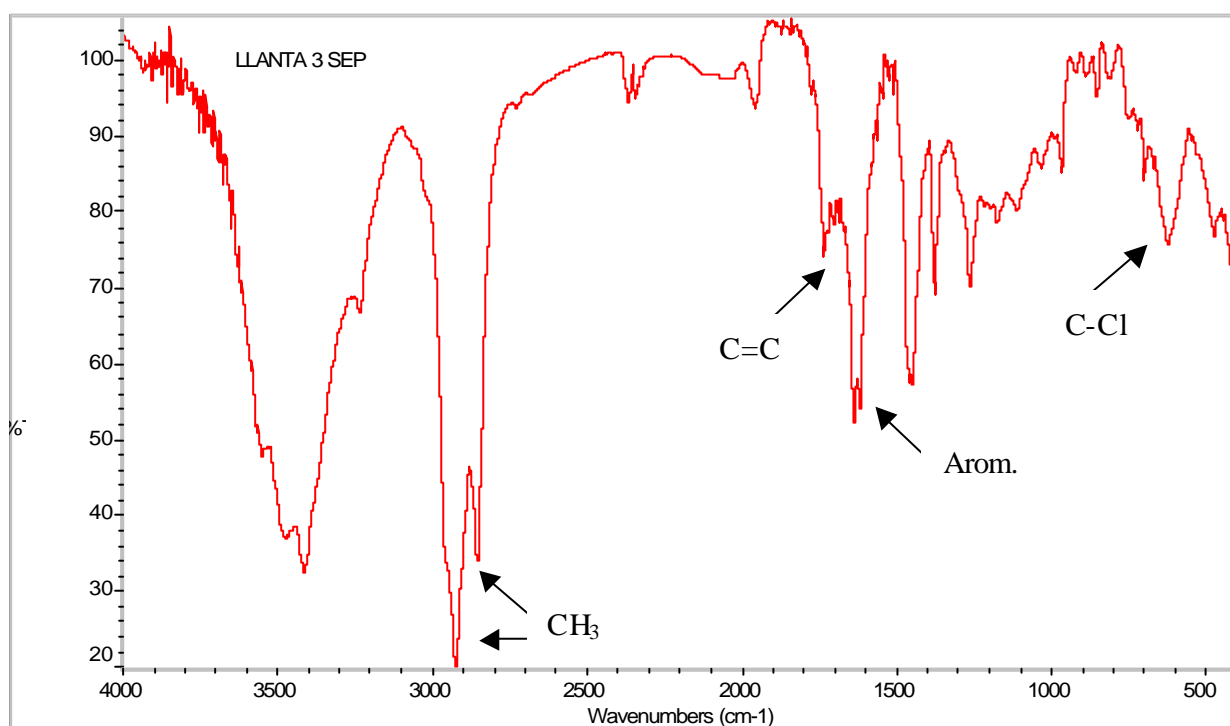


Figura 79 - Espectro de IR para los productos de la degradación del hule de llanta con *t*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC (reacción 4, tabla 10).

Comparando los rendimientos de las reacciones 3 y 4 (Tabla 10) se observa la dramática influencia de los catalizadores en los productos de reacción. Aquí podemos ver que empleando la misma olefina (ATC) y el mismo tiempo de reacción, la diferencia en cuanto al rendimiento es casi del 50 %.

La degradación del hule de las llantas mediante la reacción de metátesis cruzada empleando olefinas altamente funcionalizadas como agentes de transferencia de cadena, presenta un amplio interés desde el punto de vista de la investigación debido a que se puede mejorar bastante la reacción y aumentar el rendimiento cambiando algunas condiciones como: Optimizar el tiempo de reacción, probar con otro tipo de olefinas funcionalizadas, por ejemplo utilizar *cis* -1,4-dicloro-2-buteno, que es mas reactiva, en lugar de *trans* -1,4-dicloro-2-buteno, probar con nuevos catalizadores más baratos y accesibles, etc.

Aunado a ello desde el punto de vista ambiental, la degradación por metátesis cruzada, es una alternativa para el reciclaje de las llantas debido a que se emplean condiciones suaves de reacción (presión atmosférica y temperatura de 50 °C) y se producen hidrocarburos telequéricos con bajo peso molecular, los cuales tienen una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo: Sirven como materia prima para la elaboración de pinturas de fondo, adhesivos, plastificantes, aditivos para disminuir la viscosidad del crudo pesado.

CAPÍTULO 6 - Conclusiones

Se logró realizar la depolimerización por metátesis cruzada de los hules (polibutadieno, hule natural de Tabasco y hule natural de Guatemala) empleando como ATC las olefinas α -sustituidas: *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *trans*-1,4-dicloro-2-buteno:

- ?? Utilizando ***cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno** como ATC se logró realizar de manera controlada la depolimerización del *cis*-polibutadieno obteniendo oligómeros telequéricos con grupos terminales bis-acetoxi y con polidispersidades cercanas a 2. Además, utilizando distintas relaciones molares hule/ATC; por ejemplo 1:1, 10:1 se controló el peso molecular. Los pesos moleculares experimentales, determinados por RMN y GPC, son prácticamente iguales a los pesos moleculares teóricos. La depolimerización del polibutadieno ocurre con rendimientos del 90%, incluso en tiempos tan bajos de reacción de una hora, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación; sin embargo, si se utiliza catalizador de Grubbs de la primera generación, la depolimerización ocurre pero el rendimiento de la reacción disminuye alrededor del 70%.
- ?? También utilizando como ATC ***cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno** se logró depolimerizar de manera controlada el hule natural de Tabasco, obteniéndose oligómeros telequéricos con grupos bis-acetoxi, con tiempos de reacción de 6 horas y con un rendimiento del 85%. En este caso, empleando la relación molar hule/ATC = 1:1 también se logró obtener el dieno monomérico empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación.
- ?? Empleando como ATC ***cis*-1,4-dicloro-2-buteno** se logró depolimerizar el *cis*-polibutadieno en forma controlada y se obtuvieron oligómeros telequéricos con grupos terminales bis-cloro alil. Estas reacciones ocurren

con altos rendimientos, superiores al 80%, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación, en presencia o ausencia de disolvente.

?? Se logró realizar la depolimerización controlada del hule natural de Tabasco empleando como ATC **cis-1,4-dicloro-2-buteno** y distintas relaciones molares hule/ATC y, especialmente con la relación 1:1, se obtuvo el dieno monomérico empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación con rendimientos superiores al 80%.

?? Empleando como ATC **1-octeno** se logró depolimerizar por metátesis cruzada el hule natural de Guatemala y se obtuvieron oligómeros telequéricos con bajo peso molecular, con rendimientos del 90%.

Se estudió la depolimerización vía metátesis de los hules (polibutadieno y hule natural del Tabasco) en presencia de olefinas β -sustituidas (maleato de dimetilo, fumarato de dimetilo y *cis*-1,2-dicloro-2-etileno):

?? Empleando como ATC **maleato de dimetilo** no se logró depolimerizar en forma controlada el *cis*-polibutadieno, por ejemplo empleando la relación pol/ol =1:1 se obtuvo el dieno monomérico pero este solo representa el 1% del total de los productos, utilizando catalizador de Grubbs de la segunda generación y tiempos prolongados de reacción de hasta 72 horas. Un comportamiento similar se presentó en la depolimerización del hule con distintas relaciones molares hule/ATC.

?? Empleando **maleato de dimetilo** como ATC para depolimerizar vía metátesis hule natural de Tabasco se obtienen oligómeros telequéricos con grupos terminales éster; esta reacción no ocurre en forma controlada por lo que los rendimientos son del 70% a largos tiempos de reacción, 72 horas, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación.

?? Empleando **cis-1,2-dicloro-2-etileno** como ATC no ocurrió la depolimerización del *cis*-polibutadieno.

El estudio realizado mostró que las olefinas sustituidas en posición ? no son eficaces ATC (a diferencia de las olefinas sustituidas en posición ?) debido al impedimento estérico que se presenta para la formación del complejo ? con el metal de transición y los dobles enlaces de la olefina; por esta razón no se tiene un control adecuado en la depolimerización por metátesis cruzada y por lo tanto en la estructura y peso molecular de los oligómeros telequéricos.

Por los resultados obtenidos, la depolimerización vía metátesis cruzada es una opción para la degradación del hule reticulado y en particular para el hule de las llantas de desecho, además esta ruta presenta otras ventajas como: las condiciones en las que se efectúa la reacción son suaves (presión atmosférica y temperatura de 50°C) y se obtienen como productos hidrocarburos bien definidos (por su estructura, peso molecular y grupos funcionales) los cuales son materia prima para la elaboración de diversos productos de alto valor comercial como: adhesivos, pinturas de fondo, plastificantes, aditivos para reducir la viscosidad del crudo pesado, etc.

Los estudios preliminares mostraron la factibilidad de efectuar la depolimerización vía metátesis de las llantas de desecho después de separación criogénica, con distintos ATC (*cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *trans*-1,4-dicloro-2-buteno); usando nuevos catalizadores basados en metales de transición.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] – Stevens, P. M., *Polymer chemistry*, Oxford, **1999**, p. 35-37, 169-170, 189-190, 252-254, 476-479.
- [2] – S. Gutiérrez, “Síntesis de productos bien definidos, vía depolimerización por metátesis, del hule natural y *cis*-1,4-polibutadieno”, Tesis profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química-UNAM, **2004**, (asesor M. A. Tlenkopatchev).
- [3] – Arcos Garfias Jair Alejandro, “Estudio teórico y experimental de la degradación catalítica del hule natural”, Tesis Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, México, D.F., **2001**, (asesor M. A. Tlenkopatchev).
- [4] – <http://memders.tripod.com>
- [5] – www.psrc.usm.edu/index.htm
- [6] – Kirk, *Encyclopedia of chemical technology*, fourth edition, **1994**, 9, 911-916.
- [7] – Ramos de Valle, Luis Francisco, Sánchez Valdés, Saúl; *Vulcanización y Formulación de Hules*; Editorial Limusa; primera edición, **2003**.
- [8] – <http://www.eng.buffalo.edu/%7Egutchie/html/tirecycl.htm>
- [9] – Seymour Raymond B.; Carraher Charles E.; *Introducción a la química de los polímeros*; Editorial Reverté, tercera edición.
- [10] – <http://www.jornada.unam.mx/2006/04/30/041n1est.php>
- [11] – <http://www.texascenter.org/tires/reforma.doc>
- [12] – Mariana Viayra Ramírez, *La Crónica*, México Agosto 5, 2004.
- [13] – K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Methatesis and Polimerization*. Academic Press, San Diego, CA, **1997**.
- [14] – R.L. Banks, G.C. Bailey; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, 3, 170.
- [15] – K.R. Brzezinska, R. Schitter, K.B. Wagener, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 1544.
- [16] – N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- [17] – N. Calderon, E.A. Offstead, W.A. Judy, *J. Polym. Sci. A-1*, **1967**, 5, 2209.
- [18] – T.A. Davidson, K.B. Wagener; *Materials science and Technology series*; Wiley-VCH: Wienheim, **1999**, 105.
- [19] – F. Kapteijn, E. Homburg and J. C. Mol, *The J. Chem. Thermodyn.*, **1983**, 15, (2), 147-152.
- [20] – F. Kapteijn, A. J. van der Steen, J. C. Mol; *J. Chem. Thermodyn.*, **1983**, 15 (2), 137-146.
- [21] – R. H. Grubbs, S. Chang; *Tetrahedron*, **1998**, 54 (18), 4413-4450.
- [22] – M.A. Hillmeyer, R.H. Grubbs, *Macromolecules*, **1993**, 26, 872 -874.
- [23] – J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules*, **1995**, 28, 2602 – 2606.
- [24] – C.W. Bielawski, O.A. Scherman, R.H. Grubbs, *Polymer*, 42, **2001**, 4939 - 4945.
- [25] – Shengxiang Ji, Thimas R. Hoye, C. W. Macosko, *Macromolecules*, **2004**, 34, 5485 - 5489.
- [26] – V. Lapinte, L. Fontaine, V. Montembault; *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical*, **2002**, 190, 117 – 129.

- [27] – S. Gutiérrez, S. M. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, *J. Chem. Thermodyn*, **36**, **2004**, 29-36.
- [28] – Mikhail A. Tlenkopatchev, Adriana Barcenas, S. Fomine; *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 729 - 735.
- [29] – A.K. Chatterjee, J.P. Morgan, M. Scholl, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3783-3784.
- [30] – Selena Gutiérrez, Sergio Martínez Vargas, M. A. Tlenkopatchev; *Polymer Degradation and Stability*; **2004**, *83*, 149-156.
- [31] – M.A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, *8*, 518-585.
- [32] – M.A Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, *10*, 441-446.
- [33] – Mikhail A. Tlenkopatchev, Adriana Barcenas, S. Fomine; *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 581-585.
- [34] – K.W. Scott, N. Calderon, E.A. Offstead, W.A. Judy, *Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Serv.*, **1969**, *91*, 399.
- [35] – G. Pampus, I. Witte, M. Hoffmann, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **1970**, *47*, 1343.
- [36] – Y. V. Korshak, M. A. Tlenkopatchev, B. A. Dolgoplosk, E. G. Avdeikina, D. F. Kutepov; *J. Mol. Catal.*, **1982**, *15*, (1-2), 207-218.
- [37] – R.R Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3875.
- [38] – M.D. Watson, K.B. Wagener, *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 1857.
- [39] – S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3974.
- [40] - A. Alimuniar, M.A. Yarmo, M. Z. Ab. Arman, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Yamashita, *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 119.
- [41] – W. Buchowicz, J.C. Mol; *Journal of Molecular Catalysis A*; **1997**, *148*, 97-103.
- [42] – S.T. Nguyen, R.H. Grubbs; *Chem.*, *115*, **1993**, 9858 -9859.
- [43] – Tina M. Trnka, R. H. Grubbs; *Acc. Chem. Res.*; **2001**, *34*, 18 – 29.
- [44] – S.W. Craig, J.A. Manzer, E.B. Couhlin, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7929.
- [45] – Barcenas Salgado Adriana, “Degradación de hule natural vía metátesis por catalizadores de rutenio”, Tesis Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, México, D.F., **1999**, (asesor M. A. Tlenkopatchev).
- [46] – S.S. Solanky, I. Campistrone, A. Laguerre, J.-P. Pilard, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1057-1063.
- [47] – B.M. Novak; R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 960.
- [48] – J. Kress, J.A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K.J. Ivin, J.J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc. Commun*, **1988**, 1164.
- [49] – Lynda K. Johnson, Scott C. Virgil, Robert H. Grubbs, Joseph W. Ziller *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**; *112*, *13*; 5384-5385.
- [50] – Richard R. Schrock, John S. Murdzek, Gui C. Bazan, Jennifer Robbins, Marcello DiMare, Marie O'Regan *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**; *112*, *10*; 3875-3886.
- [51] – A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 945.
- [52] – Marc A. Hillmyer, Robert H. Grubbs; *Macromolecules*; **1995**; *28*, *25*; 8662-8667.

- [53] – K. B. Wagener, K. Brzezinska; *Macromolecules*; **1991**; 24, 19; 5273-5277.
- [54] – J. T. Patton, J. M. Boncella, K. B. Wagener; *Macromolecules*; **1992**; 25,15; 3862-3867.
- [55] – G. C. Bazan, E. Khosravi, Richard R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis; *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**; 112, 23; 8378-8387.
- [56] – Guillermo C. Bazan, John H. Oskam, Hyun Nam Cho, Lee Y. Park, Richard R. Schrock; *J. Am. Chem. Soc.*; **1991**; 113, 18; 6899-6907.
- [57] – Chemical and Engineering New, **2002**, 29-38.
- [58] – R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117.
- [59] – S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858-9859.
- [60] – Marc A. Hillmyer, Walter R. Laredo, Robert H. Grubbs; *Macromolecules*; **1995**; 28(18); 6311-6316.
- [61] – Maughon, B. R.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules*; **1996**; 29, 18; 5765-5769.
- [62] – G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 183.
- [63] – H. M. Davies, O. Loe, *Synthesis*, **2004**, 2595.
- [64] – G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics*, **1991**, 10, 1062.
- [65] – W. Buchowicz, J.C. Mol; *J. of Molecular Catalysis A: Chem.*; **1999**, 148,97-103.
- [66] – Maughon, B. R.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules*; **1997**; 30, 12; 3459-3469.
- [67] – M. S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,123,6546-6554.
- [68] – E. Despagnet-Ayoub, R.H. Grubbs, *organometallics*, **2005**, 24, 338-340.
- [69] – T. Kawai, Y. Shida, H. Yoshida, J. Abe, T. Iyoda; *J. of Molecular Catalysis A: Chem.*; **2002**, 190 ,33-43.
- [70] – M.A. Tlenkopatchev, S.Fomine, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 157.
- [71] – S. Fomine, S.M. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, *Organomet.*, **2003**, 22, 93.
- [72] – S. Fomine, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, *Organomet.*, **2005**, 24, 5696.
- [73] – S. Fomine, J. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 236,156.
- [74] – C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 311.
- [75] – Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9604.
- [76] – H. Katayama, F. Ozawa, *organometallics*, **1998**, 17, 5190-5196.
- [77] – T. Opstal, F. Verpoort, *J. of Molecular Catalysis A: Chem.*; **2003**, 200, 49-61.
- [78] – M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenos, M. A. Canseco, T. Ogawa, *5th Pacific Polymer Conference*, **1997**, 451.
- [79] – E. L. Dias, S. T. Nguyen, R.H. Grubbs *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**,119, 3887 - 3897.
- [80] – V. G. Maya, A. P. Contreras, M. A. Conseco, M. A. Tlenkopatchev, *React Funct. Polym.* **2001**, 49, 145.
- [81] – Armando Pineda Contreras, Tesis de Doctorado, “*Síntesis de Polímeros Funcionalizados a Partir de Derivados de Norbornilenos por Catalizadores de Metátesis de Nueva Generación*”, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 9 de octubre del **2002** (asesor M. A. Tlenkopatchev).
- [82] – H. Katayama, F. Ozawa, *Chem. Lett.* **1998**, 1, 67.

- [83] – H. Katayama, F. Ozawa, *Coord.. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1703.
- [84] – A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkopatchev, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1811.
- [85] – Goethals, E. J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, **1989**.
- [86] – Odian, G. *Principles of polymerization*, 3ed.; Wiley-Interscience: New York, **1991**.
- [87] – Bielawski, C. W.; Morita, T.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules*; **2000**; 33(3); 678-680.
- [88] – Brosse, J.-C.; Derouet, D.; Epailard, F.; Soutif, J.-C.; Legeay, G.; Dusek, K. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 81, 167.
- [89] – Xu, J.; Dimonie, v. L.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci., A-1* **1995**, 33, 1353.
- [90] – Reed, S. F. *J Polym. Sci., A-1*, **1971**, 9, 2147.
- [91] – Hepburn, C. *polyurethane Elastomers*; Elsevier Applied Science: New York; **1992**.
- [92] – N. Kébir, G. Morandi, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard; *Polymer*, **2005**, 46(18), 6844-6854.
- [93] – N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, J.-Pierre; *Polymer*, **2005**, 46(18), 6869-6877.
- [94] – Woods G. *The ICI Polyurethanes book*. 2nd. Ed ICI polyurethane. The Netherlands: Wiley; **1990**.
- [95] – Dombrow BA. *Polyurethanes*. 2nd. Ed. London: Chapman and Hall; **1965**
- [96] – John P. Droske, John K. Stille; *Macromolecules*; **1984**; 17,1; 1-10.
- [97] – John P. Droske, U. M. Gaik, John K. Stille; *Macromolecules*; **1984**; 17(1); 10-14.
- [98] – M. Ohata, S. Ikeda, S. Akatani, Y. Isono; *Macromolecules*; **1992**; 25(20); 5131-5136.
- [99] – H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura; *Macromolecules*; **1992**; 25(1); 58-63.
- [100] – G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing; *Macromolecules*; **1984**; 17(5); 1094-1099.
- [101] – Brosse, J.-C.; Derouet, D.; Epailard, F.; Soutif, J.-C.; *Adv. Polym. Sci.* **1987**, 81, 167-223.
- [102] – P. O. Nubel, C. A. Lutman, H. B. Yokelson; *Macromolecules*; **1994**; 27(23); 7000-7002.
- [103] – J. C. Marmo, K. B. Wagener; *Macromolecules*; **1993**; 26(8); 2137-2138.
- [104] – J.C. Marmo, K. B. Wagener; *Macromolecules*, **1995**, 28, 2602 – 2606.
- [105] – V. Lapinte, L. Fontaine, V. Montembault, I. Campistron, D. Reyx, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 190 (1-2), 117-129.
- [106] – S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev; Apertura de anillo por metátesis cruzada del ciclohexeno con olefinas α,β -funcionalizadas. Estudio termodinámico; Memorias XX Congreso Nacional de Termodinámica, Tlaxcala, **2005**.
- [107] – T. C. Chung, M. Chasmawala; *Macromolecules*; **1992**; 25(20); 5137-5144.
- [108] – Mcmurry, John, *Química orgánica*, ed. Iberoamericana, 1995, 1163-1174.
- [109] – M. A. Hillmeyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs; *Macromolecules*, **1997**, 30, 718-721.

- [110] – D. V. McGrath, R. H. Grubbs; *Organometallics*; **1994**; 13(1); 224-235.
- [111] – Takeharu Morita, Bob R. Maughon, Christopher W. Bielawski, Robert H. Grubbs; **2000**, 33, 6621-6623.
- [112] – Maughon, B. R.; Morita, T.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules*; **2000**; 33(6); 1929-1935.
- [113] – C.W. Bielawski, A.O. Scherman, R.H. Grubbs; *Polymer* 42, **2001**, 4939 – 4945.
- [114] – Stephens, W. D.; McIntoch, C. R.; Taylor, C. O; *J Polym Sci; Part A-1,; Polym Chem.*, **1968**, 6, 1037.
- [115] – Rimmer, S.; Ebdon, J.R.; *J Polym Sci; Part A-1,; Polym Chem*, **1996**, 34, 3573.
- [116] – Guizard, C.; Cheradame, H. *Eur Polym J*, **1981**, 17, 121.
- [117] – Orozco, J. S.; Cantow, H.-J. *Polym Bull* **1984**, 12, 203.
- [118] – Mauler, R.S., Guaragna, F.M.; Gobbi, D. L.; Samios, D. *Eur Polym J*, **1997**, 33, 399.
- [119] – O. Hayashi, T. Takahashi, H. Kurihara, H. Ueno, *Polymer J.*, **1981**, 13, 3, 216.
- [120] – Guillier-Ritoit S., Reyx D., Campistron I., Laguerre A., Singh R. P.; *J. of Applied Polym Sci*, **2003**, 87, 42 – 46.