

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**"SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE NUEVOS
CATALIZADORES DE VINILIDENOS DE Ru EN
PROCESOS DE DEGRADACIÓN DE HULES
INDUSTRIALES"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A:

M. en C. ARACELI MARTÍNEZ PONCE

TUTOR: DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV



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.



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
DE MATERIALES**

DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS

ALUMNA: ARACELI MARTÍNEZ PONCE

Presente.

En respuesta a la solicitud de asignación de jurado, el comité académico del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, ha designado el siguiente sínodo:

Presidente	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Primer vocal	Dr. Rafael Herrera Nájera
Segundo vocal	Dra. Liodmila Fomina
Tercer vocal	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Secretario	Dr. Ernesto Rivera García

TUTOR DE TESIS

Dr. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

Mis agradecimientos para:

- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada con número de registro 172442
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones.
- Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo económico para presentar parte de este trabajo en el Congreso European Polymer Congress EPF 2011 and XII Congress of the specialized Group of Polymer GEP, Granada, España, en junio-julio del 2011.
- Al Fondo Sectorial de Investigación Ambiental SEMARNAT-CONACyT por el apoyo otorgado dentro del proyecto No. 23432.
- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal *ICyTDF* por su apoyo otorgado a través del proyecto con número de contrato 4312.

Agradezco especialmente a:

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo en la dirección de ésta investigación

** Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México D.F. 04510, México.*

- Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez

Por su colaboración en las determinaciones realizadas durante este trabajo

***Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU, Coyoacán, México D.F. 04510, México.*

- Dr. Manuel Aguilar Vega

Por las determinación de las propiedades de transporte de gases

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY), Calle 43 No. 130, Colonia Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida Yucatán.

- Dra. María del Carmen Durán Domínguez

Pruebas de biodegradación

Facultad de Química, Conjunto E, Edificio de Alimentos y Química Ambiental Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México D.F. 04510, México.

- M en C Alejandrina Acosta e Ing. Gerardo Cedillo Valverde*

Resonancia Magnética nuclear

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México D.F. 04510, México.

- M en C. Salvador López Morales*

Cromatografía de Permeación en Gel, y Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico.

- M. en C. Simón Hernández Ortega** y M en C. Adriana Tejeda Cruz*

Difracción de rayos-X.

Este trabajo es dedicado a mis padres, mis hermanas y Frida, los seres que más quiero.

**Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron
presentados en:**

Patente

- Selena Gutiérrez, Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev, "Método para Procesar Hules y Desechos Industriales a Base de Hules en Presencia de Un sistema catalítico" **Patente MX/a/2012/00685**.

Revistas Internacionales:

- Araceli Martínez, Selena Gutiérrez and Mikhail A. Tlenkopatchev, Metathesis transformations of natural products: cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts. *Molecules*, **2012**, 17, 6001-6010.
- J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega; The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides; *Journal of Fluorine Chemistry*, **2009**; 130, 162–168.
- J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev; Synthesis of new fluorine containing ring-opened polynorbornene dicarboximides using ruthenium alkylidene catalysts; *Polymer Bulletin*, **2008**; 61, 689-697.

Congresos:

- Sonia Reyes G., Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Metathesis Degradation of Natural Rubber Latex With Essential Oils" *30° Congreso Latinoamericano de Química, CLAQ-2012*. Cancún, Quintana Roo, México. de octubre de **2012**, 27-31. (En proceso)
- Araceli Martínez, Sonia Reyes G., Mikhail A. Tlenkopatchev. "Metathesis degradation of poly(styrene-co-butadiene) in presence of natural oils using Ru-

alkylidene catalysts ". *International Conference on Polymers and Advanced Materials Polymat-2011*. Huatulco, Oaxaca (México), 16-21 de Octubre, **2011**.

- **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Metathesis degradation of natural rubber in the presence of avocado and mandarin oils using ruthenium alkylidene catalysts". *European Polymer Congress EPF 2011 and XII Congress of the specialized Group of Polymer GEP, Granada, España*, 26 junio al 1 julio, **2011**.
- **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Gas Transport Properties in Membranes of New Poly(N-4-trifluoromethylphenyl-endo-exo-norbornene-5,6-dicarboximide)". *International Conference on Polymers and Advanced Materials Polymat-2011*. Huatulco, Oaxaca (México), 22-26 de Noviembre, **2009**.

Divulgación y difusión científica y tecnológica:

- Selena Gutierrez, **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev, "Llantas de Desecho: Consecuencias en Medio Ambiente y Salud" *FESTIVAL NACIONAL DE CONOCIMIENTO TÚ, BIODIVERSIDAD*, Monumento a la Revolución, del 15 y 16 de abril, **2011**.
- Selena Gutierrez, **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev, "Procesamiento de desechos industriales a base de hules. Reciclaje de llantas usadas de vehículos", *1ª Feria de Innovación Tecnológica de la Ciudad de México, Vanguardia Tecnológica 2011*, Sky Dome del WTC, Ciudad de México, el 17 de marzo, **2011**.
- Selena Gutierrez, **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Procesamiento de desechos industriales a base de hules. Reciclaje de llantas usadas de vehículos". *Semana de la Ciencia y la Innovación 2010*. Palacio de Minería de la Ciudad de México del 22-26 de noviembre de 2010.

Reconocimiento:

- Selena Gutierrez, **Araceli Martínez**, Mikhail A. Tlenkopatchev. Ganadores de la medalla de primer lugar del panel de carteles de Innovación, conectividad y tecnología 2011, organizado por el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, por el trabajo de Procesamiento de desechos industriales a base de hules. Reciclaje de llantas usadas de vehículos. *1ª Feria de Innovación Tecnológica de la Ciudad de México, Vanguardia Tecnológica 2011*, Sky Dome del WTC, Ciudad de México, el 17 de marzo, **2011**.

ÍNDICE

i. GLOSARIO	1
ii. RESUMEN.....	3
iii. ABSTRACT.....	5
iv. ÍNDICE DE FIGURAS	7
v. ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	10
vi. ÍNDICE DE TABLAS.....	13
vii. LISTA Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS	16
viii.JUSTIFICACIÓN	18
ix. HIPÓTESIS	21
x. OBJETIVOS.....	23
CAPÍTULO I. GENERALIDADES.....	25
I.1 Metátesis de olefinas	25
I.2 Catalizadores de metátesis	27
<i>I.2.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos</i>	<i>27</i>
<i>I.2.2 Catalizadores homogéneos de un solo componente.....</i>	<i>28</i>
<i>I.2.3 Catalizadores de rutenio-alquilideno</i>	<i>29</i>
<i>I.2.4 Catalizadores de rutenio-vinilideno.....</i>	<i>33</i>
I.3 Aplicaciones industriales dela metátesis de olefinas.....	40
I.4 Características del hule netural y hules industriales.....	46
<i>I.4.1 Hule natural (HN)</i>	<i>46</i>
<i>I.4.2 Hules industriales.....</i>	<i>47</i>
I.5 Degradación del hule natural y hules industriales.....	49
I.6 Biomateriales a base de aceites vegetales vía metátesis	53
CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL.....	55
II.1 Reactivos y mediciones.....	55

II.2 Síntesis de catalizadores de rutenio-vinilideno.....	61
II.3 Caracterización de los compuestos empleados en la degradación.....	68
II.4 Degradación vía metátesis del hule natural (HN) y copolímero estiteno-butadieno (SBR).....	71
II.5 Biomateriales a base de norbornileno	76

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE NUEVOS CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO DEL TIPO $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$ Y PCy_3) 78

III.1 Síntesis de los catalizadores de rutenio-vinilideno, a partir del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y fenil acetileno	80
III.2 Síntesis de los catalizadores de rutenio-vinilideno, a partir del complejo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y derivados de acetilenos terminales	84
III.3 Estudio de los catalizadores de rutenio-vinilideno II C, III, IV y V por difracción de rayos-X en monocristal	90

CAPÍTULO IV. DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO Y HULE NATURAL CON ACEITE DE AGUACATE A PARTIR DE CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO 97

IV.1 Degradación del copolímero estireno-butadieno (SBR)	102
IV.2 Degradación del hule natural (HN)	112

CAPÍTULO V. DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO Y HULE NATURAL CON ACEITE DE MANDARINA EMPLEANDO CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO 116

V.1 Degradación del copolímero estireno-butadieno (SBR).....	118
V.2 Degradación del hule natural (HN).....	127



CAPÍTULO VI. BIOPOLÍMEROS A BASE DE POLÍNORBORNILENO INDUSTRIAL (NORSOREX) MODIFICADO CON ACEITE DE AGUACATE	135
VI.1 permeabilidad de gases.....	142
VI.2 pruebas de biodegradación del biopolímero de norbornileno con aceite de aguacate (PNB-15).....	146
CONCLUSIONES	151
REFERENCIAS	153
ANEXOS	164

i. GLOSARIO

ADMET	Metátesis de dienos acíclicos
ATC	Agente de transferencia de cadena
<i>t</i>-Bu	<i>tert</i> -butil
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CM	Metátesis cruzada
COD	Ciclooctadieno
Cy	Ciclohexil
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo
GC-MS (EI)	Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HN	Hule natural
J_{PC}	Constante de acoplamiento Fósforo-Carbono
J_{PH}	Constante de acoplamiento Fósforo-Hidrógeno
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_n/M_w	Polidispersidad (PDI)
m/z	Relación masa/carga
ORTEP	Programa de elipsoides térmicos de Oak Ridge
PNB	Polinorbornileno
PPh₃	Trifenilfosfina
PPⁱ_R₃	Triisopropil fosfina
PCy₃	Triciclohexilfosfina

Ph	Fenil
<i>i</i>-Pr	Isopropil
R	Valor residual
RCM	Metátesis por cierre de anillo
ROM	Metátesis por apertura de anillo
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
¹⁹F-RMN	Resonancia magnética nuclear de fluor
³¹P-RMN	Resonancia magnética nuclear de fósforo
SBR	Copolímero estireno-butadieno
THF	Tetrahidrofurano
T_d	Temperatura de descomposición
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termomecánico
TMA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
V	Volumen de la celda unitaria
η	Hapticidad
λ	Longitud de onda
μ	Coefficiente de absorción
θ	Tiempo de retardo
ρ	Densidad
ρ_c	Densidad calculada

ii. RESUMEN

En esta investigación se reporta la síntesis de nuevos catalizadores de vinilideno a base de rutenio, coordinados a ligandos fosfinas terciarias voluminosas y básicas, empleando acetilenos terminales como fuentes de carbenos: $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ [$\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**IIA**); $\text{L} = \text{PPh}_3$, PCy_3 , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**IIB**); $\text{L} = \text{PCy}_3$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**IIC**), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$ (**III**), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-F}$ (**IV**), C_6H_9 (**V**)].

La ruta de síntesis se llevó a cabo en presencia del complejo de rutenio (**II**) rico en electrones $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**I**) que reaccionó con etinil benceno a temperatura ambiente, para obtener el complejo **IIA**; enseguida, se hizo el cambio de ligando fosfina $\text{PPh}_3 \rightarrow \text{PCy}_3$ o $2\text{PPh}_3 \rightarrow 2\text{PCy}_3$ para obtener los complejos **IIB** y **IIC**. Por otro lado, calentando a temperatura de 80°C una solución, en tolueno, del dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, PCy_3 ($[\text{Ru}]:[\text{PCy}_3]=1:2$) y derivados de acetilenos terminales (precursores de carbeno) ($[\text{Ru}]:[\text{acetileno}]=1:1$) permitió la formación selectiva de los complejos vinilidenos **IIC**, **III**, **IV** y **V**. Las estructuras cristalinas de los complejos **IIC**, **III** y **IV** determinadas por difracción de rayos-X son reportadas.

Los complejos de rutenio-vinilideno sintetizados en esta investigación, se emplearon como catalizadores en las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural (HN) y el copolímero estireno-butadieno (30% estireno) (SBR). Las degradaciones se realizaron en presencia de aceites naturales (aceite de aguacate y aceite de mandarina) los cuales fungen como agentes de transferencia de cadena (ATC) y como disolventes verdes. La importancia del uso de aceites naturales radica en que estos son un recurso natural renovable y son inocuos con el medio ambiente

Las reacciones de degradación vía metátesis del HN y SBR en presencia de aceite de aguacate (ATC) se llevaron a cabo prácticamente en masa, sin disolvente, usando los catalizadores de vinilideno **IIA**, **IIB** y **IIC** obteniendo como productos una mezcla de triésteres de ácidos grasos y oligómeros, de bajo peso molecular con rendimientos de 30-84%. Por otro lado, la degradación vía metátesis, en las mismas condiciones, pero con los complejos **III**, **IV** y **V**, se obtiene también una mezcla de productos de bajo peso molecular, pero rendimientos entre 92-97%. Los pesos moleculares de los productos obtenidos fueron controlados mediante la relación del aceite de aguacate a HN o SBR. Los productos de degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de aguacate fueron confirmados a partir del análisis GC/MS (EI). Los productos pueden ser sometidos a un proceso de transesterificación y para ser empleados en la elaboración de biocombustibles.

De la misma forma, empleando los catalizadores **III**, **IV** y **V** el HN y el SBR fueron degradados usando aceite de mandarina y *d*-limoneno como ATC's, para la síntesis de

oligómeros con grupos terminales terpeno. Los rendimientos de los productos de oligómeros fueron altos oscilando entre un 91 a 97%.

Por otro lado, se llevaron a cabo reacciones de degradación del HN y el SBR, con aceites naturales, utilizando los catalizadores Grubbs de rutenio-alkilideno de la primera generación $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (**VI**) y la segunda generación [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)] (1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) $(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$ (**VII**). Al comparar estos resultados, con los obtenidos en las degradaciones en donde los complejos de rutenio-vinilideno fueron empleados; se observó que ambos tipos de catalizadores compiten en actividad catalítica.

Por último, se reporta la síntesis de biopolímeros a base de polinorbornileno industrial (PNB) conocido como NORSOREX, modificado con aceite de aguacate

La reacción fue llevada a cabo mediante la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) del norbornileno y la reacción de metátesis cruzada con el aceite de aguacate, en presencia del catalizador vinilideno **III**. Los biopolímeros obtenidos con una incorporación del 15 % (**PNB-15**), 5% (**PNB-5**) y 4% (**PNB-4**) de aceite de aguacate, presentaron temperaturas de transición vítrea semejantes a las del **PNB**, pesos moleculares del orden de $M_n = 10^4$, con distribuciones moleculares cercanos a 2.

El **PNB-15** fue empleado en la preparación de membranas para la separación de los gases He, N₂, O₂, CH₄ y CO₂, a 35°C, usando una celda de permeación a volumen constante. Las propiedades de transporte del **PNB-15** fueron comparadas con los valores reportados para la membrana **PNB**. Se encontró que la contribución de la selectividad a la difusión (α_D) para el CO₂ en relación a los gases CH₄, N₂ y O₂, es la que predomina en el factor de separación, lo que sugiere que el proceso de difusión es el responsable de la permselectividad de la membrana **PNB-15** hacia el CO₂.

Las pruebas de biodegradación del **PNB**, **PNB-4**, **PNB-5** y **PNB-15** se llevaron a cabo empleando composta elaborada con residuos orgánicos. El **PNB-15**, logró biodegradarse 22 mg de su peso inicial (81.35 mg); y determinado por GPC mostró una considerable pérdida de peso molecular, siendo su M_n inicial de 39,255 y degradándose hasta $M_n=18,981$ en un tiempo de 180 días mayor comparado al resto de los biopolímeros y el **PNB** sin modificar.

iii. ABSTRACT

This research reports the synthesis of new vinylidene ruthenium catalysts. They are coordinated to bulky and tertiary phosphines, using terminal acetylenes as source of carbenes. $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ [L= PPh_3 , R= C_6H_5 (**IIA**); L= PPh_3 , PCy_3 , R= C_6H_5 (**IIB**); L= PCy_3 , R = C_6H_5 (**IIC**), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$ (**III**), *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-F}$ (**IV**), C_6H_9 (**V**)].

It was carried out the synthesis of new ruthenium-vinylidenes using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**I**) complex with phenylacetylene as carbene precursors at room temperature to give the **IIA** complex, then, the ligand was change by trialkylphosphine ligand PPh_3 by PCy_3 or 2PPh_3 by 2PCy_3 to obtain **IIB** and **IIC** complexes. On the other hand, when the $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$ dimer, PCy_3 ([Ru]:[PCy_3]=1:2) and terminal acetylenes are dissolved in toluene at 80 °C, it allowed the selective formation of **IIC**, **III**, **IV** and **V** vinylidene complexes. The X-ray structures of **IIC**, **III**, **IV** and **V** are reported.

The vinylidene ruthenium catalysts were used as good catalytic precursors in the metathesis degradation of natural rubber (NR) and styrene-butadiene copolymer (30% styrene) (SBR). The degradation was carried out using the natural oils (avocado and mandarin oils) as chain transfer agents (CTA's) and green solvent. It is noting worth that the natural oils are renewable resources and friendly to the environment.

The degradation reaction via metathesis of NR and SBR with avocado oil (CTA) was made without solvent using ruthenium-vinylidene catalysts **IIA**, **IIB** y **IIC** to obtain triesters of fatty acids and oligomers products with low molecular weights with yields among 92-97%. The molecular weights of products were controlled using NR or SBR/CTA molar ratio.

A study on the composition and yields of isolated oligomers obtained in the degradation via cross-metathesis of SBR with avocado oil, using GC/MS (EI) analysis was carried out. The products can be submitted to transesterification process to obtain biofuels.

In the same way, using **III**, **IV** and **V** catalyst, NR and SBR were depolymerized using mandarin oils and *d*-limonene as CTA's to obtain monoterpene terminated oligomers. The product yields were among 91-97 %.

On the other hand, the methatesis degradation reactions of NR and SBR were carried out in presence of natural oils and alkylidene ruthenium catalysts $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**VI**) and (1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) $(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**VII**). These degradation reactions were compared with the vinylidene-ruthenium complexes previously described, showing that the last compete with the catalytic activity toward the metathesis of ruthenium-alkylidene complexes.

Finally, it is reported the synthesis of biopolymers based on industry polynorbornene (PNB) known as NORSOREX modified with avocado oil.

Biopolymer reactions were carried out via ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene and cross-metathesis reaction with avocado oil in presence of **III** vinylidene catalyst. The biopolymer obtained with avocado oil 15% (**PNB-15**), 5% (**PNB-5**) and 4% (**PNB-4**) addition showed similar glass transition temperature compared to PNB, molecular weights around $M_n = 10^4$ with molecular weight distributions close to 2.

The transport of five gases He, N₂, O₂, CH₄ and CO₂ across membranes prepared from **PNB-15** was determined at 35°C using a constant volume permeation cell. The gas transport properties of **PNB-15** were compared with those found for membrane from PNB. The contribution of the selectivity to the diffusion (α_D) from CO₂ to CH₄, N₂ y O₂ ratio dominated in the separation factor therefore the diffusion process is responsible for the permeability of **PNB-15** membrane to CO₂.

Biodegradation tests of **PNB**, **PNB-4**, **PNB-5** and **PNB-15** were carried out using the compost made from the domestic waste. **PNB-15** was able to depolymerized 22 mg of their initial weight (81.35mg) by 180 days and the number average molecular weight decreased from 39,255 to 18,981.

iv. ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II

- Figura 1** Pruebas de biodegradación de los biopolímeros sintetizados. Cada película se encuentra inmersa en los recipientes con la composta.....60

CAPÍTULO III

- Figura 2** Espectro de ^{31}P -RMN (121 MHz, H_3PO_4 , ppm) para el complejo **I**.....80
- Figura 3** Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo **IIA**81
- Figura 4** Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo **IIB**.....82
- Figura 5** Espectros de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **IIC, III, IV y V**.....86
- Figura 6** Espectros de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **IIC, III, IV y V**87
- Figura 7** Espectros de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **IIC, III, IV y V**.....88
- Figura 8** Espectros de ^{19}F -RMN (282MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **III y IV**89
- Figura 9** Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (**IIC**)91
- Figura 10** Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph-}p\text{-CF}_3\}(\text{PCy}_3)_2$ (**III**)92
- Figura 11** Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph-}p\text{-F}\}(\text{PCy}_3)_2$ (**IV**).....93
- Figura 12** Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)(C}_6\text{H}_9)\}(\text{PCy}_3)_2$ (**V**)94
- Figura 13** Representación de la estructura piramidal cuadrada distorsionada presente en los catalizadores **IIC, III, IV y V** penta-coordinados95
- Figura 14** Espectro de RMN- ^1H del aceite de aguacate (300MHz, CDCl_3).....98
- Figura 15** Cromatograma de gases del aceite de aguacate99
- Figura 16** Espectros de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) del (A) SBR inicial, (B) oligómeros y (C) microbloques de poliestireno aislados que no participaron en la reacción de metátesis107
- Figura 17** Cromatograma de GPC. Curva bimodal que corresponde a la fracción de oligómeros de butadieno ($M_n = 1282$ y $\text{PDI} = 2.1$, 72%) y los microbloques de poliestireno ($M_n = 14,200$ y $\text{PDI} = 1.1$, 28%)109

Figura 18	Espectro de masas del producto C_m con una unidad de butadieno, $m=1$ ($m/z = 250$, 38.3%) obtenido durante la degradación del SBR y aceite de aguacate.....	111
Figura 19	Espectro 1H -RMN (300MHz, $CDCl_3$) del HN inicial (A), oligómeros de isopreno (B)	114
Figura 20	Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis del HN en presencia del aceite de aguacate (relación molar HN:ATC=3:1).....	115
Figura 21	Cromatograma gases del aceite de mandarina	118
Figura 22	Espectros 1H -RMN (300MHz, $CDCl_3$) del SBR inicial (A), oligómeros de butadieno (B) y microbloques de estireno (C).....	121
Figura 23	Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis del SBR en presencia del aceite de mandarina (relación molar HN:ATC=10:1).....	122
Figura 24	Espectros de masas de los productos aislados con una unidad de butadieno, $m=1$: G_m ($m/z = 190$, 43%) (A) y I_m ($m/z=298$, 15%) (B) obtenidos durante la degradación del SBR con <i>d</i> -limoneno.....	125
Figura 25	Espectros de masa de los productos cíclicos: <i>cis</i> , <i>cis</i> -1,5-ciclooctadieno (C_8H_{12} , $M=108$, 3%) (C) y <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-ciclododecatrieno ($C_{15}H_{24}$, $M=162$, 7%) (D), obtenidos por las reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica en la degradación de metátesis del SBR.....	126
Figura 26	Espectros de 1H -RMN (300MHz, $CDCl_3$) para el HN inicial (A) y los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del HN con <i>d</i> -limoneno (B).....	129
Figura 27	Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del HN en presencia del aceite de mandarina (relación molar HN:ATC=10:1).....	130
Figura 28	Espectro de masa del producto J_m con $m=2$ ($m/z=272$, 67%) obtenido de la degradación del HN con <i>d</i> -limoneno.	134
Figura 29	Espectros 1H -RMN (300MHz, $CDCl_3$) del polinorbornileno (A) y biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate con relaciones molares de [norbornileno]/[ATC]= 1:1, 2:1, 10:1 y 50:1 (B , C , D y E , respectivamente)	138
Figura 30	Cromatogramas de GPC de los biopolímeros obtenidos en las reacciones vía ROMP del norbornileno en presencia del aceite de aguacate.....	139
Figura 31	Tendencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) para el polinorbornileno y los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate	140
Figura 32	Patrón de difracción de rayos-X del biopolímero PNB-15 con un contenido de un 15% de aceite de aguacate en el polinorbornileno	141

Figura 33	Pérdida de peso del polinorbornileno (PNB) y polinorbornileno modificado con aceite de aguacate con un 15%, 5% y 4%, PNB-15 , PNB-5 y PNB-4 , respectivamente; en la biodegradación con composta 148
Figura 34	Pérdida de los pesos moleculares obtenidos por GPC, del polinorbornileno (PNB) y el polinorbornileno modificado con aceite de aguacate con un 15%, 5% y 4%, PNB-15 , PNB-5 y PNB-4 respectivamente.....149
Figura 35	Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (IIIC)218
Figura 36	Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (III).....233
Figura 37	Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (IV).....245
Figura 38	Molécula $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{=C=CH}(p\text{-C}_6\text{H}_9)$, (V).....257

v. ÍNDICE DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 1

Esquema 1	Principio general de la metátesis olefínica simétricamente sustituida	25
Esquema 2	Tipos de reacciones en la metátesis de olefinas	26
Esquema 3	Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.....	27
Esquema 4	Catalizadores de molibdeno-alquilideno del tipo $(NAr)(OR')_2M=CHR$	28
Esquema 5	Complejo rutenio-alquilideno usando como precursor de carbeno el etil diazoacetato	29
Esquema 6	Complejos de rutenio-vinilalquilideno (3) y (4) utilizando como precursor de carbeno el difenil ciclopropano	30
Esquema 7	Complejos de rutenio-alquilideno (5) y (6), utilizando como precursor de carbeno diazometil benceno.....	31
Esquema 8	Complejos de rutenio-vinilideno con diferentes tipos de ligandos L de la familia $L_2X_2Ru=CHPh$	32
Esquema 9	Catalizadores de rutenio-alquilideno con ligando carbeno <i>N</i> -heterocíclico.....	33
Esquema 10	Complejo de Mo-vinilideno del tipo $[M(C_5H_5)(Cl)(L)_2(=C=C(CN)_2)]$	34
Esquema 11	A) tautomerización del acetileno a su forma vinilideno. B) complejo de metal-vinilideno formado, empleando acetilenos terminales como precursores de carbenos.....	34
Esquema 12	Mecanismo de reacción para la obtención de complejos de metal-vinilideno vía migración directa del 1,2-hidrógeno sobre el triple enlace C-C, $(A \leftrightarrow T_{12} \leftrightarrow V)$; o mediante una adición oxidativa seguida de un cambio 1,3-hidrógeno, $(A \leftrightarrow B \leftrightarrow T_{13} \leftrightarrow V)$	36
Esquema 13	Complejos de rutenio-vinilideno del tipo $Cl_2Ru(=C=CHR)L_2$, sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales	38
Esquema 14	Proceso <i>Phillips Triolefin</i> y <i>olefin conversión Technology</i> (OCT).....	40
Esquema 15	Proceso <i>Shell Higher olefins (SHOP)</i> . A) oligomerización del eteno en presencia del catalizador níquel-fosfina. B) Reacción vía metátesis cruzada de alquenos tipo <i>Neodeno</i>	41
Esquema 16	Reacción para la obtención de neohexeno a partir, 2,4,4-trimetil-2-penteno y eteno.....	41
Esquema 17	Polimerización vía ROMP del norbornileno	42
Esquema 18	Polimerización vía ROMP del cicloocteno.	42
Esquema 19	Reacciones del oleato de metilo	43

Esquema 20	Etenolisis del oleato de metilo.....	44
Esquema 21	Estructura del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.....	46
Esquema 22	Estructura del copolímero estireno-butadieno.....	48
Esquema 23	Método fotoquímico para la degradación del hule.....	50
Esquema 24	Mecanismo de degradación del hule por ozonólisis.....	51
Esquema 25	Reacción de degradación vía metátesis intermolecular del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno	52

CAPÍTULO II

Esquema 26	Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación.....	59
-------------------	--	----

CAPÍTULO III

Esquema 27	Complejo de rutenio (I) y catalizadores de rutenio-vinilideno sintetizados (IIA-IIIC, III-V).....	79
Esquema 28	Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, I	77
Esquema 29	Síntesis de vinilidenos de rutenio IIA, IIB y IIC a partir de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y fenil acetileno.....	78
Esquema 30	Ruta de síntesis de los catalizadores IIC, III, IV y V a partir del complejo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y derivados de acetilenos terminales	84
Esquema 31	Reacción de la <i>self-metátesis</i> del aceite de aguacate.....	100
Esquema 32	Catalizadores de rutenio-vinilideno con ligandos de fosfinas terciarias (PPh_3 y PCy_3), IIA, IIB y IIC	102
Esquema 33	Catalizadores de rutenio-vinilideno con ligandos de triciclohexilfosfina (PCy_3) III, IV y V , y catalizadores de rutenio alquilideno VI y VII	104
Esquema 34	Degradación vía metátesis del SBR utilizando aceite de aguacate como ATC	105
Esquema 35	Degradación vía metátesis del HN utilizando el aceite de aguacate como ATC, en presencia de catalizadores de rutenio-vinilideno.....	112
Esquema 36	Degradación vía metátesis del SBR utilizando <i>d</i> -limoneno como ATC	119
Esquema 37	Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la degradación vía metátesis cruzada del SBR con <i>d</i> -limoneno.....	124
Esquema 38	Degradación vía metátesis del HN utilizando <i>d</i> -limoneno como ATC.....	127
Esquema 39	Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la metátesis cruzada del HN con <i>d</i> -limoneno	129

Esquema 40	Paso de iniciación en la metátesis del (Z)-3-metil-2-penteno empleando los catalizadores de rutenio-alkilideno	134
Esquema 41	Polimerización vía ROMP del norbornileno y su modificación con el aceite de aguacate vía metátesis cruzada	136
Esquema 42	Fotos antes y después de la biodegradación con composta para el biopolímero PNB y PNB-15	146
Esquema 43	Cromatograma del aceite de aguacate y espectro de masas del ácido oleico	258
Esquema 44	Cromatograma del aceite de mandarina y espectro de masas del <i>d</i> -limoneno	259

vi. ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla 1	Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía, a los grupos funcionales.....	29
----------------	--	----

CAPÍTULO III

Tabla 2	Rendimientos y temperaturas de fusión de los catalizadores de rutenio-vinilideno sintetizados IIC, III, IV y V	85
Tabla 3	Datos de RMN ¹ H y ¹³ C para los catalizadores IIC, III, IV y V [δ (ppm) y J (Hz)]	85
Tabla 4	Datos cristalográficos de los catalizadores IIC, III, IV y V	90
Tabla 5	Ángulos ($^{\circ}$) seleccionados para los catalizadores IIC, III, IV y V	96
Tabla 6	Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para los catalizadores IIC, III, IV y V	96
Tabla 7	Porcentaje de ácidos grasos presente en el aceite de aguacate	99
Tabla 8	Composición de los oligómeros de <i>self-metátesis</i> del aceite de aguacate	101
Tabla 9	Degradación vía metátesis cruzada del copolímero estireno-butadieno con aceite de aguacate {[SBR]:[ATC]=3:1}, utilizando catalizadores de Ru-vinilideno IIA, IIB y IIC . [C=C]/[Ru]=250.....	103
Tabla 10	Degradación vía metátesis cruzada del SBR (30% estireno) con aceite de aguacate y catalizadores de Ru-vinilideno III, IV y V , y Ru-alquilideno VI y VII . [C=C]/[Ru]=1000, [SBR]:[ATC]=3:1	106
Tabla 11	Composición de los productos de oligómero obtenidos de la degradación vía metátesis cruzada del SBR y aceite de aguacate (reacción 4). Determinado por el análisis por GC/MS (EI)	110
Tabla 12	Degradación vía metátesis cruzada del HN con aceite de aguacate (relación molar [C=C]/catalizador III, IV, V, VI y VII = 250). Relación molar HN:ATC=3:1	113
Tabla 13	Composición del aceite de mandarina determinada por GC/MS (EI)	118
Tabla 14	Degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de mandarina o <i>d</i> -limoneno ([C=C]/ [catalizador III-VII]= 1000).....	120

Tabla 15	Degradación vía metátesis del SBR con aceite de mandarina y clorobenceno como disolventes (relación molar SBR:ATC=1:1; [C=C]/[catalizador III-V] = 1000). t = 18 hrs, 80°C	123
Tabla 16	Degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina y <i>d</i> -limoneno (relación molar [C=C]/catalizador III - VII = 250)	128
Tabla 17	Degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina en función del tiempo (relación molar [HN]:[ATC]=1:1 y [HN]/[catalizador III, IV, V] = 250 a una temperatura de 80°C)	132
Tabla 18	Polimerización vía ROMP del norbornileno en presencia del aceite de aguacate (ATC) empleando el catalizador de vinilideno III . (T=50°C, [C=C]/[Ru]=1000)	136
Tabla 19	Propiedades térmicas y mecánicas de los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate ([M] = 1 molar (1,2-dicloroetano), [C=C]/[Ru]=1000 T=50°C, t = 12 hrs)	140
Tabla 20	Propiedades de transporte en la membrana biopolimérica norbornileno-aceite de aguacate (15%) a una temperatura de 35°C (tiempo de retardo (θ), coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S))	143
Tabla 21	Valores de las propiedades de transporte (P, S y D) para las membranas de polinorbornileno y el biopolímero de norbornileno-aceite de aguacate. T = 35°C.....	143
Tabla 22	Coeficientes de permselectividad para las membranas PNB-15 y PNB	144
Tabla 23	Factor de selectividad de la difusión para las membranas PNB-15 y PNB ..	145
Tabla 24	Factor de selectividad de la solubilidad para las membranas PNB-15 y PNB	145
Tabla 25	Pruebas de biodegradación del polinorbornileno y polinorbornileno modificado con 15% (PNB), 5% (PNB-10) y 4% (PNB-50) con aceite de aguacate.....	147

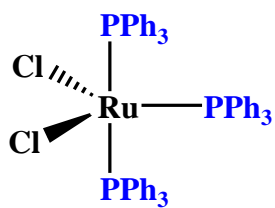
CAPÍTULO VIII

Tabla 26	Datos del cristal y estructura de refinamiento del complejo IIC	207
Tabla 27	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos para el complejo IIC	208
Tabla 28	Longitud de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para el complejo IIC	210
Tabla 29	Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo IIC . Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$	213

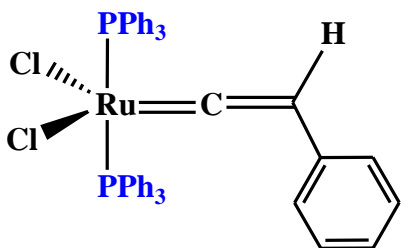
Tabla 30	Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo II	215
Tabla 31	Datos del cristal y estructura de refinamiento del complejo III	219
Tabla 32	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{Å} \times 10^3$) para el complejo III . U_{ij} es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}	220
Tabla 33	Longitud de enlace [Å] y ángulos [$^\circ$] para el complejo III	222
Tabla 34	Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo III . Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$	225
Tabla 35	Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo III	227
Tabla 36	Ángulos de torsión [$^\circ$] para el complejo III	230
Tabla 37	Datos del cristal y estructura de refinamiento de complejo IV	234
Tabla 38	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{Å} \times 10^3$) para el complejo IV . U_{ij} es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}	235
Tabla 39	Longitud de enlace [Å] y ángulos [$^\circ$] para el complejo IV	237
Tabla 40	Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo IV . Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$	240
Tabla 41	Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo IV	242
Tabla 42	Datos del cristal y estructura de refinamiento de complejo V	246
Tabla 43	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{Å} \times 10^3$) para el complejo V . U_{ij} es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}	247
Tabla 44	Longitud de enlace [Å] y ángulos [$^\circ$] para el complejo V	249
Tabla 45	Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo V . Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$	252
Tabla 46	Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo V	254

vii. LISTA Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS

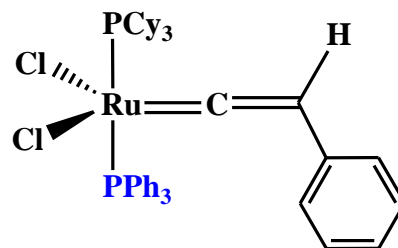
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (I)	Dicloro tris(trifenilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIA)	Dicloro fenilvinilideno bis(trifenilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIB)	Dicloro fenilvinilideno (triciclohexilfosfina)(trifenilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIC)	Dicloro fenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)	Dicloro <i>para</i> -trifluorofenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)	Dicloro <i>para</i> -fluorofenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II)
$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (V)	Dicloro 1-ciclohexenovinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II)



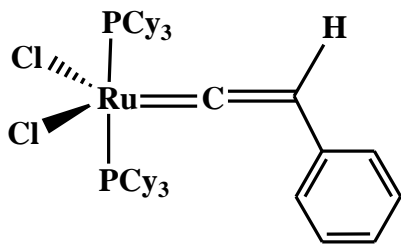
I



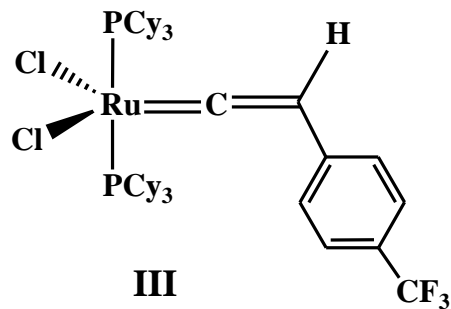
IIA



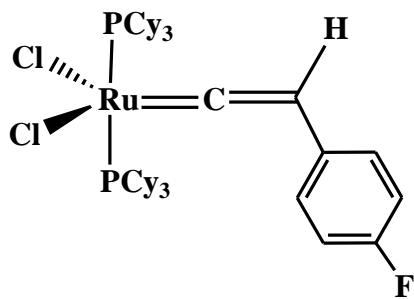
IIB



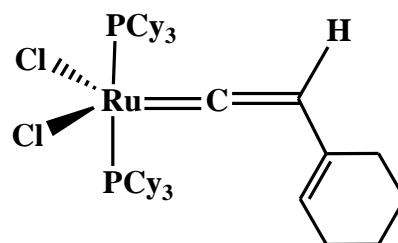
IIC



III



VI



V

viii. JUSTIFICACIÓN

Los complejos de metales de transición con un ligando carbeno en su estructura son denominados complejos metal-carbeno ($M=CR_2$). Estos complejos se usan ampliamente como catalizadores en la síntesis química. Por mencionar algunas reacciones en las cuales participan los complejos de metal-carbeno se encuentran: la reacción de ciclopropanación de olefinas en la síntesis de derivados de ciclopropano; la reacción de funcionalización del enlace carbón-hidrógeno vías intramolecular e intermolecular; la formación del doble enlace carbono-carbono en olefinas a partir de aldehídos y éteres (Witting-like fashion) y la reacción de metátesis, catalizada por complejos carbenos de metales a base tungsteno, molibdeno y rutenio; siendo esta una nueva ruta catalítica para la obtención de hidrocarburos insaturados, permitiendo la preparación de nuevos compuestos orgánicos y nuevos materiales poliméricos, los cuales no se pueden preparar por otra vía.

La ruta más común y que ha sido generalizada para la síntesis de los complejos carbeno alquilideno de metales de transición, en particular de alquilidenos de rutenio, es empleando diazocompuestos como fuente de carbenos. Por esta ruta han sido preparados los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno de primera y segunda generación. Sin embargo, debido a la naturaleza explosiva de los diazocompuestos, la síntesis y aplicación de dichos carbenos alquilidenos se ha limitado seriamente, sobre todo a escala industrial.

Teniendo en cuenta la importancia de la síntesis de los complejos carbeno de metales de transición, es deseable y primordial desarrollar una ruta de síntesis simple y accesible para la preparación de ellos. Una ruta para la síntesis de nuevos complejos vinilideno de rutenio del tipo $Cl_2Ru(=C=CHR)L_2$ ($L=PPh_3, PCy_3$) y es reportada en esta investigación y consiste, en emplear derivados de los acetilenos terminales y derivados de fenil acetilenos como fuente de carbenos, los cuales son muy estables y pueden ser sintetizados a gran escala. Estos complejos de vinilideno a base de rutenio poseen gran estabilidad al aire y temperatura comparados a los complejos de rutenio-alquilideno. Se ha demostrado, por primera vez en nuestro grupo de trabajo, que estos complejos de vinilidenos de rutenio son muy eficientes como catalizadores en las reacciones de degradación vía metátesis de polímeros insaturados (polialquenos) y en la polimerización de derivados de norbornileno por apertura de anillo. Asimismo, los complejos de rutenio-vinilideno pueden ser reutilizados una vez que han sido empleados en las reacciones de metátesis. Por ejemplo, pueden reactivarse a partir de los derivados de acetilenos terminales, para obtener nuevamente el ligando vinilideno.

Por otro lado, la conservación de los recursos naturales y la defensa del medio ambiente demandan realizar una investigación que tenga como finalidad lograr el reciclaje de

materiales elaborados a base del hule natural, e industrial y desechos industriales a base de hule, para obtener productos de alto valor comercial.

El hule natural de desecho obtenido del látex en la industria del látex, representa alrededor del 10 al 15% del hule natural que se emplea para la elaboración de diversos materiales. El alto porcentaje del hule natural de desecho en la industria, se debe a la naturaleza inestable en la composición del látex y a las estrictas especificaciones de calidad de los productos elaborados a base de hule. Este látex de desecho contiene aproximadamente el 95% de hidrocarburo del hule de muy alta calidad que sólo está ligeramente entrecruzado. Estos desechos, si no son debidamente utilizados, pueden crear graves problemas ecológicos y ambientales. De la misma forma, los materiales elaborados a base de hule natural y hules industriales: copolímero estireno-butadieno, polibutadieno y *cis*- y *trans*-1,4-poliisopreno, una vez que han sido explotados, es difícil reciclarlos de una forma limpia y amigable con el medio ambiente.

De acuerdo a las investigaciones realizadas en nuestro grupo de laboratorio, el problema del reciclaje de los hules de desecho en la industria del látex y materiales elaborados a base de ellos, podría ser solucionado mediante la reacción de degradación, empleando catalizadores de metátesis, dando como resultados productos de peso molecular controlado, estructura definida de alto valor comercial.

La química sostenible o también conocida como química verde, está fundamentada en el desarrollo de productos y procesos químicos que implica la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos. Sustancias naturales renovables como los aceites vegetales y esenciales contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono y pueden participar en las reacciones de metátesis. Los aceites naturales como el aceite de mandarina extraído de la cáscara y el aceite de aguacate extraído del hueso; pueden actuar como agentes de transferencia de cadena en la degradación de hules.

Así, se propone efectuar la degradación vía metátesis del hule natural (HN) y copolímero estireno-butadieno (SBR) empleando a los aceites de aguacate y mandarina como agentes de transferencia de cadena y como disolventes verdes, en presencia de nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno. Los productos que se obtendrán por esta vía, tienen un alto valor comercial. Por ejemplo en, la degradación del HN y del SBR en presencia del aceite de aguacate, se obtendrán como productos oligómeros de bajo peso molecular y oligómeros de aceite, que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, pinturas y combustibles tipo biodisel. Cuando el HN y el SBR son degradados con el aceite de mandarina, los productos obtenidos son oligómeros con grupos terminales terpenos, los cuales pueden ser empleados en la elaboración de biocombustibles tipo disel.

Las reacciones de degradación vía metátesis de hules tienen la ventaja de controlar el peso molecular de los productos. Por ejemplo, el hule natural de desecho en la industria del látex

puede ser degradado controlando su peso molecular mediante la relación de aceite a hule lo cual facilita su procesamiento.

Por otro lado, esta investigación propone la síntesis de polímeros a base de norbornileno modificado con aceite de aguacate, empleando la reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), en presencia de los nuevos catalizadores de vinilideno a base de rutenio. El aceite de aguacate actuará como agente de transferencia de cadena, incorporándose al polinorbornileno modificando sus propiedades térmicas y mecánicas y posibles usos, por ejemplo, en la preparación de membranas para la separación de gases.

Los polímeros obtenidos, atractivos desde el punto de vista de la química verde, serán degradados por composteo para evaluar su biodegradabilidad e inocuidad con el medio ambiente.

ix. HIPÓTESIS

La presente investigación consiste en la síntesis de nuevos catalizadores de vinilideno a base de rutenio del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCy}_3$) y su aplicación en la degradación vía metátesis del hule natural y el copolímero estireno-butadieno, empleando aceites naturales como agentes de transferencia de cadena. Los aceites naturales además serán empleados para la síntesis de biopolímeros a base de norbornileno vía polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP).

Para tal efecto, esta investigación considera lo siguiente:

- a. Los derivados de acetilenos terminales actúan como fuente de carbenos, y serán convertidos en la esfera de coordinación del átomo de rutenio al complejo vinilideno.
- b. Empleando los derivados de acetilenos terminales en presencia de complejos de rutenio (II) ricos en electrones, es posible sintetizar catalizadores de rutenio-vinilideno con altos rendimientos.
- c. El aumento en actividad de los complejos de rutenio-vinilideno coordinados con fosfinas básicas y voluminosas, es uno de los factores del aumento de actividad catalítica hacia las reacciones de metátesis.
- d. La actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno, en las degradaciones del hule natural y del copolímero estireno butadieno, compiten con los catalizadores Grubbs de alquilideno a base de rutenio.
- e. Las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural y el copolímero estireno-butadieno, empleando los catalizadores de vinilideno, en presencia de aceites naturales que actúan como agentes de transferencia de cadena y como disolventes verdes, es una ruta accesible para la química sostenible teniendo como resultado la obtención de productos con alto valor comercial.
- f. Los aceites vegetales, como el aceite de aguacate, serán importante materia prima renovable para la síntesis de biopolímeros de polinorbornileno vía ROMP, en presencia de catalizadores de rutenio-vinilideno.

- g. Los biopolímeros sintetizados a base de polinorbornileno y aceite de aguacate, pueden tener aplicación en la preparación de membranas para la separación de gases. Los efectos ejercidos por las modificaciones, en función a la incorporación del aceite de aguacate, serán determinados, en las propiedades de permeabilidad de gases: difusión, solubilidad y selectividad.

- h. Se probará si las membranas biopoliméricas de polinorbornileno modificadas con aceite de aguacate, pueden ser degradadas a partir de la composta obtenida de residuos orgánicos. Estos materiales muestran ser atractivos desde el punto de vista de la química verde.

x. OBJETIVOS

Objetivo General

- Efectuar la síntesis de nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PCy}_3$) empleando como precursores de carbenos a los derivados de acetilenos terminales. Estos catalizadores serán empleados en la degradación vía metátesis del hule natural y el copolímero estireno-butadieno, empleando de aceites naturales como agentes de transferencia de cadena. Asimismo, los catalizadores de vinilideno, serán empleados en la síntesis de biomateriales vía polimerización de metátesis por apertura de anillo.

Objetivos Particulares

- Sintetizar nuevos catalizadores de vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PCy}_3$), a partir de complejos de rutenio (II) $\{\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3, [\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2\}$ y los derivados de acetilenos terminales: etinil benceno, 4-etinil- α, α, α -trifluorotolueno, 1-etinil-4-fluorobenceno y 1-etinil ciclohexeno, mismos que fungirán como fuentes de carbenos.
- Degradar vía metátesis el hule natural y el copolímero estireno butadieno, usando como agentes de transferencia de cadena y como disolvente verde el aceite de aguacate; empleando los catalizadores de rutenio-vinilideno, para la obtención de la mezcla de productos: triésteres de ácidos grasos y oligómeros.
- Degradar vía metátesis el hule natural y el copolímero estireno butadieno, usando como agentes de transferencia de cadena y como disolventes verdes, el *d*-limoneno y el aceite de mandarina; empleando los catalizadores de rutenio vinilideno, para la obtención de oligómeros con grupos terminales terpenos.
- Polimerizar biomateriales a base de norbornileno modificado con aceite de aguacate vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), en presencia del complejo de vinilideno $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$.

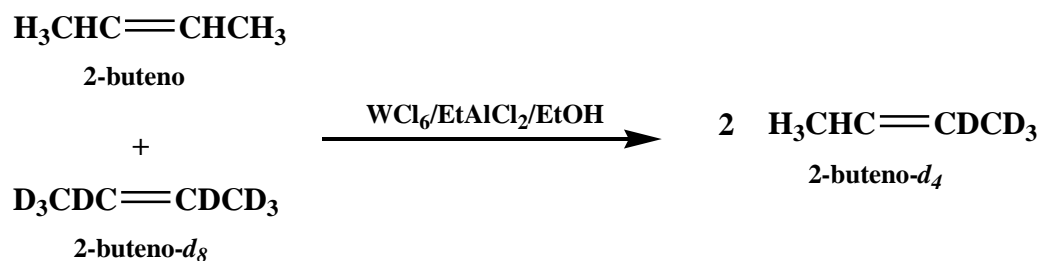
- Estudiar la posible aplicación del biomaterial de polinorbornileno modificado con aceite de aguacate en la separación de gases
- Realizar pruebas de biodegradación de los biomateriales a base de norbornileno modificado con aceite de aguacate empleando composta elaborada con residuos orgánicos.

I

GENERALIDADES

I.1 METÁTESIS DE OLEFINAS

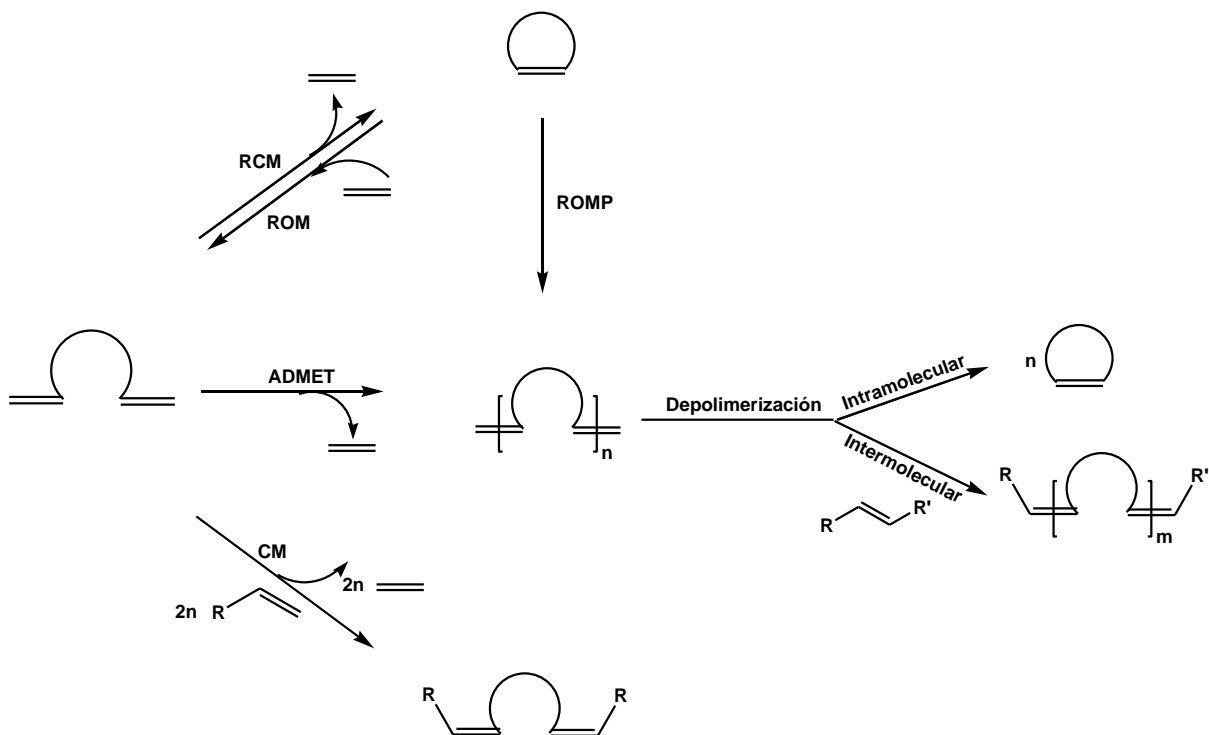
La metátesis de olefinas fue observada por primera vez en 1950, en la industria química. En 1957, Herbert S. Eleuterio de la compañía *petroquímica Dupont* en Wilmington, patentaba la formación de nuevos polímeros insaturados a partir de norbornileno empleando óxido de molibdeno soportado en alúmina ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) combinado con hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) [1]. Simultáneamente, otra patente, en la industria del caucho, demostraba la formación de buteno y eteno a partir de propeno empleando un sistema de catalizadores a base de tungsteno, en lo que se denominó "reacción de desproporción de olefinas" [2]. Tiempo después, químicos de la compañía *Goodyear Tire and Rubber* descubrieron una conexión mecánica entre ambas transformaciones proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis, del griego $\mu\epsilon\tau\alpha$ (*meta*: cambio) y $\tau\eta\epsilon\sigma\iota\varsigma$ (*thesis*: posición) para describir ambos procesos. En 1967, Nissim Calderon llevó a cabo un experimento que consistió en hacer reaccionar 2-buteno y 2-buteno- d_8 en presencia de sistemas catalíticos homogéneos como el $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ (1/4/1), obteniendo como producto el 2-buteno- d_4 ; (*Esquema 1*). Así, Calderon describió el término "metátesis de olefinas" como aquellas reacciones en las que dos moléculas intercambian los átomos de dobles enlaces carbono-carbono en presencia de un catalizador [3-5]. En 1971, se describió el mecanismo de la metátesis de olefinas por Chauvin y Hérrison, estableciendo que la reacción de metátesis procede vía formación de un intermediario metal ciclobutano [3].



Esquema 1. Principio general de la metátesis olefínica simétricamente sustituida.

Tipos de reacciones de metátesis

Las reacciones de metátesis de olefinas han demostrado ser reacciones versátiles, las cuales proveen una ruta de síntesis para aquellas moléculas insaturadas que son difíciles o imposibles de preparar por otra vía. Dentro de las reacciones de metátesis se encuentran: 1.- La formación de olefinas cíclicas (ring closing metathesis, **RCM**); 2.- La formación de dienos a partir de olefinas cíclicas (ring opening metathesis, **ROM**); 3.- Las polimerizaciones de olefinas cíclicas (ring opening metathesis polimerization, **ROMP**); 4.- Las polimerizaciones de olefinas acíclicas (acyclic diene metathesis polymerization, **ADMET**); 5.- La metátesis cruzada (cross metathesis, **CM**) y 6.- La depolimerización (intramolecular e intermolecular). El *Esquema 2* muestra los tipos de reacciones de metátesis de olefinas. Una de las principales características de las reacciones de metátesis de olefinas (cíclicas y lineales) es la conservación del número total de dobles enlaces en los productos [6, 7].



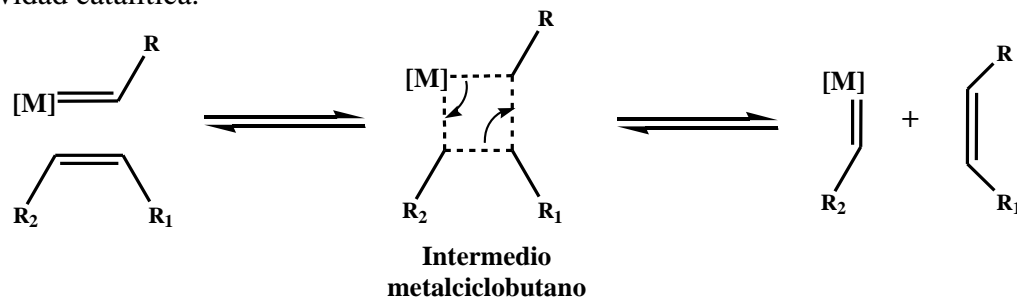
Esquema 2. Tipos de reacciones en la metátesis de olefinas.

I.2 CATALIZADORES DE METÁTESIS

I.2.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos

Los primeros catalizadores para la metátesis de olefinas se emplearon a mediados de 1950. Estos sistemas catalíticos eran heterogéneos y homogéneos de componentes múltiples, consistían en sales de metales de transición que estaban combinados con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunos sistemas son: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 , Re_2O_7/Al_2O_3 [7]. Debido a su bajo costo y simple preparación, estos sistemas catalíticos tuvieron un lugar importante en la metátesis de olefinas con aplicaciones comerciales en el campo de la petroquímica, tal como: el proceso *Phillips triolefin*, el proceso *Olefin Conversión Technology (OCT)* y el proceso de *Neohexeno* [8]. Sin embargo, la utilidad de estos catalizadores estuvo limitada por las condiciones drásticas y los ácidos fuertes de Lewis que eran requeridos durante la reacción, haciéndolos incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales unidos al sustrato. Además, las reacciones de metátesis en presencia de estos sistemas catalíticos eran difíciles de iniciar y controlar, debido a las pocas especies activas que se formaban en la mezcla catalítica. Estos problemas, aunados a la baja actividad que tenían los catalizadores, motivaron a los investigadores a entender las reacciones de metátesis de olefinas, incluyendo estudios de mecanismos más detallados.

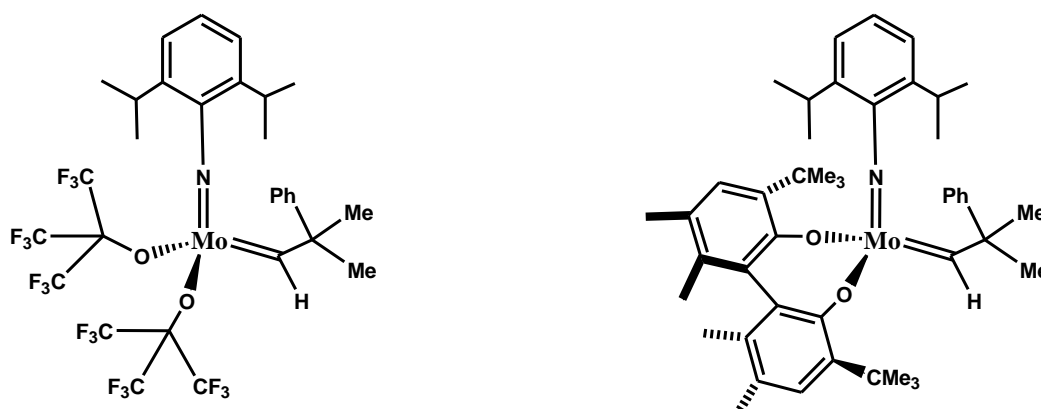
En un principio, se llevaron a cabo estudios sobre el mecanismo de la metátesis y varios mecanismos fueron propuestos [5, 9, 10]. El mecanismo desarrollado por Yves Chauvin y Jean Louis Herisson en 1971, mostró ser más consistente con evidencias experimentales, comparado a los propuestos por Nissim Calderón [4, 11], Ronald Pettit [12] y Robert H. Grubbs [13]. Actualmente, el mecanismo de Chauvin es aceptado y propone que la metátesis de olefinas consiste en un intercambio entre los dobles enlaces carbono-carbono de una olefina y un metal-carbeno. Esta reacción ocurre vía el intermediario metalciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición; como se muestra en el *Esquema 3* [10]. Éste mecanismo tuvo una gran influencia en el desarrollo de catalizadores, tal como los catalizadores homogéneos, lo cual llevó a entender la actividad catalítica.



Esquema 3. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.

1.2.2 Catalizadores homogéneos de un solo componente

Los primeros catalizadores homogéneos de un solo componente fueron sintetizados a finales de 1970, y estaban basados en complejos de metales de transición-alquilideno, con la fórmula general: $(NAr)(OR')_2M=CHR$ ($M=Mo, Ta$ y W ; $R= -C(Me)_2Ph$ y $R'= -C(CF_3)_3$). Por ejemplo, los complejos de alquilideno a base de Mo (*Esquema 4*) se caracterizan por su alta actividad hacia las olefinas y hacia las polimerizaciones vía ROMP de monómeros tensionados.



Esquema 4. Catalizadores de molibdeno-alquilideno del tipo $(NAr)(OR')_2M=CHR$

Sin embargo, este tipo de complejos a base de Mo y otros basados en metales de transición temprana estaban limitados por la alta oxofiliencia del centro del metal, lo que los hacía muy sensibles al oxígeno, agua y grupos funcionales que contenían protones en los heteroátomos (ácidos carboxílicos, alcoholes, tioles, etc) y algunos grupos funcionales como los aldehídos [14]; por lo tanto, las reacciones debían llevarse a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón usando disolventes y sustratos puros y secos. Buscando mejorar la tolerancia a los grupos funcionales, presentes en los sustratos o disolventes, se desarrollaron catalizadores que permitieron reaccionar preferentemente con las olefinas, en presencia de otros grupos funcionales.

Se desarrollaron catalizadores alquilideno de un solo componente a base de Ti, W, Mo y Ru y se dieron cuenta que al utilizar catalizadores a base de Ti y W , estos reaccionaban más fácilmente con acetonas y ésteres; y al utilizar catalizadores a base de Mo , estos eran más reactivos a las olefinas, pero reaccionaba también con los aldehídos, grupos próticos y polares. Sin embargo, los catalizadores a base de Ru reaccionaban preferentemente con las olefinas mostrando tolerancia a un gran número de grupos funcionales tales como: alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos; esta tendencia es mostrada en la *Tabla I*. Debido a esta tendencia, fue posible aumentar la tolerancia de grupos funcionales sintetizando catalizadores que contenían metales de transición tardíos como el rutenio, permitiendo un gran avance en la metátesis de olefinas, al sintetizarse catalizadores bien definidos de rutenio-carbeno.

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía, a los grupos funcionales.

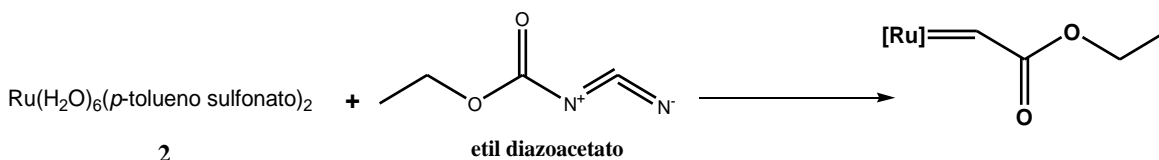
Ti	W	Mo	Ru	↑ Aumento de reactividad
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas	
Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Ácidos	
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes, agua	
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos	
Esteres, amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas	
Olefinas	Esteres, amidas	Esteres, amidas	Esteres, amidas	

Fuente: T.M. Trnka, et al. [7].

1.2.3 Catalizadores de rutenio-alquilideno.

En los años 60's los complejos de rutenio no se consideraron importantes en la metátesis, debido a su baja actividad y a las limitantes para entender la tolerancia a los grupos funcionales. Estos complejos estaban formados a base de sales de rutenio tal como el RuCl_3 (hidratado) (**1**) y el $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(p\text{-tolueno sulfonato})_2$ (**2**). El complejo (**1**) se limitaba a polimerizar vía ROMP olefinas altamente tensionadas en tiempos largos. Por ejemplo, la velocidad de iniciación en la polimerización del norbornileno, se llevaba a cabo después de 30 minutos. El complejo (**2**) no sólo polimerizaba olefinas altamente tensionadas en tiempos cortos; sino que además era capaz de polimerizar norbornilenos funcionalizados con grupos: hidroxilo, carboxilo, alcoxi y carboxiimida. Aún así, este catalizador no era muy eficiente en las reacciones de metátesis. Pero, en polimerizaciones de olefinas, llegó a demostrar que la especie activa era el rutenio-carbeno.

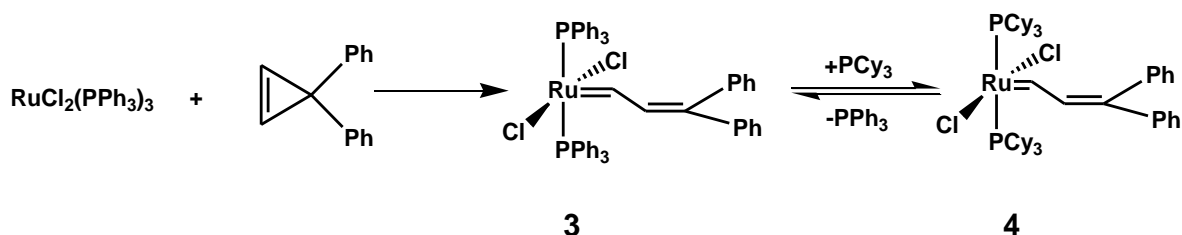
Para generar especies activas de rutenio-carbeno, se adicionó al complejo (**2**) el etil diazoacetato ($\text{N}_2\text{CHCOOEt}$) a una temperatura de 55°C en metanol. El etil diazoacetato actuó como precursor de carbeno, lo que permitió la formación del complejo rutenio-alquilideno (*Esquema 5*) y se observó que la actividad catalítica se incrementaba al polimerizar derivados de norbornilenos en tiempos de segundos, y además, se pudieron llevar a cabo reacciones vía metátesis utilizando olefinas menos tensionadas tal como el cicloocteno.



Esquema 5. Complejo rutenio-alquilideno usando como precursor de carbeno el etil diazoacetato.

A mediados de 1980, Bruce Novak demostró a partir de estudios basados en el mecanismo de la metátesis que una olefina tensionada tal como el norbornileno y un complejo de rutenio (II) (por ejemplo el complejo **(1)**), eran la clave para la formación de un catalizador activo y tolerante a grupos funcionales. Estas observaciones fueron esenciales para la síntesis de catalizadores bien definidos [15].

A principios de los años 90's se sintetizaron los primeros complejos de rutenio-carbeno bien definidos utilizando el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y como precursores de carbenos ciclopropanos 3,3-disustituidos [16] como el difenil ciclopropeno, obteniéndose un complejo de rutenio vinilalquilideno (**(3)**) como se muestra el *Esquema 6*.



Esquema 6: Complejos de rutenio-vinilalquilideno (**(3)**) y (**(4)**) utilizando como precursor de carbeno el difenil ciclopropeno.

El complejo **(3)**, activo en presencia o ausencia de agua, etanol o solución de dietil éter-HCl, estaba limitado a polimerizar olefinas altamente tensionadas y ricas en electrones, incluso polimerizaba el *trans*-cicloocteno, pero no el *cis*-cicloocteno.

Por otro lado, se inició un estudio detallado en el mecanismo de las reacciones de metátesis utilizando catalizadores de rutenio-carbeno y se encontró que las reacciones iniciaban por la pérdida de un ligando neutro para producir especies de 14 electrones. Entonces, se propuso que la alta actividad de catalizadores a base de rutenio coordinados con fosfinas más básicas era el resultado de la estabilización del intermediario metal-ciclobutano. Se descubrió que los ligandos fosfinas entre más básicos y más voluminosos eran, aumentaba la actividad en los catalizadores. Se llegó a la conclusión que el aumento de la basicidad de las fosfinas en el siguiente orden $\text{PPh}_3 \ll \text{PPr}^i_3 < \text{PCy}_3$, era uno de los factores por el cual la actividad catalítica aumentaba en los complejos de rutenio-carbeno [14-17].

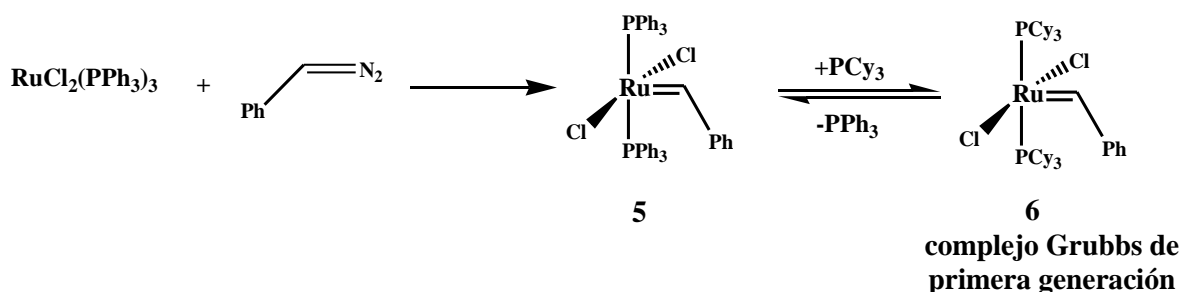
A partir de este estudio, el complejo **(3)** fue modificado, intercambiando los ligandos de trifenilfosfina (PPh_3) a triciclohexilfosfina (PCy_3), para obtener el complejo **(4)** mostrado en el *Esquema 6*. El complejo **(4)** y sus derivados, polimerizaban vía ROMP olefinas altamente y débilmente tensionadas, reaccionaban con sustratos funcionalizados como el oleato de metilo, éter de alilo, alcohol alílico y 3-buten-1-ol y en dienos funcionalizados en la metátesis de cierre de anillo (RCM) [5, 16]. El complejo **(4)**, representó el primer complejo de una nueva generación de catalizadores bien definidos y de un solo componente para la metátesis de olefinas acíclicas. Sin embargo, estos catalizadores de vinilalquilideno

tenían un inconveniente: la síntesis del ciclopropano 3,3-disustituidos era viable a escala en gramos pero muy difícil a escala industrial.

Con el tiempo se buscaron otras alternativas como fuentes de carbenos y se encontró que los diazocompuestos servían como precursores de carbenos para la síntesis de catalizadores de rutenio-alquilideno dando inicio a una nueva generación de catalizadores del tipo $RuX_2(=CHR)(L_2)$ [18, 19].

Peter Schwab [20, 21], desarrolló una vía para la preparación de los complejos de rutenio-bencilideno y demostró su alta actividad y la rápida iniciación en esta familia de catalizadores. Se hizo reaccionar el $RuCl_2(PPh_3)_3$ con compuestos de arilo diazoalcanos teniendo como resultado complejos de rutenio alquilideno de la familia $RuCl_2(=CHPh)(L_2)$ (*Esquema 7*). Esta familia presentó una combinación favorable de actividad y tolerancia a grupos funcionales, por ejemplo, el complejo (5) (*Esquema 7*), aunque también estaban limitados a las reacciones de metátesis tipo **ROMP** de olefinas altamente tensionadas, mostraron una iniciación 50% mayor comparados a los derivados del complejo rutenio-vinilalquilidenos (3).

El aumento de actividad del complejo (5) se basó en el cambio de ligando de fosfinas PPh_3 a PCy_3 más básica, para obtener el complejo (6) conocido como el complejo de Grubbs de primera generación. Así, el complejo (6), llegó a ser más activo en las polimerizaciones vía ROMP que su análogo con ligandos PPh_3 , y que el complejo vinilalquilideno (4).

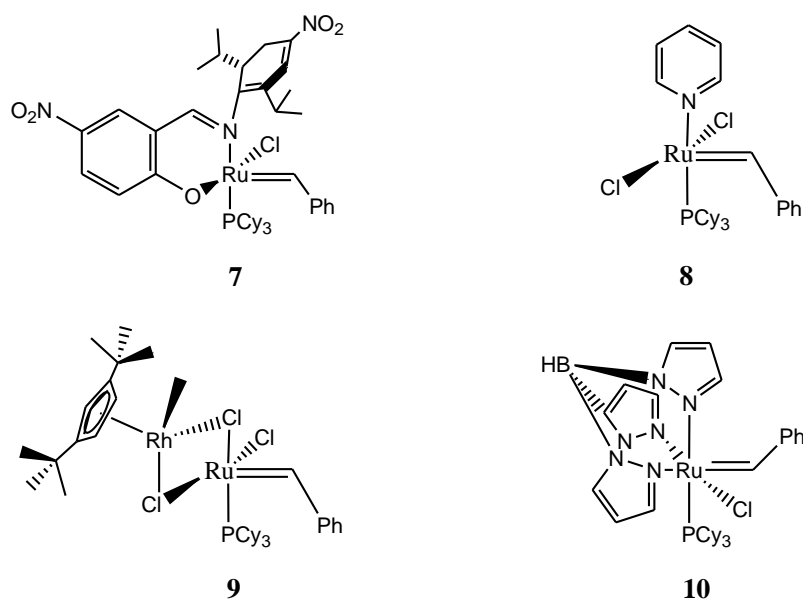


Esquema 7: Complejos de rutenio-alquilideno (5) y (6), utilizando como precursor de carbeno diazometil benceno.

Se encontró que la actividad de complejos del tipo $RuX_2(=CHR)(L_2)$ depende en gran medida de los ligandos tipo X y L. Así, la actividad del catalizador aumenta con fosfinas más voluminosas y más electrodonadoras, y disminuye con haluros más grandes y mas electrodonadores en el siguiente orden $Cl > Br \gg I$ [7].

Recientes desarrollos en el diseño de complejos del tipo $L_2X_2Ru=CHPh$, mostrados en el *Esquema 8*, consistieron en hacer un cambio de ligando L dando como resultado un aumento en la actividad, hasta cierto punto, porque luego tendían a ser más estables pero con baja actividad hacia la metátesis o viceversa. Por ejemplo el complejo bidentado

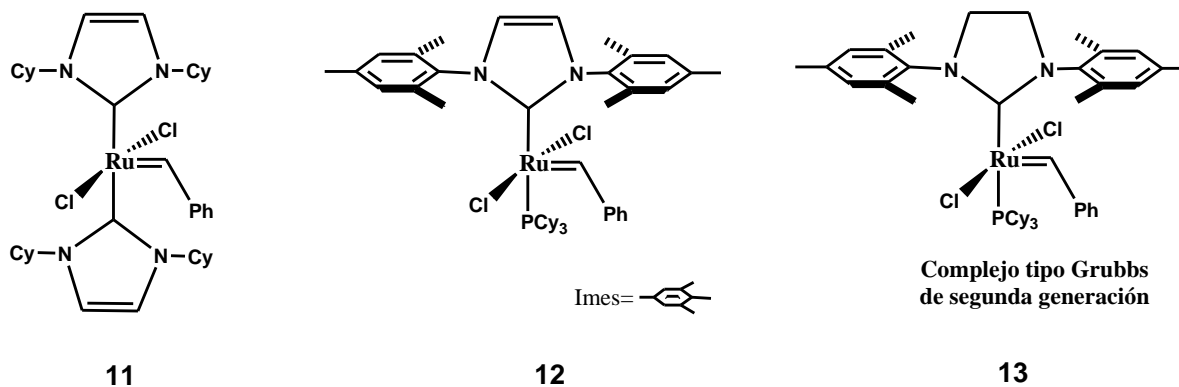
salicilaldimina (**7**) es más estable a elevadas temperaturas comparado con el complejo (**6**), pero su actividad es muy baja [22]. Los complejos heterobimetálicos (**9**) y con ligando piridina-coordinada (**8**) tienen muy alta actividad en un tiempo muy corto, antes de descomponerse [23]. Una de las características que presentan estos complejos es que al menos uno de sus ligandos es lábil, para una rápida activación, y así iniciar la metátesis de olefinas (**8-10**).



Esquema 8. Complejos de rutenio-vinilideno con diferentes tipos de ligandos L de la familia $L_2X_2Ru=CHPh$.

A finales de 1990, Grubbs y el grupo de Herrmann se interesaron por estudiar los complejos rutenio-alquilideno utilizando ligandos de carbenos *N*-heterocíclicos mostrados en la **Esquema 9** [24]. Se dieron cuenta que sustituyendo ligandos *N*-heterocíclicos en complejos del tipo $L_2X_2Ru=CHPh$ presentaban un cambio en la actividad.

Primero se estudió el complejo (**11**) sintetizado por Herrmann [25,26]. Este complejo mejoraba muy poco su actividad hacia la metátesis comparado con el catalizador (**6**), esto se debió a lo siguiente: los carbenos *N*-heterocíclicos son fuertes donadores σ y son menos lábiles que las fosfinas y como resultado no son capaces de disociarse tan fácilmente como lo hacen éstas. Este problema se pudo resolver teniendo una mezcla de ligandos coordinando al átomo de rutenio tal como los complejos (**12**) y (**13**) mostrados en el **Esquema 9**. El carbeno *N*-heterocíclico es un ligando que provee una fuerte donación de electrones que estabiliza el intermediario metal-ciclobutano y la fosfina es un ligando lábil requerido para la formación de la especie de 14 electrones durante la reacción de metátesis.



Esquema 9. Catalizadores de rutenio-alkilideno con ligando carbeno *N*-heterocíclico.

Debido a la alta actividad que tienen los complejos (**12**) y (**13**) pueden participar en reacciones de metátesis vía ROMP con olefinas débilmente tensionadas y con olefinas estéricamente impedidas tal como las olefinas trisustituidas. Por ejemplo, con el 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno. Además, son capaces de llevar a cabo las reacciones vía RCM de dienos para formar olefinas *di*- y *tri*- sustituidas [27,28].

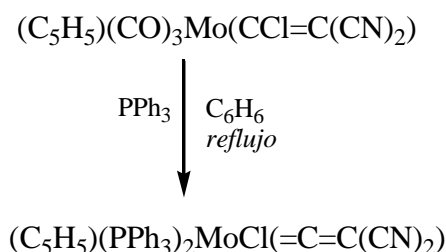
La síntesis de los complejos de rutenio-alkilideno tiene una limitante: requieren de precursores de carbenos a ciclopropenos o diazoalcanos, los cuales condicionan su preparación por las grandes cantidades de disolvente y por ser muy inestables, lo que llega a ser peligroso y costoso. Estudios centrados para mejorar la ruta de síntesis y la actividad catalítica de los complejos para la metátesis de olefinas, han encontrado que los derivados de acetilenos son una fuente de carbenos para la síntesis de los catalizadores de metal-vinilideno de nueva generación, haciéndolos muy accesibles en las reacciones de metátesis.

1.2.4 Catalizadores de rutenio-vinilideno

El impacto que han tenido los catalizadores de rutenio-vinilideno, sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales que actúan como precursores de carbenos, se ha hecho evidente en la catálisis. Recientemente se ha mostrado que los acetilenos terminales pueden ser convertidos en la esfera de coordinación del metal de transición al complejo vinilideno.

El obtener catalizadores de vinilidenos a partir de los acetilenos terminales y complejos de metales de transición ha llegado a ser una ruta muy accesible. El uso de catalizadores de metal-carbeno en la síntesis de la química orgánica ha sido promovido por la química organometálica de complejos de vinilideno. La síntesis y reacciones de los complejos vinilidenos han mostrado un gran desarrollo en las últimas décadas; se ha explorado una gran variedad de complejos de vinilidenos de diferentes metales de transición y con varias clases de ligandos auxiliares [29]. Por ejemplo, el primer complejo de metal vinilideno

reportado del tipo $([M(C_5H_5)(Cl)(L)_2(=C=C(CN)_2)]$; M = Mo, W) fue sintetizado en 1972 por King y Saran a partir de $Mo(CCl=C(CN)_2)(CO)_3Cp$ y PPh_3 [30-33]. Este complejo, fue preparado por migración del átomo Cl de un ligando α -cloro alquenil y una sustitución del ligando carbonilo por el ligando trifenilfosfina (PPh_3), como es mostrado en el *Esquema 10*.

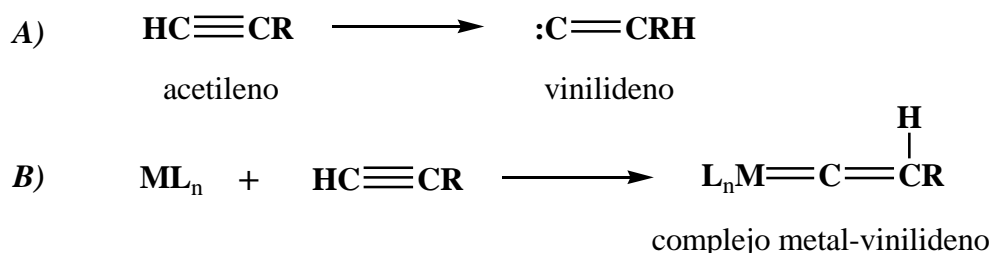


Esquema 10. Complejo de Mo-vinilideno del tipo $([M(C_5H_5)(Cl)(L)_2(=C=C(CN)_2)]$.

La síntesis de complejos de metal-vinilideno utilizando acetilenos como precursores de carbenos y complejos con metal de transición, se puede llevar a cabo por varias vías. La ruta más común es empleando acetilenos terminales, permitiendo un cambio de posición 1,2-hidrógeno de manera directa.

Métodos de síntesis de los complejos de rutenio-vinilideno.

Un vinilideno es un tautómero de los acetilenos, es decir, se forma al presentarse un cambio de posición 1,2-hidrógeno (*Esquema 11, A*). En estado libre el vinilideno es muy inestable, pero se puede estabilizar por coordinación a un centro metálico. Los acetilenos terminales se pueden convertir en complejos de metal-vinilideno a partir de reacciones con substratos adecuados de metales de transición (*Esquema 11, B*).



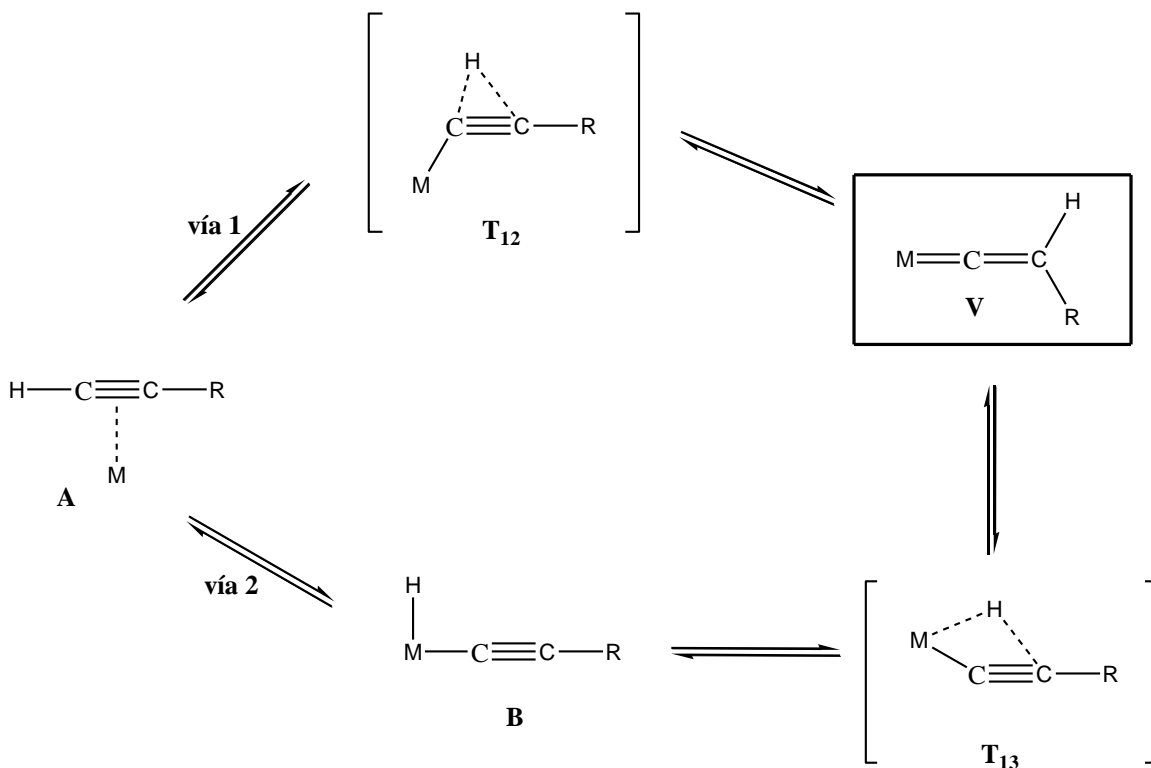
Esquema 11. **A)** tautomerización del acetileno a su forma vinilideno. **B)** complejo de metal-vinilideno formado, empleando acetilenos terminales como precursores de carbenos.

La isomerización de los derivados de acetilenos terminales a vinilidenos, generalmente ocurre en presencia de metales de transición con configuración d^6 , la estabilidad relativa del

complejo vinilideno aumenta con el incremento de densidad electrónica en el centro del metal.

El mecanismo para la síntesis de los complejos de vinilideno actualmente aceptado [34], inicia con la formación de un complejo η^2 -alquino que posteriormente sufre a una migración 1,2-hidrógeno sobre el triple enlace C-C, formando directamente el η^1 -vinilideno: $A \leftrightarrow T_{12} \leftrightarrow V$ (vía 1); o a partir de una adición oxidativa se forma el complejo hidruro (alquini) por el cual, el ligando vinilideno se forma a partir de un cambio 1,3-hidrógeno: $A \leftrightarrow B \leftrightarrow T_{13} \leftrightarrow V$ (vía 2). El mecanismo es presentado en el *Esquema 12*. El mecanismo mostrado en la segunda vía, es preferido por los metales de transición del grupo 9 de la tabla periódica (Co, Rh, Ir). Por ejemplo, cuando se hace reaccionar el dímero $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$ con derivados de acetilenos terminales, se forma un complejo η^2 -alquino que enseguida se convierte a un complejo-hidruro alquini a temperatura ambiente, el cual es muy sensible al aire y por tanto no se puede aislar. La adición de piridina (py) permite obtener el complejo $\text{RhHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{py})(\text{L})_2$, el cual pierde fácilmente el ligando piridina utilizando hidrocarburos como disolventes para dar el complejo de vinilideno *trans*- $\text{RhCl}(\text{C}=\text{CHR})(\text{L})_2$. Por esta vía, la formación del complejo vinilideno raramente ocurre cuando se utilizan complejos a base de rutenio. La ruta más común para la preparación de complejos de vinilidenos a base de rutenio, a partir de acetilenos terminales, es vía cambio de posición 1,2-hidrógeno (*Esquema 12*, vía 1), utilizando complejos de rutenio ricos en electrones que pueden estar coordinados a ligandos neutros lábiles o ligandos aniónicos. El átomo de hidrógeno contenido en los acetilenos terminales es el que participa en el cambio de posición 1,2-hidrógeno.

Se ha reportado que no sólo los acetilenos terminales ($\text{HC}\equiv\text{CR}$) participan como precursores de carbenos en la síntesis de los complejos de vinilideno, sino también los acetilenos con el triple enlace en medio de la cadena $\text{RC}\equiv\text{CR}'$, con grupos SiR_3 [35-39], SnPh_3 [40] y SnMe [41] los cuales son conocidos como especies migrantes. Por ejemplo, Werner reportó en 1994 [37] la síntesis de complejos de vinilideno *trans*- $[\text{RhCl}(\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R})]$ a partir de derivados de trimetilsilil $\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, Me, Ph, CO_2Et , CO_2SiMe_3 , CH_2OH , $\text{C}(\text{O})\text{CHPh}_2$) con el dímero $[\text{RhCl}(\text{PPr}^i_3)_2]_2$. Se demostró que los derivados de trimetilsilil pueden ser transformados en la esfera de coordinación del átomo de rodio en los complejos de vinilideno correspondientes, asumiendo que el cambio de posición 1,2- SiMe_3 se llevó a cabo térmicamente o fotoquímicamente en función al grupo R.



Esquema 12. Mecanismo de reacción para la obtención de complejos de metal-vinilideno vía migración directa del 1,2-hidrógeno sobre el triple enlace C-C, ($A \leftrightarrow T_{12} \leftrightarrow V$); o mediante una adición oxidativa seguida de un cambio 1,3-hidrógeno, ($A \leftrightarrow B \leftrightarrow T_{13} \leftrightarrow V$).

Los primeros complejos de vinilideno a base de rutenio (II) del tipo $X_2Ru(=C=CHR)L_2$ empleando acetilenos como fuente de carbenos fueron sintetizados a principios de 1990. Wakatzuki Y. (1991-1994) estudió el comportamiento de la tautomerización del 1-alquino a vinilideno presente en la esfera de coordinación del átomo de rutenio, a partir de complejos $RuX_2(PPh_3)_3$ ($X=Cl, Br$) con 1-litio-*tert*-butilacetileno y *tert*-butilacetileno para formar el complejo de vinilideno con la fórmula $RuX_2(=C=CHBu^t)(PPh_3)_2$ [42, 43]. Werner en 1996 [44] empleó el complejo $RuH_2Cl_2(PPr^i_3)_2$, preparado a partir del $[RuCl_2(COD)]_n$ y H_2 (1.5bar), en butanol a una temperatura de $80^\circ C$; para obtener el complejo $RuCl_2\{=C=C(H_2)Ph\}(PPr^i_3)_2$. En 1997, Tlenkopatchev y colaboradores [45] sintetizaron catalizadores de rutenio-vinilideno, empleando el complejo $RuCl_2(PPh_3)_3$ y derivados de fenilacetileno como fuente de carbenos, y por primera vez, se demostró que estos complejos de rutenio-vinilideno eran muy buenos catalizadores en las reacciones vía metátesis en la polimerización de derivados de norbornileno dicarboximidados y en la degradación de hules [45, 46, 47]. Katayama sintetizó en 1998 complejos de rutenio vinilideno con la fórmula $Cl_2Ru(=C=CH(t-Bu))L_2$ (PPh_3, PPr^i_3, PCy_3) empleando la síntesis llevada a cabo por Wakatzuki, demostrando que estos vinilidenos, son buenos catalizadores en las polimerizaciones vía ROMP de derivados de norbornileno [48]. La actividad catalítica del complejo de vinilideno $Cl_2Ru(=C=CH_2)(PCy_3)_2$ probada en la polimerización

vía ROMP de norbornilenos, fue descrito por Grubbs y colaboradores [21]; el complejo de vinilideno fue sintetizado a partir del complejo rutenio-alquilideno ($\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$) y 1,2-propadieno.

La reactividad de los complejos de metal-vinilideno principalmente depende de la naturaleza del metal, en carbenos: el ligando vinilideno enlazado a metales de transición temprana son nucleofílicos, mientras aquellos que se enlazan a metales de transición tardía actúan como electrófilos. Los complejos de vinilideno electrofílicos con metales de transición de los grupos 6-10 de la tabla periódica, tienen propiedades estequiométricas de gran importancia [32]. Una de las características que tienen estos complejos, es que las especies de metal-vinilideno contienen un átomo α -carbón electrofílico el cual tiene una interacción [2+2] del enlace M-C con un enlace insaturado C=C o un triple enlace y, proporciona el paso de iniciación en las reacciones de metátesis de olefinas.

Los catalizadores de vinilideno a base de rutenio poseen una gran estabilidad hacia el aire, calor y humedad comparados con otros complejos de rutenio-alquilideno. La estabilidad y propiedades de estos complejos de vinilideno, depende de la naturaleza del metal y sus ligandos. En particular, complejos de rutenio (II) ricos en electrones tales como:

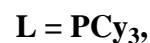
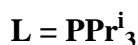
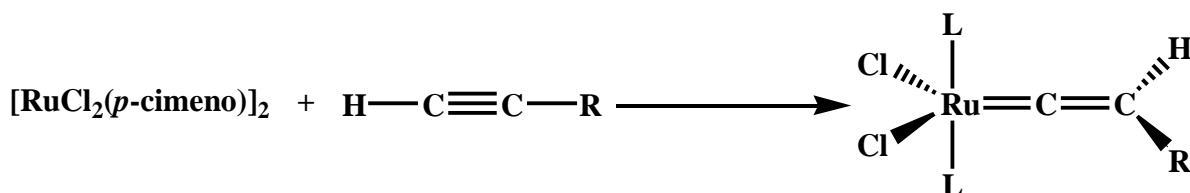
- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
- $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPr}^i_3)_2]$
- $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7 \text{ o Cp})\text{L}_2$, (L=fosfinas, fosfinas bidentadas, CO)

han demostrado ser precursores apropiados para la preparación de vinilidenos estables [49].

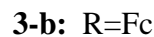
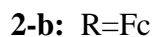
Actualmente, los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, han sido usados como una alternativa de para la metátesis de olefinas [48-51]. Estos complejos de vinilideno tienen la ventaja de ser altamente estables, comparados a los complejos de rutenio-alquilideno que fácilmente sufren una descomposición bimolecular en solución [52]. Los complejos vinilidenos son bastante estables en solución así como en sólidos. El *Esquema 13*, muestra algunos complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ que fueron sintetizados a partir de complejos de rutenio (II) y empleando acetilenos terminales como fuentes de carbenos, por ejemplo $[\text{RuCl}_2(\text{PPr}^i_3)_2]$ y $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$. Katayama, reportó que a partir del complejo de Ru(II): $[\text{RuCl}_2(\text{PPr}^i_3)_2]$, se lograron obtener los vinilidenos **2-a** y **2-c**; con rendimientos menores al 35%, rendimientos menores que aquellos sintetizados a partir del dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ [50].

Los complejos de rutenio-vinilideno con $\text{R}=\text{Bu}^t$, Ph y Fc; $\text{L}=\text{PPr}^i_3$, PCy_3 (*Esquema 13*) son muy eficiente en las polimerizaciones vía ROMP de derivados de norbornileno, permitiendo la formación de polímeros con altos pesos moleculares. Estos polímeros mostraron polidispersidades menores en comparación con las polidispersidades de los polímeros obtenidos con los catalizadores de rutenio-alquilideno. Por otro lado, los

complejos **2-a**, **3-a** y **3-b** exhiben actividad catalítica hacia las reacciones de metátesis por cierre de anillo (RCM) de dienos, eninos y dieninos [51,46,53]. De la misma forma que los complejos de rutenio-alkilideno, los ligandos de fosfinas básicas y voluminosas aumentan la actividad en los complejos de rutenio-vinilideno. La polimerización vía ROMP de cicloolefinas muy tensionadas en presencia del complejo **2-a** con ligandos PPr^i_3 provee una iniciación más rápida que utilizando el complejo **3-a** con ligando PCy_3 [48].



Bu^t =*ter*-butil
 Fc=ferrocenil
 Ph= fenil
 PPr^i_3 = triisopropilfosfina
 PCy_3 = triciclohexilfosfina



Esquema 13. Complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales

Por otro lado, se ha visto que la actividad catalítica también depende de la naturaleza del sustituyente R del ligando vinilideno unido al β -carbón. Se detectó que en las reacciones de RCM y ROMP en presencia de los complejos **2-a**, **2-b** y **2-c**, los catalizadores con sustituyentes más donadores tienden a ser más activos y más estables.

Existen otros complejos de vinilideno que han sido sintetizados a partir de materiales fácilmente disponibles como los $\{\text{RuCl}_2(\text{COD})\}_n$, H_2 y PPr^i_3 (L) en 2-butanol con C_2H_2 para obtener el vinilideno $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{L}_2)$; y los materiales como $(\text{ImesH})\text{Cl}$, NaOBu^t y $\text{HC}\equiv\text{CBu}^t$ para obtener el vinilideno $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CHBu}^t)(\text{PCy}_3)(\text{Imes})$ [54-56]. Estos vinilidenos han mostrado ser muy activos en la metátesis vía ROMP de derivados de norbornilenos, RCM del dietil dialilmalonato y CM del ciclopenteno.

Actualmente, nuestro grupo de trabajo de investigación se ha enfocado en el estudio de la actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, especialmente en reacciones de degradación vía metátesis de elastómeros [57]. Como ya se había mencionado, el Dr. Tlenkopatchev y colaboradores [45] son pioneros en la síntesis y uso de nuevos catalizadores de complejos de carbenos vinilidenos de rutenio en las

reacciones de degradación vía metátesis del hule natural, del copolímero estireno-butadieno y otros elastómeros. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando los complejos de vinilidenos *in situ* o aislados. Además, los catalizadores de rutenio-vinilideno compiten con la actividad catalítica comparados a los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno.

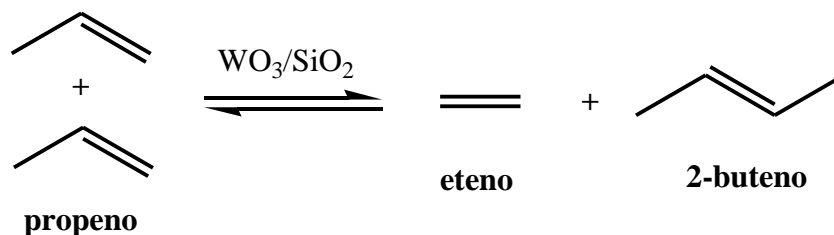
I.3 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA METÁTESIS DE OLEFINAS

La metátesis de olefinas abre nuevas rutas para las industrias petroquímica, oleoquímica, de polímeros e industria química. A continuación son mencionadas las aplicaciones que tienen cada una de ellas [8].

Aplicaciones de la metátesis de olefinas en el campo de la petroquímica.

Las aplicaciones más importantes de la metátesis de olefinas en el campo de la petroquímica han sido: el proceso *Phillips triolefin*, *Olefin conversión technology* (OCT), *Shell higher olefins* (SHOP) y la producción del *Neohexeno*.

El proceso Phillips triolefin. Fue desarrollado por primera vez por Phillips Petroleum Co., USA. Este proceso consistió en la obtención de olefinas de eteno y 2-buteno a partir del propeno utilizando sistemas catalíticos heterogéneos como el WO_3/SiO_2 , **Esquema 14**. Este proceso operó sólo seis años de 1996 a 1972 debido a la poca demanda del propeno que había en ese tiempo.

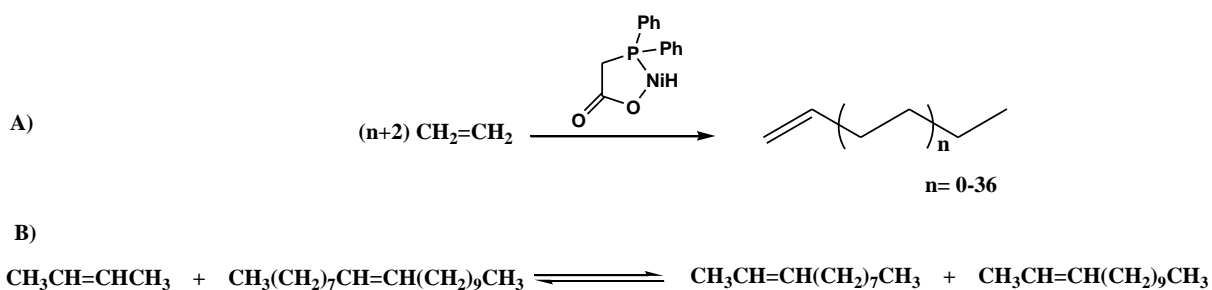


Esquema 14. Proceso *Phillips Triolefin* y *olefin conversión Technology* (OCT).

Proceso Olefin Conversion Technology (OCT). Es el proceso inverso de *Phillips triolefin* anteriormente mencionado. Este proceso consiste en la obtención del propeno a partir de eteno y 2-buteno representado en el **Esquema 14**. La tecnología OCT es aplicada por las compañías Lyondell Petrochemical Co (USA) produciendo 136,000 ton/año de propeno [58], Mitsui Chemicals (Japón) produce 240,000 ton/año [59], Shanghai Secco Petrochemical produce 590,000 ton/año [60] y Petrochemical Corp., Singapur PCS produce 200,000-300,000 ton/año [61]. El rendimiento de propeno es mayor al 90%.

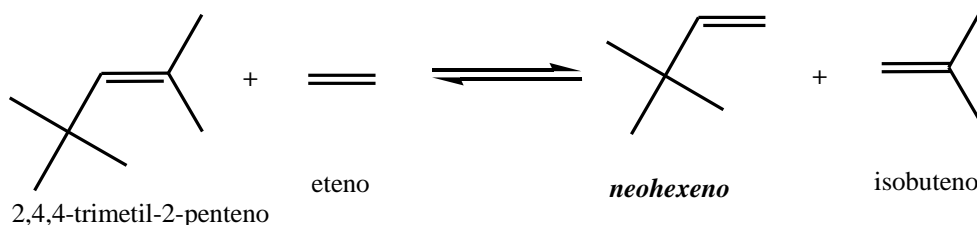
El proceso Shell higher olefins (SHOP). El proceso SHOP consiste en producir olefinas altamente lineales a partir del eteno. El eteno es oligomerizado en presencia de un catalizador homogéneo de níquel-fosfina a una temperatura de 90-100°C y 100-110 bar en presencia de disolventes polares como el 1,4-butanodiol para dar una mezcla de α -olefinas lineales de número par en el rango de C_4 a C_{40} , **Esquema 15 (A)**. Los 1-alquenos con C_6 - C_{18} unidades son separados por destilación. Estas fracciones de alquenos, son usados como comonomeros en la producción del polietileno o en la conversión de productos tales como:

lubricantes sintéticos, plastificantes, detergentes, ácidos grasos sintéticos, entre otros. Los alquenos más ligeros (<C₆) y más pesados (>C₁₈) son purificados removiendo los residuos contenidos en ellos. Posteriormente, estos alquenos son sometidos a una isomerización en el doble enlace en presencia de un catalizador a base de potasio para dar una mezcla de alquenos con dobles enlaces en medio de la cadena. Esta mezcla de alquenos pasa a través de un catalizador de metátesis de molibdeno soportado de alúmina, para formar como productos alquenos vía metátesis cruzada, **Esquema 15 (B)** [5, 8]. El proceso SHOP opera en la refinería Stanlow (Reino Unido) produciendo 270,000 ton/año y en Geismar y Lousiana (USA) produciendo 920,000 ton/año. El total del proceso SHOP alcanza una capacidad de producción en todo el mundo de 1,190,000 ton/año de olefinas α y olefinas con dobles enlaces internos, las cuales son vendidas con el nombre comercial de *Neodeno*.



Esquema 15. Proceso *Shell Higher olefins (SHOP)*. **A)** oligomerización del eteno en presencia del catalizador níquel-fosfina. **B)** Reacción vía metátesis cruzada de alquenos tipo *Neodeno*.

Producción de Neohexeno. Este proceso está basado en una mezcla de 2,4,4-trimetil-2-penteno y 2,4,4-trimetil-1-penteno que reaccionan vía metátesis cruzada con eteno en presencia del sistema catalítico WO₃/SiO₂ y MgO para obtener 3,3-dimetil-1-buteno (*Neohexeno*) en un 87% e isobuteno, **Esquema 16**. El *neohexeno* es un importante intermediario en la síntesis del almizcle un fijador en la industria de los perfumes y como agente anti-hongos [5,8].

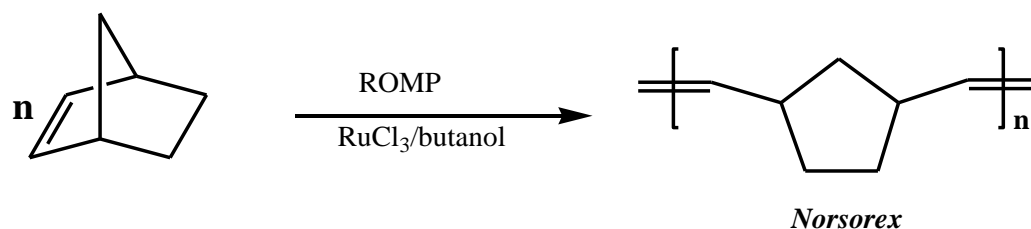


Esquema 16. Reacción para la obtención de neohexeno a partir, 2,4,4-trimetil-2-penteno y eteno.

Aplicaciones de la metátesis de olefinas en la industria de polímeros.

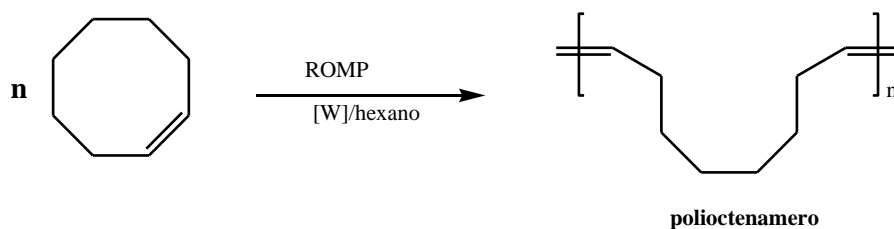
La polimerización vía ROMP de cicloalquenos en un proceso atractivo para producir polímeros lineales empleando principalmente catalizadores homogéneos. Algunos de los polímeros que han sido preparados vía ROMP se encuentra el polinorbornileno y el polioctenamero.

Polinorbornileno (Norsorex). El primer polímero comercial sintetizado vía metátesis fue el polinorbornileno y fue puesto en el mercado en 1976 por Chimie (Francia), y en 1978 en Estados Unidos y Japón bajo el nombre de *Norsorex*. El polinorbornileno es obtenido por la polimerización vía ROMP del 2-norbornileno en presencia del catalizador RuCl_3/HCl en butanol (*Esquema 17*). El polinorbornileno tiene varias aplicaciones tales como: la recuperación del petróleo derramado y material antisonoro.



Esquema 17. Polimerización vía ROMP del norbornileno.

Polioctenamero. El polioctenamero se sintetizó por primera vez en 1980 por Degussa-Hüls AG. La polimerización del cicloocteno se llevó a cabo en hexano como disolvente en presencia del catalizador WCl_6 . El producto obtenido puede ser *cis* o *trans* dependiendo de las condiciones de reacción (*Esquema 18*). El *trans*-polioctenamero, conocido como *Vestenamero 8012*, tiene propiedades de elastómero y se usa como asfalto ahulado. El *cis*-polioctenamero conocido como *Vestenamero 6213*, ha sido empleado para aplicaciones en bajas temperaturas.

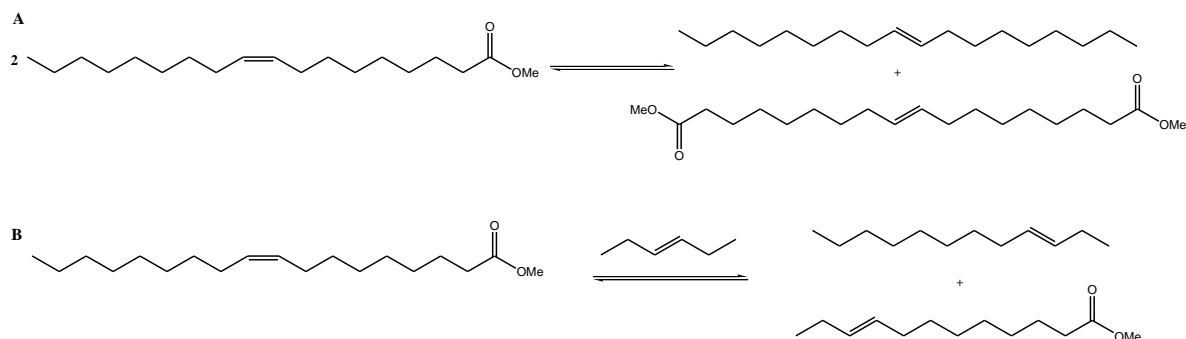


Esquema 18. Polimerización vía ROMP del cicloocteno.

Aplicaciones de la metátesis de olefinas en la industria oleoquímica.

Las reacciones de metátesis han llegado a ser un ejemplo en la química verde al emplear como materia prima a los aceites naturales. Actualmente, existen perspectivas favorables para la aplicación de la metátesis en la industria oleoquímica gracias al desarrollo que surge en la síntesis de los catalizadores activos y selectivos, bajo condiciones de reacciones suaves [62]. Principalmente las reacciones de *self-metátesis* y metátesis cruzada de los ésteres de ácidos grasos insaturados han llegado a ser una ruta selectiva para diversos productos químicos. Estas reacciones permiten la obtención de alquenos de cadena larga y diésteres, los cuales tienen numerosas aplicaciones como: poliolefinas, surfactantes, fragancias, poliamidas y poliésteres. Por ejemplo, la reacción de metátesis cruzada permite la formación de ésteres de cadenas cortas entre C₁₀-C₁₄, los cuales tienen aplicaciones en detergentes, feromonas, fragancias y farmacéuticos. También permite la formación de alquenos de cadena corta que pueden ser funcionalizados y usados como intermedios en la síntesis orgánica para las poliolefinas, lubricantes y surfactantes [63].

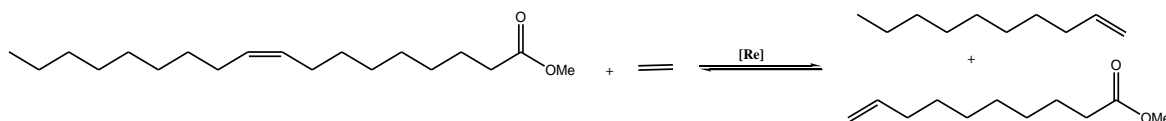
Boelhouwer y colaboradores en 1972 llevaron a cabo la transformación selectiva del oleato de metilo (*cis*-9-octadecenoato de metilo) empleando un sistema catalítico de WCl₆/Me₄Sn vía *self-metátesis*, dando como productos en cantidades equimolares el 9-octadeceno y el 9-octadeceno-1,18-dioato de dimetilo (**Esquema 19 (A)**). Esta reacción demostró que la metátesis de los ésteres de ácidos grasos insaturados, provee una ruta conveniente y selectiva para obtención de diésteres insaturados y alquenos que son a menudo empleados como intermedios para síntesis de productos. Por ejemplo, los diésteres insaturados se emplean para la producción de compuestos macrocíclicos como la *civetona* ingrediente atractivo en el perfume del amizcle. Los alquenos que pueden ser dimerizados e hidrogenados como el 9-octadieno para dar 10,11-dioctileicosano, aceite lubricante de hidrocarburos intermedios. Por otro lado, cuando ésteres de ácidos grasos insaturados reaccionan con alquenos vía metátesis cruzada, se obtienen productos de ésteres de ácidos grasos de cadena corta empleados en los detergentes con un intervalo de C₁₂-C₁₄. Como ejemplo, se encuentra la reacción de metátesis cruzada del oleato de metilo con 3-hexeno, para producir 3-dodeceno y 9-dodecenoato de metilo (**Esquema 19 (B)**).



Esquema 19. Reacciones del oleato de metilo.

Otros metil ésteres de ácidos grasos insaturados con la fórmula general $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{COOMe}$ tales como el palmitoleato de metilo (*cis*-9-hexadecenoato de metilo, $n=5$, $m=7$), petroselenato de metilo (*cis*-6-octadecenoato, $n=10$, $m=4$) y elaidato de metilo (isómero *trans* de oleato de metilo), han sido sometidos a la metátesis con alta selectividad [64].

En la industria oleoquímica también realiza la reacción de metátesis cruzada de un compuesto olefínico con etileno conocida como etenolisis. La metátesis cruzada de compuestos de ésteres de ácidos grasos insaturados con etileno, permite la síntesis de ésteres ω -insaturados de cadena corta. La etenolisis del oleato de metilo empleando el sistema catalítico de $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Bu}_4\text{Sn}$ produce 9-decenoato de metilo y 1-deceno (*Esquema 20*). El 9-decenoato de metilo sirve como intermedio en la síntesis de polímeros y copolímeros, por ejemplo puede ser convertido en ácido 10-aminodecaico para la producción de Nylon-10.



Esquema 20. Etenolisis del oleato de metilo.

El grupo más importante en la industria oleoquímica, desde el punto de vista costo-efectividad, es el de los aceites vegetales de cadena larga, tales como aceite de soya, aceite de aguacate, aceite de girasol y aceite de semilla de colza, que contienen principalmente ácidos grasos insaturados de cadena C_{18} así como el aceite de palma que contienen cadenas insaturadas de C_{16} y C_{18} . En la industria química se prefiere aceite común alto contenido de ácido oleico (ácidos grasos de cadena mono-insaturada de C_{18}) porque este representa una materia prima importante para muchas reacciones químicas. Aceites grasos de cadena corta o mediana, tales como los aceite de almendra y coco, contienen principalmente ácido láurico (C_{12}) y ácido mirístico (C_{14}), que son importantes fuentes para la producción de detergentes, jabones y emulsificantes. La etenolisis de aceites (aceites de oliva, soya, semilla de colza y semilla de algodón) permite la transformación de glicéridos de ácidos grasos de cadena larga a glicéridos de bajo peso molecular [65]. Por ejemplo, la etenolisis de ésteres poliinsaturados presentes en el aceite de soya, en presencia del sistema catalítico $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Et}_4\text{Sn}$ a 20°C , permite la obtención 1-hepteno o 1-buteno (de ésteres linoléico o linolénico, respectivamente), 1,4-pentadieno, 1,4-decadieno, 9-decenoato de metilo y 9,12-tridecadienoato de metilo (del linoleato de metilo).

Se ha reportado que las reacciones de metátesis cruzada de los derivados de ácidos grasos acrilonitrilo [66], fumaronitrilo [67], acrilato de metilo [68], maleato de dietilo [69] y *cis*-2-buteno-1,4-diacetato de diil [70] en presencia de catalizadores de rutenio-alquilideno,

producen diversos tipos de monómeros α, ω difuncionales, que se pueden procesar para obtener polímeros como las poliamidas, los poliésteres y poliolefinas. Por ejemplo, la metátesis cruzada del oleato de metilo con *cis*-2-buteno-1,4-diacetato de diil para obtener el 11-acetoxi-9-undecenoato de metilo y acetato 2-undecenil; substratos intermediarios en la síntesis de polímeros.

Por otro lado, se ha reportado que los aceites esenciales constituidos por unidades terpénicas, contribuyen en la síntesis de productos oleoquímicos. Estos aceites esenciales, participan en las reacciones de metátesis como agentes de transferencia de cadena y a su vez como disolventes verdes. Por ejemplo, se reportó que los monoterpenos tales como el *d*-limoneno y α -pineno que son obtenidos a gran escala [63] participan en las polimerizaciones vía ROMP de monómeros altamente tensionados como el norbornileno y débilmente tensionados como el ciclopenteno y ciclohepteno, utilizando complejos de rutenio-alquilideno 1,3-bis (2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) (PCy₃) Cl₂Ru=CHPh; obteniéndose productos de bajo peso molecular con grupos terminales terpénicos [71]. Por otro lado, se ha reportado que sustancias naturales renovables han sido utilizadas para controlar el grado de entrecruzamiento durante la ROMP de monómeros alquenos multifuncionales [72]. Por ejemplo, la presencia de monoterpenos, tal como el β -pineneo, carvona, óxido de limoneno, mirceno y *d*-limoneno, se han empleado para controlar la reticulación de biomateriales, adhesivos y elastómeros vía metátesis utilizando catalizadores del tipo L₂Cl₂Ru=CHPh.

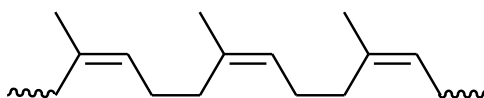
Actualmente, el uso de aceites naturales y aceites esenciales han sido estudiados en las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural y hules industriales en presencia de catalizadores alquilidenos [73-76] y vinilidenos [57, 77] a base de rutenio. La degradación de los hules empleando tales aceites es un desafío para la metátesis de olefinas especialmente para la industria oleoquímica, y la obtención de productos con alto valor comercial.

1.4 CARACTERÍSTICAS DEL HULE NATURAL Y HULES INDUSTRIALES

Los elastómeros son materiales poliméricos muy utilizados en la vida cotidiana y la industria en general. Son macromoléculas que muestran un comportamiento elástico y principalmente están formados por hidrógeno y carbono. Los elastómeros pueden obtenerse en forma natural como el hule natural (HN) presente en el látex, extraído de los árboles tropicales; o en forma sintética a partir del petróleo. Algunos elastómeros sintéticos, conocidos también como hules industriales y que en gran medida son sustitutos por el HN, son: el *cis*-poliisopreno, el polibutadieno y el copolímero estireno-butadieno.

1.4.1 Hule natural (HN)

El HN también conocido como caucho, es un elastómero que se obtiene a partir del látex, una secreción que fluye del tronco de los árboles a través de incisiones o cortaduras hechas sobre su corteza. El látex está compuesto por HN en un 30-36% y el resto son agua, cenizas y proteínas. Los árboles del hule se encuentran en climas tropicales siendo el más importante desde el punto de vista comercial el árbol *Hevea brasiliensis* originario de Brasil. Actualmente tres cuartas partes del HN en el mundo proviene de las plantaciones en Malasia, Indonesia, Tailandia y Sri Lanka [78]. El HN obtenido de estas plantaciones, principalmente contiene un 99.99% de *cis*-1,4-poliisopreno con pesos moleculares que van desde 250,000 hasta 1,500,000 (*Esquema 21*). Existen otros tipos de hules con isomería *trans*, por ejemplo: la gutta percha, obtenido del árbol *Palaquium oblongifolium* encontrado en Malasia, Indonesia y Sudamérica y la balata extraído del árbol *Mimusops globosa* que crece en Venezuela, Barbados y Guyana [78].



Esquema 21. Estructura del *cis*-1,4-poliisopreno.

El HN sin tratamiento tiene muy pocas aplicaciones comerciales debido al efecto del calor sobre él. Se usa como adhesivos, cementos, cintas aislantes y aislantes para mantas y zapatos. Con el fin de aumentar las aplicaciones del HN, en 1839, Charles Goodyear, descubrió por accidente que al calentar el HN en presencia de azufre sus propiedades cambiaban, el proceso lo denominó vulcanización. Se dio cuenta que la resistencia del hule vulcanizado aumentaba, con los cambios de temperatura comparado al hule sin vulcanizar [79, 80]. Las propiedades del hule vulcanizado son: tiene más fuerza y elasticidad, es impermeable a los gases y resistente a la abrasión, a la acción química, al calor y la

electricidad. También posee un alto coeficiente de rozamiento en superficies secas y un bajo coeficiente de rozamiento en superficies mojadas.

La invención de la vulcanización del hule, le permitió tener una amplia aplicación en la industria. El mercado más grande del hule natural es el de las llantas para automotores y cubiertas para automóviles. Otros productos elaborados a base de hule natural son: suelas de zapatos, forros, pegamentos, mangueras, preservativos, artículos deportivos, artículos eléctricos y componentes para absorber los impactos [81].

1.4.2 Hules industriales

Los primeros hules sintéticos o industriales surgieron durante el siglo XX. Los químicos alemanes dirigidos por Karl Ziegler y Giulio Natta, desarrollaron en 1927 el hule llamado *Buna S*, el cual estaba constituido por butadieno-estireno. Poco tiempo después la compañía Dupont sintetizó el neopreno, un hule obtenido a partir del cloropreno.

Durante la Segunda Guerra Mundial, el HN no era suficiente para satisfacer la producción de artículos, por ello se empezaron a producir grandes cantidades de hule sintético. En 1985, la producción mundial del hule fue de 13.7 millones de toneladas, de las cuales el 32% correspondía al HN.

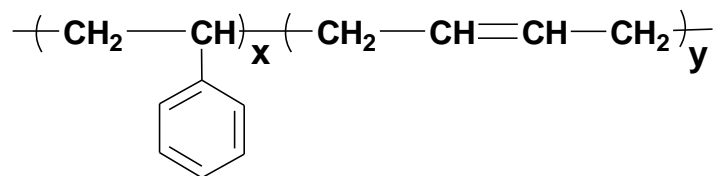
El hule sintético se produce comercialmente polimerizando hidrocarburos como el isobutileno, butadieno e isopreno y, a partir de la copolimerización de olefinas como estireno- butadieno y etileno-propileno. Los principales hules sintéticos están basados en los butilenos. El polibutadieno tiene propiedades muy semejantes a las del HN y se vende como sustituto de este último. Su importancia se debe a la gran disponibilidad de butadieno, su fácil polimerización y copolimerización con otros monómeros. Por ejemplo, dentro de los copolímeros obtenidos a partir de butadieno se encuentran el copolímero butadieno-acrilonitrilo (NBR) y el copolímero estireno-butadieno (SBR) anteriormente conocido como *Buna S*. El hule estireno-butadieno es un hule industrial muy importante para la producción de neumáticos y otros materiales y, a continuación se describe su química y su producción:

Copolímero estireno-butadieno (SBR)

La materia prima para la síntesis del copolímero estireno-butadieno (SBR) proviene del petróleo, los hidrocarburos estireno y butadieno. Actualmente, la producción de hules sintéticos es tres veces mayor que de hule natural.

La mayoría de los hules estireno-butadieno producidos comercialmente tienen un contenido de estireno alrededor de 23.5%, esto equivale a una unidad de estireno por cada seis unidades de butadieno, en el copolímero. La estructura simplificada del SBR se presenta en

el *Esquema 22*. El peso molecular del SBR varía según el porcentaje de estireno-butadieno, pero en general se puede mencionar el intervalo de 80,000 - 110,000.



Esquema 22. Estructura del copolímero estireno-butadieno.

El SBR ha sustituido al hule natural en algunas aplicaciones como las llantas para automóviles. Las aplicaciones típicas también incluyen calzado, bandas de hule, recubrimientos de alambres, partes moldeadas para automóviles y otros usos en los cuales se requieren propiedades elastómeras. El SBR tiene alta resistencia al envejecimiento, buena resistencia a la abrasión, buenas propiedades a baja temperatura y sobre todo, es de bajo costo [79, 81, 82].

La polimerización del SBR se puede llevar a cabo mediante procesos por emulsión o en solución.

Proceso de polimerización del SBR por emulsión

La polimerización en emulsión por radicales libres del SBR, es el proceso que más se emplea a nivel mundial. Puede llevarse a cabo en frío (5°C) o en caliente (40-50°C), en donde la polimerización en frío, le da al SBR mejores propiedades físicas que la polimerización en caliente. El proceso de emulsión en frío representa el 90% de la capacidad de la producción mundial. El proceso es continuo, realizado en reactores encaquetados con capacidad de 15-20 m³, a presión de 1-4 bares, en atmósfera inerte. Las materias primas empleadas son los monómeros de estireno y butadieno, agua desionizada, emulsificador, sistema iniciador (redox), modificador, retardante o shortstop (dimetil ditiocarbamato de sodio o dietil hidroxil amina) y estabilizador.

Proceso de polimerización del SBR en solución

La polimerización del SBR en solución aniónica, es un proceso que representa el 10% de la capacidad mundial. La polimerización en solución puede producir copolímero estireno-butadieno al azar SBR o en bloque SBS. El proceso se puede llevar a cabo en un reactor batch o continuo, el monómero estireno primero se polimeriza utilizando un iniciador aniónico como el *n*-butil litio, posteriormente se adiciona el monómero butadieno y finalmente se vuelve adicionar el estireno para formar el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS). La polimerización es viviente y termina adicionando diclorodimetilsilano y antioxidantes para protegerlo. El rendimiento de la reacción es aproximadamente de un 99.5%.

I.5 DEGRADACIÓN DEL HULE NATURAL Y HULES INDUSTRIALES

La producción de hule, para la elaboración de más de 40 mil artículos; se incrementa, con el desarrollo de los países y su población. Por ejemplo, la fabricación de neumáticos consume el 60% de la producción mundial de hule, sea este natural o sintético. La masiva fabricación de artículos a base de hule y la dificultad para reciclarlos después de usarlos, constituye uno de los más graves problemas ambientales a nivel mundial.

El hule por su naturaleza, está sujeto a sufrir degradación o envejecimiento, debido a los dobles enlaces carbono-carbono que existe en su estructura. Los factores externos que provocan degradación en los hules son [83]:

1. *Oxígeno*. El O_2 es el agente que mayor degradación produce en los hules. El ataque del O_2 sobre el hule no vulcanizado es diferente que el que se realiza sobre el hule vulcanizado; en el primer caso, se tiene un período de inducción seguido por una rápida oxidación, mientras que el segundo caso, no hay período de inducción y la oxidación es prácticamente lineal en función del tiempo.
2. *Agentes peroxidantes*. Son agentes químicos que actúan como catalizadores y aceleran el proceso de oxidación. Algunos agentes son los peróxidos y iones de metales pesados.
3. *Ozono*. El ozono tiene la característica de producir pequeñas cortaduras en el hule (ozone cracking) ocurriendo solamente en la superficie del hule.
4. *Luz UV*. Promueve la acción del oxígeno en la superficie del hule, produciendo una capa de hule oxidado. Una forma común de degradación con luz UV es el endurecimiento de la superficie de los artículos a base de hule.
5. *Fatiga mecánica*. Es el rompimiento de la cadena molecular producido por esfuerzos mecánicos y oxidación y acelerado por la generación del calor.

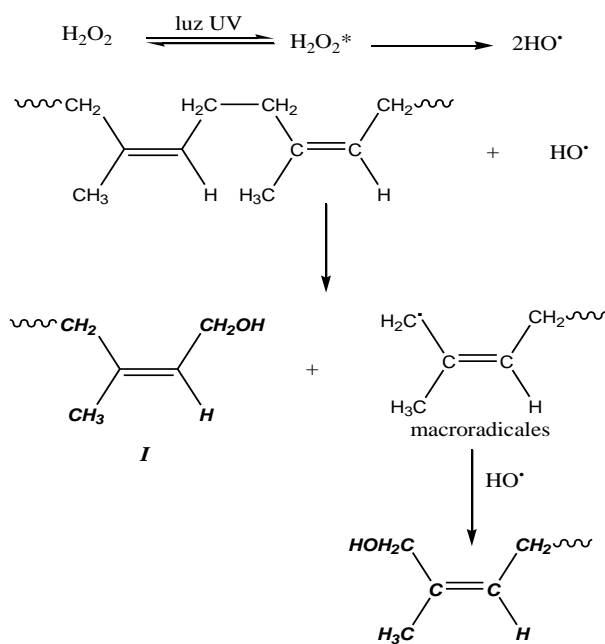
Por otro lado, en la actualidad existen métodos para degradar el hule una vez que este ha sido utilizado o degradar el hule sin ser tratado. Ejemplo de tales métodos son redox, oxidación y fotoquímico y se emplean para obtener productos con bajo peso molecular y con grupos funcionales terminales [39]. Recientemente, se han utilizado otras rutas para degradar el hule de forma amigable con el medio ambiente, siendo de las más importantes la reacción vía metátesis.

Rutas de degradación de los hules

La degradación del hule natural y sintético se puede llevar a cabo por el método redox, el método fotoquímico, por oxidación y por degradación vía metátesis.

1.- *Método redox.* La degradación del hule por esta vía se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante (peróxido orgánico, peróxido de hidrógeno u oxígeno de la atmósfera) y un agente reductor (una hidracina aromática, o ácido sulfúrico). El agente oxidante se acopla al agente reductor para así degradar el hule, produciendo oligómeros con grupos funcionales terminales fenil-hidrazona, grupos carbonilo o grupos hidroxilo, dependiendo del sistema redox empleado. Los pesos moleculares de los productos se encuentran en el intervalo de 3,000-35,000 con polidispersidades entre 1.70-1.97.

2.- *Método fotoquímico.* Este método inicia con la formación de radicales libres, por la ruptura de los enlaces de los iniciadores como: el peróxido de hidrógeno, Cl₂ o benzofenonas. Para ello, se emplean longitudes de onda de 600 a 300 nm, equivalentes a la energía de 200-400 kJ/mol, comparable a la energía de un enlace covalente. Estos radicales libres rompen las cadenas de hule y producen oligómeros. El mecanismo para degradar el hule por esta vía es el siguiente: el peróxido de hidrógeno en presencia de luz UV sufre una ruptura homolítica produciendo radicales libres. Estos radicales interactúan con el enlace lábil C^α-H del hule para formar oligómeros con hidroxilo y macroradicales (*Esquema 23*). La interacción de los macroradicales con los radicales hidroxilos permite la formación de más grupos terminales hidroxilo. Por este método se forman dos tipos de productos **I** y **II** y, no se tiene control, se pueden tener pesos moleculares entre 5,000- 8,700.

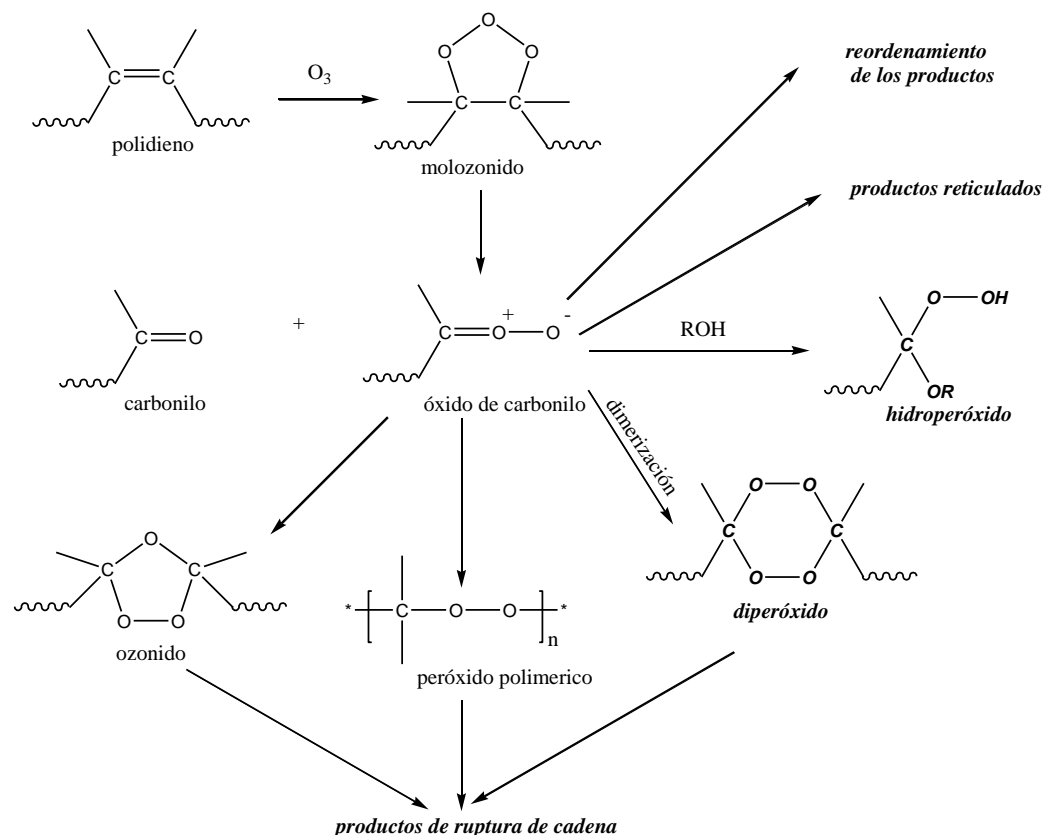


Esquema 23. Método fotoquímico para la degradación del hule.

3.- Método por oxidación.

La **ozonólisis** de hules es un método que se lleva a cabo por oxidación. Permite degradar el hule convirtiéndolo en un hule líquido con grupos terminales carboxílicos, hidroxílicos y

carbonílicos (aldehídos y cetonas). El mecanismo de ataque de ozono al doble enlace C-C de la cadena del hule, causa la ruptura de cadena y produce varios productos peroxídicos, **Esquema 24**. Posteriormente, la molécula de ozono ataca al doble enlace C-C de los compuestos de olefinas orgánicas produciendo un molozonido inestable que enseguida se transforma en un ozonido estable.



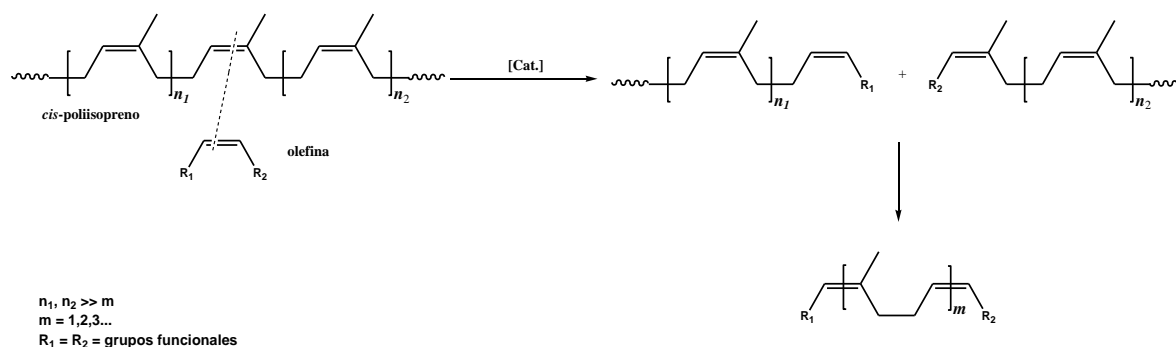
Esquema 24. Mecanismo de degradación del hule por ozonólisis.

El utilizar el ozono como agente oxidante es altamente tóxico. El ozono no es utilizado en la industria química porque el costo de generarlo es muy alto.

Otro método de degradación del hule es por oxidación a **alta temperatura y presión**, y permite obtener oligómeros telequéricos de hidroxilos del hule natural (HTNR). En un reactor se adiciona el hule y un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno a temperatura de $150^{\circ}C$ y presión de 200-300 psi, para producir HTNR con pesos moleculares de 2,500-3,000. Datos analíticos indican que la eficiencia de funcionalización del HTNR por este método es baja, siendo de 1.4; esto se debe a que existen reacciones secundarias.

4. Método de degradación vía metátesis

La degradación vía metátesis del hule natural (HN) o sintético, es una ruta que permite obtener productos de alto valor comercial. El hule es degradado vía metátesis intermolecular empleando olefinas lineales que actúan como agentes de transferencia de cadena (ATC), en presencia de catalizadores de metales de transición-carbeno. El **Esquema 25** presenta la degradación vía metátesis del hule natural (*cis*-poliisopreno).



Esquema 25. Reacción de degradación vía metátesis intermolecular del *cis*-1,4-poliisopreno.

Existen pocos reportes acerca de la degradación del hule natural y el *cis*-1,4-poliisopreno [84-92] y en tales trabajos, se ha reportado que estos polímeros con insaturaciones trisustituidas, la degradación ocurre a una velocidad más lenta que en el *cis*-polibutadieno y otros polialquenameros con insaturaciones disustituidas. Los autores [85] reportaron que la degradación del *cis*-poliisopreno ocurría más lentamente empleando catalizadores clásicos a base de tungsteno los cuales son muy sensibles a los grupos funcionales contenidos en los substratos, dando como resultado reacciones secundarias; por tanto, la degradación de estos polímeros que se encuentran estéricamente impedidos, requieren de catalizadores altamente estables y selectivos. Actualmente, el desarrollo de catalizadores de alquilideno a base de rutenio abren nuevas posibilidades en la metátesis de olefinas y su aplicación en la síntesis controlada de productos deseados [16-21]. Se ha reportado que empleando catalizadores de alquilideno altamente activos como el 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) (PCy₃)Cl₂Ru=CHPh (**13**) (**Esquema 9**) la degradación del HN o *cis*-poliisopreno con olefinas lineales funcionalizadas (*cis*-but-2-eno-1,4-diol, *cis*-1,4-diacetato-2-buteno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno) se tienen como productos oligómeros bien definidos con grupos funcionales terminales de bajo peso molecular [87-88].

Recientemente, se demostró que el HN y el hule industrial copolímero estireno-butadieno, han sido degradados empleando a los aceites naturales y grasos como agentes de transferencia de cadena [73-77], siendo un ejemplo para la química verde.

Esta investigación describe de forma detallada como el HN y el copolímero estireno-butadieno son degradados de una forma amigable empleando como agentes de transferencia de cadena, a los triglicéridos insaturados contenidos en los aceites naturales y en los terpenos presentes en aceites esenciales; usando nuevos catalizadores de vinilideno a base de rutenio. Cabe mencionar que nuestro grupo de trabajo es pionero en la síntesis y uso de catalizadores de complejos carbenos vinilidenos de rutenio y otros metales de transición, en la degradación vía metátesis del HN, el copolímero estireno-butadieno y otros elastómeros.

I.6 BIOMATERIALES A BASE DE ACEITES VEGETALES VÍA METÁTESIS

La disposición de materiales poliméricos, después de su uso, se ha convertido en un problema de tipo ambiental. Los polímeros convencionales no se degradan en tiempos cortos y por lo tanto muchos de ellos no se reciclan, quedando como una opción su incineración, la cual provoca la formación excesiva de gases que son en gran medida la causa del calentamiento global [93]. Como consecuencia de este problema, la producción de materiales biodegradables está en continuo crecimiento, siendo una alternativa frente a los polímeros tradicionales, obtenidos de fuentes no renovables como los hidrocarburos.

Los primeros polímeros biodegradables fueron elaborados en los años 80's, estaban compuestos de poliolefinas mezcladas con almidón u otras sustancias orgánicas, en donde esto eran degradados por microorganismos obteniéndose como productos, pequeños fragmentos de polietileno. Actualmente, existen materiales biodegradables que son derivados de materiales de origen renovable y de origen petroquímico. Por mencionar algunos, el poliácido láctico (PLA) tiene propiedades comparables aquellos termoplásticos tradicionales [94], su aplicación se encuentra en el embalaje, fibras y películas. Los almidones termoplásticos (TPS) son otro tipo de biopolímeros, requieren de plastificantes (glicerol, glicol, sorbitol) para su modificación térmica y mecánica; sus propiedades físicas dependen en gran medida del tipo de plastificante [95-103]. La aplicación más importante de los TPS se encuentra en el embalaje [104]. La celulosa, es otro importante biopolímero que se emplea en la fabricación de papel, celofán, películas fotográficas y otros productos químicos [105, 106]. En cuanto a los materiales de origen petroquímico se encuentran el succinato de polibutileno (PBS) y el politereftalato de butileno (PBT), estos son poliésteres alifáticos empleados principalmente en la elaboración de envases, películas de embalaje y bolsas. El poli(tereftalato de trimetileno) (PTT) es un importante termoplástico rígido, con aplicaciones en la industria textil teniendo buena resiliencia y resistencia al desgaste comparado al Nylon; además, tiene una buena resistencia estática y química comparada con el polietileno tereftalato (PET) [104, 108].

Cabe mencionar que los plásticos no son atacados por microorganismos presentes en el medio ambiente. Sin embargo los materiales que son obtenidos de fuentes de materia prima

renovable, se biodegradan en condiciones controladas, como por ejemplo en condiciones de compostaje o a través de la fermentación. Por ejemplo, el hule natural (HN, *cis*-1,4-poliisopreno) extraído del látex *Hevea Brasiliensis* forma parte de los materiales de origen renovable. Se ha reportado que el HN, puede sufrir biodegradación a partir de bacterias y hongos conocidas, como *Pseudomonas* sp. y *Aspergillus* sp. respectivamente [109].

Por otro lado, como ya se había mencionado, el polinorbornileno industrial conocido como *Norsorex* tiene diversas aplicaciones a nivel industrial; por ejemplo: en la recuperación del petróleo derramado, o sirve como material antisonoro. El polinorbornileno no puede ser degradado por microorganismos presentes en el medio ambiente. Actualmente, en nuestro grupo de investigación ha estado desarrollando una ruta de síntesis en la preparación de biopolímeros a base de norbornileno vía ROMP modificado con aceites vegetales, a partir de catalizadores de rutenio-vinilideno. Además, se ha estado estudiando que estos biopolímeros pueden tener una aplicación en la separación de los gases. Los materiales de polinorbornileno modificado con aceites vegetales, son capaces de sufrir descomposición por acción de microorganismos en condiciones que ocurren naturalmente en la biosfera.

II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 REACTIVOS Y MEDICIONES

Reactivos

- Los disolventes: diclorometano, 1,2-dicloroetano y hexano fueron secados con hidruro de calcio (CaH_2) y posteriormente fueron destilados. Todos los disolventes fueron almacenados con atmósfera de nitrógeno.
- Utilizando la técnica de congelamiento-bombeo-descongelamiento, los siguientes disolventes y reactivos fueron degasificados: metanol, etanol, dietil éter, tolueno y clorobenceno, todos ellos disolventes anhidros así como: etinil benceno, 4-etinil- α, α, α -trifluorotolueno, 1-etinil-4-fluorobenceno y 1-etinil ciclohexeno.
- Los siguientes reactivos fueron utilizados tal como se recibieron por el proveedor *Aldrich Chemical Co.*: $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, trifenilfosfina (PPh_3), triciclohexilfosfina (PCy_3), hidroquinona y ácido clorhídrico (HCl), catalizador de Grubbs primera generación $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ y de segunda generación [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) $(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, norbornileno, cloroformo-*d*, Tetrahidrofurano grado HPLC, metanol, poli(estireno-co-butadieno (estireno, 30wt%, SBR) ($M_n=1.61 \cdot 10^5$, PDI=1.04)) y (R)-(+)-limoneno ($\geq 97\%$).
- El hule natural (HN) ($M_n=1.7 \cdot 10^6$, PDI=1.5) fue obtenido de las plantaciones de Guatemala y el aceite de aguacate y mandarina, fueron obtenidos por el proveedor Natural Oils & Chemical, fueron usados sin purificación.

Mediciones

Los catalizadores de rutenio-vinilideno sintetizados, el hule natural (HN), y el copolímero estireno-butadieno (SBR) iniciales y después de la degradación vía metátesis, y el biomaterial norbornileno modificado con aceite de aguacate; fueron caracterizados por las siguientes técnicas.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F

El equipo que se empleó para determinar la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, fue en un espectrómetro Varian, modelo Unit Inova 300, con frecuencias de: 300MHz, ^1H ; 75MHz, ^{13}C ; 121MHz, ^{31}P y 282MHz, ^{19}F . Las muestras fueron disueltas utilizando el disolvente deuterado CDCl_3 con los siguientes estándares internos: tetrametilsilano (TMS) para el ^1H , ^{13}C ; ácido fosfórico (H_3PO_4) para el ^{31}P y ácido trifluoroacético (F_3CCOOH) para el ^{19}F .

Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con punta de diamante como agente dispersante, para determinar los grupos funcionales presentes en los catalizadores de rutenio-vinilideno, en los productos de degradación del HN y SBR, y en los biopolímeros de norbornileno modificado con aceite de aguacate.

Análisis elemental

Se utilizó la técnica de análisis elemental para conocer el porcentaje de composición de los átomos de hidrógeno y carbono presentes en los catalizadores de rutenio-vinilideno (**II**, **III**, **IV** y **V**), empleando un analizador elemental Fisons A1108. La cantidad de muestra a analizar fue entre 0.87 y 0.98 mg. Los parámetros analíticos requeridos fueron empleando el gas de referencia (helio, 40 ml/min), el flujo de gas acarreador (helio, 120 ml/min), la temperatura de la columna cromatográfica (65 °C), la temperatura del reactor de combustión (1020 °C) y el tiempo de análisis (750 segundos).

Temperatura de fusión

Las temperaturas de fusión para los catalizadores de rutenio-vinilideno (**II**, **III**, **IV** y **V**), fueron determinados por el equipo digital Electrothermal serie IA9000. Las muestras bajo prueba fueron secadas a vacío. Las muestras fueron colocadas en tubos capilares de vidrio ocupando de 1-2 mm de la altura, posteriormente fueron llevadas hasta temperatura de

fusión, bajo parámetros controlados de tiempo y temperatura con un microprocesador. A cada muestra se determinó tres veces su temperatura de fusión y se obtuvo un promedio.

Para determinar la temperatura de fusión en el equipo la muestra experimentó cuatro fases: 1.- La primer señal fue un cambio de color obscuro, ese cambio se debió a la pérdida del disolvente o quizá a la cristalización. 2.- Formación de un líquido. 3.- Formación de un menisco. 4- Formación de un líquido completamente claro.

Difracción de rayos-X de monocristales

La formación de monocristales para los catalizadores de rutenio-vinilideno **II C**, **III**, **IV** y **V** se llevó a cabo empleando la técnica de difusión lenta. Los disolventes usados fueron miscibles entre ellos, con una diferencia de densidades, en donde el disolvente con mayor densidad fue soluble en la muestra. Los disolventes empleados fueron el diclorometano (fase soluble, $\rho=1.32$ g/ml) y metanol (fase insoluble, $\rho=0.971$ g/ml). La difusión se mantuvo a una temperatura de -20°C .

Las muestras fueron colectadas en un difractor Bruker Smart Apex equipado con un detector bidimensional de área CCD y con dispositivo de baja temperatura, para determinar la identidad y estructura de los catalizadores de rutenio-vinilideno. La radiación generada fue a partir de un ánodo de molibdeno con una longitud de onda de 0.71068 \AA , ($K_{\alpha\text{Mo}} = 0.71068 \text{ \AA}$).

Difracción de rayos-X en polvo

La medición de difracción de rayos-X para el biopolímero **PNB-2** se llevó a cabo en un difractor D-500 entre 4° y $50^{\circ} 2\theta$, a 25mA, utilizando una radiación de un ánodo de cobre con una longitud de onda de 1.54 \AA , ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$).

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número, M_n y promedio en peso M_w y el índice de polidispersidad, $M_w/M_n = \text{PDI}$ del hule natural (HN) y el copolímero estireno-butadieno (SBR) inicial y después de las reacciones de degradación vía metátesis, así como de los biomateriales sintetizados; fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando un equipo Waters Modelo 510C. El agente eluyente requerido fue el Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC a una temperatura de 35°C y como referencia se utilizó el poliestireno monodisperso como estándar interno. La curva de calibración de estándares de poliestireno es mostrada en el **Anexo A**.

Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (GC-MS (EI))

Las muestras fueron disueltas en diclorometano grado HPLC y fueron aforadas en viales de 2ml. Los cromatogramas **GC-MS** fueron obtenidos empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-210/MS-QP2010 (versión 2.5, software Shimadzu GCMS solution, Kyoto, Japan). Equipado con un auto inyector AOC-20i. Las determinaciones se realizaron utilizando una temperatura de inyección de 335°C, una relación de separación de 1:5 y un volumen de inyección de 1µl. Se empleó una columna capilar [30m x 0.32mmID Rtx-5MS (RESTEK), con un flujo de 1.22 ml/min y una presión de helio a 68 kPa, usando el gas helio como transportador para la separación de los productos. La temperatura inicial de la columna fue de 45°C y se mantuvo constante por 3 minutos, después se calentó a una velocidad de 10°C/min a 150°C hasta mantenerse constante por 14 minutos. La interface y la fuente de iones se mantuvieron a 340 y 220 °C, respectivamente. Los cromatogramas fueron obtenidos por impacto electrónico (IE) a 70eV con un rango de masas de 40-600 (m/z) a una velocidad de 0.1 scan/s.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Termomecánico (TMA)

Estas técnicas indican cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del tiempo de calentamiento. Por análisis termomecánico (TMA) se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g). Este análisis, mide la respuesta mecánica del polímero en función de la temperatura. Para ello, se utilizó el equipo TA Instruments Modelo 2940. Las muestras del **PNB** y los biomateriales **PNB-2**, **PNB-10** y **PNB-50** sintetizados se analizaron en forma de película con un grosor entre 0.06-0.16mm, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N₂. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (T_d) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Se utilizó un equipo Du Pont Modelo 951. Las muestras se analizaron en forma de película con una cantidad de muestra entre 3-15mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de N₂.

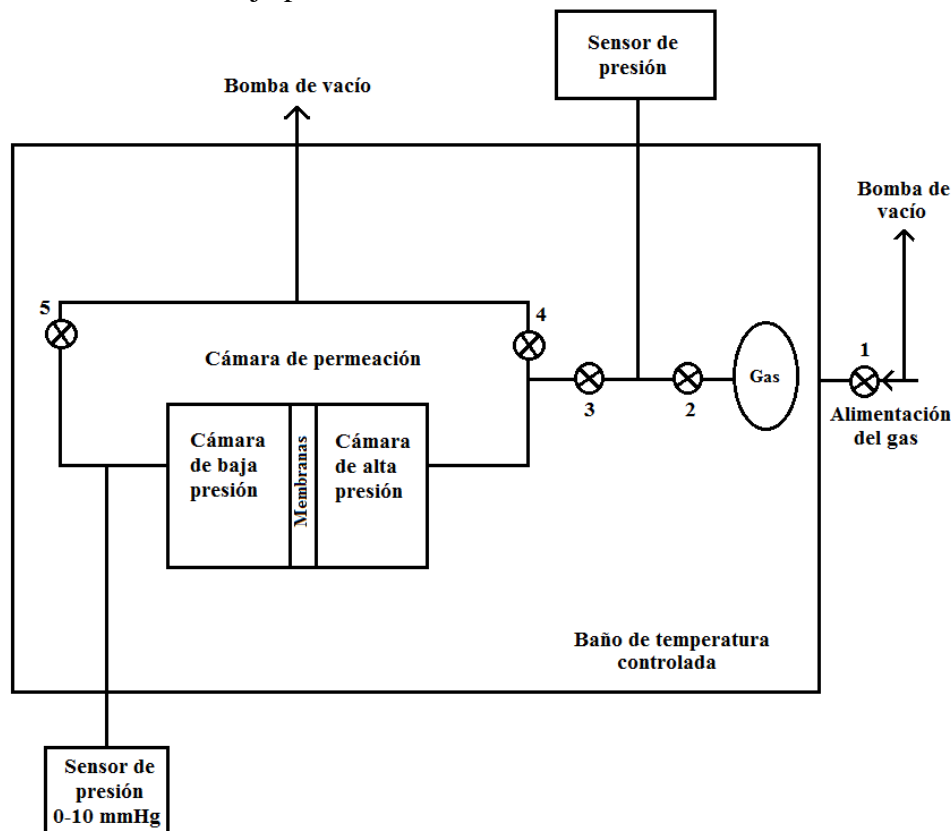
Módulo de Young y resistencia a la tensión

Para determinar la resistencia a la tensión y el módulo de Young de los materiales **PNB**, **PNB-2**, **PNB-10** y **PNB-50**; se prepararon películas por evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. A partir de estas películas, se cortaron las probetas de acuerdo con la norma ASTM D 1708. El espesor y el largo de estas probetas se midieron utilizando un micrómetro digital. Las mediciones se realizaron a 25°C y a una velocidad de

deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron Modelo 1125.

Medidas de permeación

La membrana del biomaterial **PNB-2** se preparó directamente de la evaporación del disolvente de una disolución de **PNB-2** en cloroformo. La evaporación del disolvente se realizó sobre un pequeño contenedor cilíndrico con un disco metálico poroso en el fondo, el cual se utilizó como soporte de las membranas en las mediciones de permeación. El grosor de la membrana fue de 0.1mm. Las medidas de permeación de la membrana **PNB-2** se llevaron a cabo utilizando el equipo experimental que se muestra en el *Esquema 26*. Manteniendo las válvulas 3, 4 y 5 abiertas y la válvula 2 cerrada, se hizo un alto vacío ($\sim 10^{-4}$ mmHg) durante 24 horas en las cámaras de alta y baja presión, separadas por la membrana. Después, las válvulas 4 y 5 se cerraron y la válvula 2 se abrió, entonces el gas que se mantuvo en un recipiente dentro del termostato fluyó hacia la cámara de alta presión. Tomando como cero el tiempo en el cual la válvula 2 se abrió, la evolución de la presión con el tiempo en la cámara de baja presión se monitoreo con un sensor de presión (10^{-4} - 1 mmHg). Después de cada serie de mediciones, el sistema se calibró a vacío por mediciones con aire en la cámara de baja presión.



Esquema 26. Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación.

Método de biodegradación a partir de composta

La biodegradación de materiales frecuentemente se lleva a cabo empleando la técnica de composteo, la cual consiste en la degradación de desechos sólidos orgánicos con microorganismos, por medio de una respiración aeróbica o anaeróbica, hasta la descomposición de materia orgánica.

La composta fue obtenida de manera natural por descomposición aeróbica de residuos orgánicos elaborada con residuos orgánicos. Por cada muestra se prepararon 11 películas utilizando la técnica de casting (en cloroformo) y se midieron sus espesores con un micrómetro digital, tomando tres mediciones de cada muestra y calculando el promedio aritmético. Las pruebas de biodegradación consistieron en introducir las películas en los diferentes recipientes con composta, estas películas tuvieron que ser enterradas para asegurar una biodegradación en toda el área de las muestras. Los recipientes con la muestra y composta fueron sellados con papel aluminio manteniéndose en un lugar fresco a condiciones de temperatura y presión estándares **Figura 1**. Las muestras fueron sacadas de la composta periódicamente en un intervalo de tiempo de 5 a 180 días, y fueron lavadas en metanol y secadas a vacío para después determinar su pérdida de peso.



Figura 1. Pruebas de biodegradación de los biopolímeros sintetizados. Cada película se encuentra inmersa en los recipientes con la composta.

II.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO

Todas las manipulaciones fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando la técnica convencional del Schlenk. Los **Anexos B, C, y D** muestran los espectros de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P -RMN, FT-IR, la difracción de rayos-X y la información de la estructura del cristal, ángulos y distancias de enlaces de los complejos **IIC, III, IV y V**, respectivamente.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, (I)

Deshidratación y fosforilación de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En un matraz de tres bocas, se disolvió 0.6g (2.89 mmol) del complejo comercial $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 120 ml de etanol dejándose a reflujo durante 1 hora, con atmósfera de nitrógeno y agitación. Posteriormente, se adicionó a la mezcla 2.5g (9.54mmol) de trifenilfosfina (PPh_3) continuándose a reflujo durante dos horas. Al finalizar la reacción, el producto se dejó enfriar y fue precipitándose conforme disminuía la temperatura. El producto obtenido fue filtrado, lavado con dietil éter y secado a vacío. El producto final **I** son cristales de color café oscuro.

Rendimiento = 85%

Formula empírica = $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$

Peso molecular = 958.86

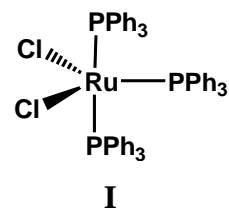
Análisis elemental:

Teórico: 67.64 % C; 4.73 % H; 7.40 % Cl; 9.69 % P; 10.54 % Ru

Experimental: 67.21 % C; 4.62 % H.

Temperatura de fusión = 132-134°C

RMN- ^{31}P (121MHz, CDCl_3 , ppm): δ 41.2 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$); δ 29.2 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) y δ 5.4 (PPh_3)



$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (**IIA**)

En un matraz schlenk con atmósfera de nitrógeno, se disolvió 1g (1.04mmol) de **I** en 27ml de diclorometano, se adicionó 0.23ml (2.08mmol) de fenil acetileno en una relación molar $[\text{I}]:[\text{fenil acetileno}]=1:2$. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación por 24 hrs. El producto obtenido se precipitó en hexano y se secó a vacío. El producto final **IIA** fue un polvo fino color ocre.

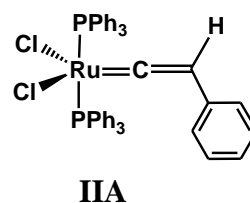
Rendimiento = 35%

Formula empírica = $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$

Peso molecular = 798.68

Análisis elemental:

Teórico: 66.17% C; 4.54% H; 8.88% Cl; 7.76% P; 12.65% Ru



$\text{RMN-}^1\text{H}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.82-07.70 (todos m, 35H, Ph); δ 3.73 (t, 1H, $=\text{C}=\text{CH}$).

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PCy}_3)=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (**IIB**)

Cambio de ligando del complejo **IIA** ($\text{PPh}_3 \rightarrow \text{PCy}_3$). En un matraz schlenk con atmósfera de nitrógeno, se disolvió 0.7g (0.88mmol) del complejo **IIA** y se adicionó 0.30g (1.06mmol) de triciclohexilfosfina (PCy_3) a una relación $[\text{IIA}]:[\text{PCy}_3]=1:1$. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 24 hrs. La reacción se concentró, se precipitó en hexano y se secó a vacío. El producto **IIB** fue un sólido color púrpura-oscuro.

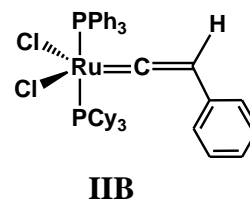
Rendimiento = 87%

Formula empírica: $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$

Peso molecular = 816.82

Análisis elemental:

Teórico: 64.70 % C; 6.66 % H; 8.68 % Cl; 7.58 % P; 12.37 % Ru



$\text{RMN-}^1\text{H}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.70-6.82 (m, 20H, Ph); δ 3.69 (t, $\text{HC}=\text{C}$, 1H); δ 1.95-1.15 (m, 33H, Cy).

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (**IIc**)

Cambio de ligando del complejo **IIA** ($2\text{PPh}_3 \rightarrow 2\text{PCy}_3$). En un matraz schlenk con atmósfera de nitrógeno, se disolvió 0.7g (0.88mmol) del complejo **IIA** en diclorometano y se adicionó 0.60g (2.12 mmol) de triciclohexilfosfina (PCy_3), empleando una relación molar [**IIA**]: PCy_3 =1:2.4. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación durante 24 hrs. La reacción se concentró, se precipitó en hexano y se secó a vacío. El producto **III** fue un sólido color naranja.

Rendimiento = 38%.

Formula empírica: $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$

Peso molecular = 834.97

Análisis elemental:

Teórico: 63.29 % C; 8.69% H; 8.49% Cl; 7.42% P; 12.10% Ru

Experimental: 63.23% C; 8.53% H

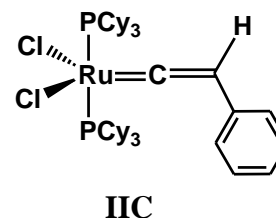
Temperatura de fusión = 173 °C

$\text{RMN-}^1\text{H}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.28-7.23 (todos *m*, 5H, Ph); δ 4.35 (*t*, $^4J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 1H, $=\text{C}=\text{CH}$); δ 2.68-2.57, 2.08-2.04, 1.73-1.55, 1.24-1.17 (todos *m*, 66H, Cy).

$\text{RMN-}^{13}\text{C}$ (75MHz, CDCl_3 , ppm): δ 343.02 (*t*, $^2J_{\text{PC}} = 13.79$ Hz, $\text{Ru}=\text{C}_\alpha=\text{C}$); δ 133.28 (*s*, C^1 del Ph); δ 127.96, 125.17, 123.35 (todos *s*, C^{2-6} del Ph); δ 108.54 (*t*, $^3J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}_\beta$); δ 33.30 (*t*, $J = 8.69$ Hz, C^1 del Cy); δ 30.15 (*s*, $\text{C}^{3,5}$ del Cy); δ 27.98 (*t*, $J = 4.8$ Hz, $\text{C}^{2,6}$ del Cy); δ 26.59 (*s*, C^4 del Cy).

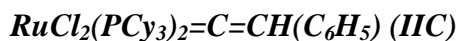
$\text{RMN-}^{31}\text{P}$ (121MHz, CDCl_3 , ppm): δ 21.33 (*s*)

FT-IR (cm^{-1}): 2923 (C-H, tensión asimétrica); 2844 (C-H, tensión simétrica); 1587 ($\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$, tensión); 1569 (C=C, aromático, tensión); 1444 (C-H, deformación).



$\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$, {**R** = $-\text{C}_6\text{H}_5$ (**II**C); $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3$ (**III**); $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$ (**IV**); $-\text{C}_6\text{H}_9$ (**V**)}.

En un matraz schlenk con atmósfera de nitrógeno, se disolvió 0.5g (0.82mmol) del dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ en 27ml de tolueno y 0.92g (3.28mmol) de PCy_3 ; la reacción se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación. La mezcla instantáneamente tuvo un cambio de color marrón-rojizo. En seguida, se adicionó 0.21ml (1.97mmol) de etinil benceno para **II**C, 0.33l (1.97mmol) de 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno para **III**, 0.23ml (1.97mmol) de 1-etinil-4-fluorobenceno para **IV** y 0.23ml (1.97mmol) de 1-etinil ciclohexeno para **V**, manteniéndose a temperatura de 80°C durante 24hrs. La reacción gradualmente fue obscureciendo. Al terminar la reacción, el producto se concentró y aisló en metanol. Se empleó la técnica de difusión lenta utilizando dos disolventes miscibles entre ellos con diferencia de densidades, en donde el disolvente con mayor densidad fue soluble en la muestra. Los disolventes empleados fueron el diclorometano (fase soluble, $\rho=1.32\text{g/ml}$) y metanol (fase insoluble, $\rho=0.971\text{g/ml}$). La difusión se mantuvo a una temperatura de -20°C. Los complejos resultantes fueron cristales color naranja **II**C, rojizo **III**, purpura-oscuro **IV**. y negro **V**.



Rendimiento = 91%



Rendimiento = 93 %

Formula empírica: $C_{45}H_{71}Cl_2F_3P_2Ru$

Peso molecular = 902.93

Análisis elemental:

Teórico: 59.86% C; 7.93% H; 7.85% Cl; 6.31% F; 6.86% P; 11.19% Ru

Experimental: 59.89 C; 7.90 H.

Temperatura de fusión = 207 °C

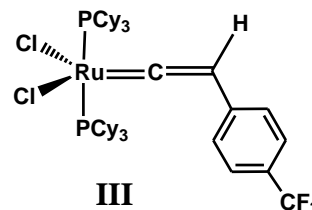
$RMN-^1H$ (300MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.34, 6.98 (d, d, 4H, Ph); δ 4.41(t, $J_{PH}=3.1$ Hz, 1H, =C=CH); δ 2.67-2.69, 2.06-1.55, 1.28-1.09 (todos m, 66H, Cy).

$RMN-^{13}C$ (75MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 339.58 (t, $^2J_{PC}=13.93$ Hz, Ru=C $_{\alpha}$ =C); δ 152 (s, CF₃); δ 138.38 (s, C¹ del Ph); δ 129.56, 125.95, 124.44 (todos s, C²⁻⁶ del Ph); δ 107.54 (t, $J_{PC}=4.17$ Hz, Ru=C=C $_{\beta}$); δ 33.10 (t, J=9.7Hz, C¹ del Cy); δ 30.04 (s, C^{3,5} del Cy); δ 27.91 (t, C^{2,6} del Cy); δ 26.49 (s, C⁴ del Cy).

$RMN-^{31}P$ (121MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 20.58 (s).

$RMN-^{19}F$ (282MHz, $CDCl_3$, ppm): δ -62.23, -61.17

FT-IR (cm^{-1}): 2921(C-H, tensión asimétrica); 2847 (C-H, tensión simétrica); 1582 (C $_{\alpha}$ =C $_{\beta}$, tensión); 1565 (C=C, aromático, tensión); 1321 (C-F₃, tensión); 1446 (C-H, deformación).



$RuCl_2(PCy_3)_2=C=CH(p-C_6H_4-F)$, (IV)

Rendimiento = 93%

Formula empírica: $C_{44}H_{71}Cl_2FP_2Ru$

Peso molecular = 852.96

Análisis elemental:

Teórico: 61.96% C; 8.39% H; 8.31% Cl; 2.23% F; 7.26% P; 11.85% Ru

Experimental: 61.98 C; 8.41 H.

Temperatura de fusión = 195 °C

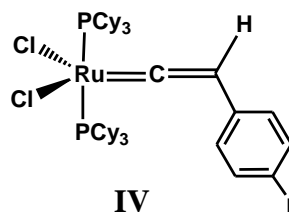
$RMN-^1H$ (300MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 6.83, 6.85 (*d*, 4H, Ph); δ 4.33 (*t*, $J_{PH}=3.4$ Hz, 1H, $=C=CH$); δ 2.55-2.65, 2.02-2.06, 1.51-1.70, 1.17-1.25 (todos *m*, 66H, Cy).

$RMN-^{13}C$ (75MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 342.41 (*t*, $^2J_{PC}=13.7$ Hz, $Ru=C_\alpha=C$); δ 161.37 (*s*, C^1 del Ph); δ 158.17, 128.87, 126.18, 114.91 (todos *s*, C^{2-6} del Ph); δ 107.68 (*t*, $J_{PC}=4.38$ Hz, $Ru=C=C_\beta$); δ 33.16 (*t*, $J=8.62$ Hz, C^1 del Cy); δ 30.16 (*s*, $C^{3,5}$ del Cy); δ 27.99 (*t*, $J=4.88$ Hz, $C^{2,6}$ del Cy); δ 26.59 (*s*, C^4 del Cy).

$RMN-^{31}P$ (121MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 21.36 (*s*).

$RMN-^{19}F$ (282MHz, $CDCl_3$, ppm): δ -119.35 (*s*)

$FT-IR$ (cm^{-1}): 2921(C-H, tensión asimétrica); 2847 (C-H, tensión simétrica); 1609 ($C_\alpha=C_\beta$, tensión); 1585 (C=C, aromático, tensión); 1502 (C-F, tensión); 1443 (C-H, deformación).



$RuCl_2(PCy_3)_2=C=CH(C_6H_9)$, (V)

Rendimiento = 91 %

Formula empírica: $C_{44}H_{76}Cl_2P_2Ru$

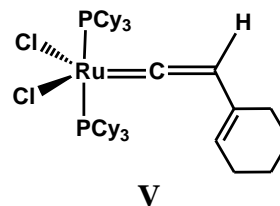
Peso molecular = 839.38

Análisis elemental:

Teórico: 63.21% C; 9.43% H; 8.29% Cl; 7.24% P; 11.82% Ru

Experimental: 63.14 C; 9.40 H.

Temperatura de fusión = 185 °C



$RMN-^1H$ (300MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 5.06 (s, 1H, =CH ciclohexeno); δ 3.88 (t, $J_{PH}=3.4$ Hz, 1H, =C=CH); δ 2.64-2.56, 2.04-2.08, 1.56-1.71, 1.22-1.27 (todos m, 66H, Cy); δ 2.17, 1.71 (s, m, 8H, ciclohexano).

$RMN-^{13}C$ (75MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 346.31 (t, $J_{PC}=3.4$ Hz, $Ru=C_{\alpha}=C$); δ 128.46 (s, C^4 ciclohexano); δ 115.52 (s, C^{11} ciclohexano); δ 110.01 (t, $J_{PC}=4.45$ Hz, $Ru=C=C_{\beta}$); δ 33.28 (t, $J_{PC}=8.54$ Hz, C^1 ciclohexano); δ 30.07 (s, $C^{3,5}$ del Cy); δ 28.04 (s, $J_{PC}=4.88$ Hz, $C^{2,6}$ del Cy); δ 26.62 (s, C^4 del Cy); δ 25.62 (s, C^7 ciclohexano); δ 23.27 (s, C^{10} ciclohexano); δ 22.67 (s, $C^{8,9}$ ciclohexano).

$RMN-^{31}P$ (121MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 19.38(s)

$FT-IR$ (cm^{-1}): 2920 (C-H, tensión asimétrica); 2848 (C-H, tensión simétrica); 1605 ($C_{\alpha}=C_{\beta}$, tensión); 1442 (C-H, deformación).

II.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS EMPLEADOS EN LA DEGRADACIÓN

Copolímero estireno-butadieno (30% estireno), SBR

El copolímero estireno-butadieno (SBR) fue caracterizado empleando las técnicas de ^1H , ^{13}C -RMN, FT-IR y GPC. El **Anexo B** muestra las figuras de RMN.

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 7.09-6.49 (*m*, =CH aromáticos de estireno); δ 5.42, 5.37 (*d*, CH=CH, 1,4 *trans*); δ 4.99-4.91 (*m*, CH=CH, 1,2-PB); δ 2.07, 2.03 (*d*, CH_2); δ 1.55–1.25 (*m*, CH, CH_2 estireno).

RMN- ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 130.13-127.91 ((*m*, =C-H, -C- aromáticos); δ 32.69, 27.38 (*m*, =CH); δ 24.14 (*s*, CH_2).
 δ 20.64 (*s*, CH).

FT-IR (ν , cm^{-1}):

(Oligómeros) 965 (CH=CH, deformación); 3024 (=C-H aromático, tensión); 2922 (ν_{as} C-H, CH_2 , tensión); 2825 (ν_{s} C-H, CH_2 , tensión); 1600 (C=C aromático, tensión).

GPC: 1.6×10^5

PDI: 1.04

Hule natural de Guatemala, HN

El Hule natural (HN) obtenido de las plantaciones de Guatemala, fue caracterizado empleando las técnicas de ^1H , ^{13}C -RMN, IR y GPC. El **Anexo B** muestra las figuras de RMN.

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 5.12 (*s*, CH=C, *cis*); δ 2.037 (*m*, $-\text{CH}_2$); δ 1.68 (*s*, CH_3).

RMN- ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 135.1 (*s*, C=); δ 125.03 (*s*, CH=); δ 32.21, 26.40 (*s*, CH_2); δ 23.41 (*s*, CH_3).

FT-IR (ν , cm^{-1}):

2953 (ν_{as} C-H, CH_3 , tensión); 2920 (ν_{as} C-H, CH_2 , tensión); 2851 (ν_{s} C-H, CH_2 , tensión); 1455 (C-H, CH_2 , deformación); 1375 (C-H, CH_3 , deformación); 835 (C=C, deformación).

GPC: 1.7×10^6

PDI: 1.50

Aceite de aguacate

El aceite de aguacate fue caracterizado por las siguientes técnicas: ^1H , ^{13}C -RMN, GPC. Se llevó a cabo la reacción de transesterificación empleando un catalizador básico de NaOH y metanol, y consistió en lo siguiente: En un matraz se adicionó 5ml (4.13mmol) de aceite de aguacate y se mantuvo en agitación a temperatura de 50 °C por una hora. Posteriormente se adicionó el catalizador a una concentración de 1.25M. La reacción se mantuvo a la misma temperatura por 3 horas. Al término de reacción, se separaron los productos empleando un embudo de separación mostrando dos fases: una fase orgánica en donde se encontraban los esteres formados y una fase inorgánica correspondiente a la glicerina, metanol y trazas de catalizador. Los esteres presentes en la fase orgánica fueron caracterizados por análisis de GC/MS (EI) con un rango de masas de 45-600 m/z. Los **Anexos B y E** muestran las figuras de RMN y GC/MS (EI), respectivamente.

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 5.40-5.32 (*m*, CH=CH); δ 5.28-5.24 (*m*, H-C-O-C=O); δ 4.32-4.27, 4.17-4.11 (*c*, *c*, $\text{H}_2\text{-C-O-C=O}$); δ 2.77 (*t*, = CH_2 =); δ 2.33-2.28 (*t*, -O-CO- CH_2); δ 2.02-1.96 (*m*, =CH- CH_2); δ 1.61 (*t*, -O-CO-C- CH_2); δ 1.30-1.25 (*d*, CH_2); δ 0.90-0.85 (*t*, CH_3).

RMN- ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 172.97, 172.57 (*s*, C=O); δ 131.71-127.74 (*m*, C=C); δ 68.75 (*s*, CH-O); δ 61.93 (*s*, $\text{CH}_2\text{-O}$); δ 33.88 (*m*, $\text{CH}_2\text{-C=O}$); δ 31.41-28.91 (*m*, CH_2); δ 27.06 (*s*, $\text{CH}_2\text{-C=}$); δ 25.49 (*s*, $\text{CH}_2\text{-C-C=O}$); δ 22.46 (*s*, - CH_2); δ 22.46 (*s*, - CH_3).

GPC: 1,113

PDI: 1.2

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia):

5.79 (ácido araquídico, 326, 0.10%), 10.52 (ácido linoléico, 296, 1.43%), 15.18 (ácido linolénico, 294, 0.10%), 16.05 (ácido palmitoleico, 268, 3%), 16.19 (ácido palmítico, 270, 15%), 17.38 (ácido oleico, 296, 80%), 17.46 (ácido esteárico, 298, 0.37%).

Aceite de mandarina

El aceite de mandarina fue caracterizado por las siguientes técnicas: ^1H , ^{13}C -RMN y GC/MS (EI) con un rango de masas de 45-600 m/z (Los espectros son mostrados en los **Anexos B**, y **E**, respectivamente).

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 5.66, 5.40-5.32 (*m*, CH=CH); δ 5.28-5.24 (*m*, H-C-O-C=O); δ 4.32-4.27, 4.17-4.11 (*c*, *c*, H₂-C-O-C=O); δ 2.33-2.28 (*t*, -O-CO-CH₂); δ 2.02-1.96 (*m*, =CH-CH₂); δ 1.61 (*t*, -O-CO-C-CH₂); δ 1.30-1.25 (*d*, CH₂); δ 0.90-0.85 (*t*, CH₃).

RMN- ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 150.14, 133.66 (*s,s*, C=); δ 120.78 (*s*, CH=); δ 108.48 (*s*, CH₂=); δ 41.23 (*s*, -CH); δ 30.94, 30.71, 28.06 (*s, s, s*, -CH₂); δ 23.48, 20.82 (*s*, -CH₃).

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia):

13.22 (cital, 152, 1.20%); 12.76 (canfeno, 136, 1%); 12.02 (citronelol, 156, 0.8%), 8.23 (terpinoleno, 0.90%); 7.51 (γ -terpineno, 136, 10.6%); 7.03 (*d*-limoneno, 136, 74%); 5.74 (mirceno, 136, 1.1%); 5.52 (β -pineno, 136, 3.0%); 4.62 (α -pineno, 136, 4.2%); (otros compuestos, 3.2%).

II.4 DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DEL HULE NATURAL (HN) Y COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

Las degradaciones vía metátesis del hule natural (HN) y copolímero estireno-butadieno (SBR) se llevaron a cabo en matraces con atmósfera de nitrógeno. Los aceites naturales (aceite de aguacate y aceite de mandarina) y el *d*-limoneno se utilizaron como agentes de transferencia de cadena (ATC) y al mismo tiempo como disolventes verdes. Los catalizadores empleados fueron los que se sintetizaron durante esta investigación **IIA-IIIC** y **III-V**. Con la finalidad de comparar la actividad de los catalizadores de vinilideno, se llevaron a cabo degradaciones del hule en presencia de catalizadores Grubbs de alquilideno primera y segunda generación, **VI** y **VII** repectivamente.

Self-metátesis

Se llevó a cabo la reacción de self-metátesis del aceite de aguacate con la finalidad de conocer la distribución de los oligómeros obtenidos en las reacciones de degradación vía metátesis cruzada del SBR y HN con aceite de aguacate como ATC. En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se mezcló 1ml de aceite de aguacate (0.83 mmol) en 74ml de 1,2-dicloroetano (1% w). La mezcla permaneció con agitación a temperatura ambiente, y enseguida se adicionó 0.05ml (1.05mmol) del catalizador vinilideno **III**. La reacción se mantuvo a una temperatura de 50°C por 12 horas. Los productos fueron caracterizados por las técnicas de ¹H-RMN, GPC GC/MS (EI) con un rango de masas de 45-600 (m/z).

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

δ 5.66, 5.40-5.32 (*m*, CH=CH); δ 5.28-5.24 (*m*, H-C-O-C=O); δ 4.32-4.27, 4.17-4.11 (*c*, *c*, H₂-C-O-C=O); δ 2.33-2.28 (*t*, -O-CO-CH₂); δ 2.02-1.96 (*m*, =CH-CH₂); δ 1.61 (*t*, -O-CO-C-CH₂); δ 1.30-1.25 (*d*, CH₂); δ 0.90-0.85 (*t*, CH₃).

GPC: 873.7

PDI: 2.1

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia):

12.94 (**i**, 6,9-pentadecadieno, 208, 17.4%), 13.05 (**ii**, 6-pentadeceno, 210, 9.8%), 13.75 (**iii**, 7-hexadeceno, 224, 18.8%), 15.24 (**iv**, 9-octadeceno, 252, 25.4%), 17.60 (**v**, 7,10-nonadecadieno, 264, 28.6%).

Degradación del SBR y HN empleando catalizadores de rutenio-vinilideno IIA-IIC y III-V.

En un matraz se mezclaron 0.5g (7.35mmol) de HN y 2.3ml (2.45mmol) de aceite de aguacate (ATC) en una relación molar [HN]:[ATC] = 3:1. En seguida, fue adicionado el catalizador de vinilideno **IIA-IIC** o **III-V** en una relación molar [C=C]/[Ru] = 250. La reacción permaneció en agitación por tiempos de 24-48 hrs a temperaturas de 50 y 80 °C. Al finalizar el tiempo de reacción, fue adicionado 0.3ml (3mmol) de etil vinil éter y los productos fueron aislados empleando una solución ácida (HCl) de metanol con estabilizador (hidroquinona). Posteriormente los productos obtenidos fueron secados a vacío y se caracterizaron por las técnicas de ^1H , ^{13}C -RMN, IR, GPC y GC/MS (EI).

Se utilizó el mismo procedimiento anteriormente descrito para degradar vía metátesis el SBR. Los productos obtenidos, fueron aislados empleando una solución ácida (HCl) de metanol con estabilizador (hidroquinona). La fase precipitada fue lavada varias veces en hexano obteniéndose los microbloques de poliestireno que no participaron en la reacción. La fase soluble en el metanol fue evaporada y se obtuvieron como productos oligómeros de butadieno.

Nota: Las degradaciones del HN y SBR fueron llevadas a cabo a diferentes relaciones molares [HN]:[ATC], por ejemplo: cuando se empleó como ATC el aceite de mandarina o *d*-limoneno se utilizaron relaciones molares [HN]:[ATC] = 1:1, 5:1 y 10:1, mientras que en presencia del aceite de aguacate se emplearon las relaciones molares [HN]:[ATC] = 3:1, 15:1 y 30:1. Los catalizadores empleados durante la degradación del HN y SBR fueron adicionados a diferentes relaciones molares [C=C]/[Ru] = 1000 y 250, donde [C=C]/[Ru] = relación molar de los dobles enlaces (HN + ATC) y dobles enlaces del catalizador.

Se tomó un ejemplo de las reacciones de degradación del SBR y HN con aceite de aguacate y aceite de mandarina, para presentar los resultados de caracterización de los productos obtenidos. Estos resultados son discutidos en los Capítulos IV y V.

Caracterización de los productos de degradación del SBR con el aceite de aguacate.

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

(Oligómeros) δ 5.66-5.25 (*m*, CH=CH); δ 4.32-4.27, 4.16-4.10 (*c*, *c*, H₂-C-O-C=O); δ 2.33-2.28 (*t*, -O-CO-CH₂); δ 2.02-1.96 (*m*, CH₂ butadieno); 1.29-1.26 (*d*, CH₂); δ 0.90–0.85 (*t*, CH₃). (Microbloques-estireno) δ 7.08-6.47 (*m*, =CH aromáticos); δ 1.86-1.84 (*m*, CH₂); δ 1.54–1.25 (*m*, CH).

RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm):

(Oligómeros) δ 172.9, 172.5 (*s*, *s*, O-C=O); δ 130.5–129.4 (*m*, =C-H); δ 68.76 (*s*, H-C-O); δ 61.9 (*s*, CH₂-C-O); δ 29.6–28.7 (*m*, CH₂); δ 13.9 (*s*, CH₃). (Microbloques-estireno) δ 145.3, 130-129.4, 128, 125.6 (*m*, =C-H aromáticos); δ 40.5 (*s*, -CH); δ 32.7 (*s*, CH₂).

FT-IR (ν , cm⁻¹):

(Oligómeros) 2921 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2851 (ν_{s} C-H, CH₂, tensión); 1743 (C=O, tensión); 1418 (ν_{as} C-H, CH₃, deformación); 1376 (ν_{s} C-H, CH₃, deformación); 1233 (C-O, tensión). (Microbloques-estireno) 3024 (=C-H aromático, tensión); 2922 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2825 (ν_{s} C-H, CH₂, tensión); 1600 (C=C aromático, tensión).

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia), (Tabla10, reacción 4):

7.93 (**A_m**=1, 138, 0.5%), 15.86 (**A_m**=2, 192, 0.5%), 18.81 (**A_m**=3, 246, 1%), 11.18 (**B_m**=1, 182, 3.8%), 17.17 (**B_m**=3, 290, 1.3%), 15.24 (**C_m**=1, 250, 38.3%), 20.60 (**D_m**=1, 342, 2.3%), 17.68 (**D_m**=2, 396, 3%), 12.72 (**E_m**=1, 262, 2.4%), 21.70 (**F_m**=1, 302, 1.6%), 12.95 (**ii**, 210, 11.3%), 13.75 (**iii**, 224, 10.8%), 15.24 (**iv**, 252, 5.8%), 17.6 (**v**, 264, 17.4%).

Caracterización de los productos de degradación del SBS con aceite de mandarina o d-limoneno.

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

(Oligómeros) δ 5.65, 5.41 (*s*, C=CH); δ 5.09-4.92 (*m*, CH=CH₂); δ 2.03, 0.82-0.88 (*s*, *m*, CH₂); δ 1.26 (*s*, CH₃ terpeno). (Microbloques-estireno) δ 7.09-6.37 (*m*, CH aromáticos); δ 1.87-1.84 (*m*, CH₂); δ 1.54-1.24 (*m*, CH).

RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm):

(Oligómeros) δ 132.6, 130.7 (*s*, C=C terpeno); δ 130, 129.3, 128.8 (*s*, CH=CH butadieno); δ 118.5 (*s*, CH=C terpeno cíclico); δ 114.6 (*s*, CH₂=C vinílico); δ 39.2 (*s*, CH terpeno); δ 34.5, 32.8 (*s*, CH₂ terpeno); δ 29.1 (*s*, CH₂ butadieno); δ 22.8, 14.2 (*s*, CH₃ terpeno)

alifático). (Microbloques-estireno) δ 145.3, 130-129.4, 128, 125.6 (*m*, =C-H aromáticos); δ 40.5 (*s*, -CH); δ 32.7 (*s*, CH₂).

FT-IR (ν , cm^{-1}):

(Oligómeros) 2921 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2851 (ν_{s} C-H, CH₂, tensión); 1658 (C=CH₂, tensión). (Microbloques-estireno) 3024 (CH aromático, tensión); 2922 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2825 (ν_{s} C-H, CH₂, tensión);, 1600 (C=C, tensión).

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia), (Tabla14, reacción 1) :

14.98 (**G_m**=1, 190, 43%), 28.64 (**G_m**=2, 244, 2%), 11.48 (**G_m**=3, 298, 6%), 13.81 (**G_m**=4, 352, 1%), 7.58 (**H_m**=2, 136, 13%), 18.06 (**H_m**=3, 190, 10%), 18.24 (**I_m**=1, 298, 15%), 5.45 (**dímero**, 108, 3%), 12.72 (**trimero**, 162, 7%).

Caracterización de los productos de degradación del HN con aceite de aguacate.

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

δ 5.41-5.33 (*m*, CH=CH); δ 5.28-5.24 (*t*, H-CCO₂); δ 5.12 (*s*, CH=C isopreno); δ 4.32-4.26, 4.17-4.11 (*c, c*, H₂-C-O-C=O); δ 2.33-2.28 (*t*, -O-CO-CH₂); 2.09-1.95 (*m*, CH₂); δ 1.68 (*s*, CH₃ isopreno); δ 1.29-1.25 (*m*, CH₂); δ 0.90-0.85 (*t*, CH₃).

RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm):

δ 173.1, 172.7 (*s, s*, O-C=O); δ 135.1 (*s*, C isopreno); δ 129.9, 129.61 (*s*, CH=); δ 124.9 (*s*, CH=C isopreno); δ 68.8 (*s*, CH-O); δ 62.0 (*s*, CH₂-O); δ 29.7–28.9 (*m*, CH₂); δ 23.4 (*s*, CH₃ isopreno); δ 14.1 (*s*, CH₃).

FT-IR (ν , cm^{-1}):

2922 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2852 (ν_{s} C-H, CH₂, tensión); 2957 (ν_{as} C-H, CH₃, tensión); 1743 (C=O, tensión); 1625 (C=C, tensión); 1375 (ν_{s} C-H, CH₃, deformación); 1230 (C-O, tensión).

Caracterización de los productos de degradación del HN con aceite de mandarina o d-limoneno.

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

δ 5.38 (*s*, CH=C terpeno cíclico); δ 5.13 (*s*, CH=C isopreno); δ 4.68, 4.70 (*d*, CH₂=C terpeno); δ 1.68-1.59 (*m*, CH₃)

RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm):

δ 139.5 (*s*, C=C isopreno); δ 135.2 133.6 (*s*, C=C terpeno); δ 125 (*s*, CH isopreno); δ 120.9 (*s*, CH=C terpeno cíclico); δ 109.8 (*s*, CH₂=C vinílico); δ 38.1 (*s*, CH terpeno); δ 32.2 (*s*, CH₂ isopreno); δ 30.7, 29.1, 27.9 (*s*, CH₂ terpeno); δ 26.4 (*s*, CH₂ isopreno); δ 23.8 (*s*, CH₃ terpeno alifático); δ 23.4 (*s*, CH₃C=C isopreno); δ 22.5 (*s*, CH₃ isopreno alifático).

FT-IR (ν, cm⁻¹):

2953 (ν_{as} C-H, CH₃, tensión); 2920 (ν_{as} C-H, CH₂, tensión); 2851 (ν_s C-H, CH₂, tensión); 1375 (CH₃, deformación); 888 (CH₂=C, deformación); 835 (CH=C, deformación).

GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia), (Tabla16, reacción 20):

17.3 (**J_m**=2, 272, 67%), 19.6 (**J_m**=3, 340, 12%), 21.7 (**J_m**=4, 408, 12%), 12 (**K_m**=2, 164, 5%), 16 (**K_m**=3, 232, 1%), 13.7 (**trimero**, 204, 3%).

II.5 BIOMATERIALES A BASE DE NORBORNILENO

Polinorbornileno (PNB)

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 2.5g (26.55mmol) de norbornileno en 26.5 ml de 1,2-dicloroetano (1M). La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente y enseguida se adicionó 1.3ml del complejo rutenio-vinilideno **III** a una relación molar [norbornileno]:[**III**]=1000 ([**III**]=0.02M). La reacción se mantuvo a 50°C durante 3 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se adicionó 1.5 ml (15 mmol) de etil vinil éter y enseguida, en un vaso de precipitados con exceso de metanol y gotas de ácido clorhídrico, se precipitó el producto obtenido (**PNB**), secándose al vacío.

Rendimiento: 98%

T_g : 31 °C

T_d : 411 °C

M_n : 95,829

PDI: 1.6

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm):

δ 5.35 (s, CH=CH *trans*); δ 5.21, 5.19 (d, CH=CH *cis*); δ 2.79 (s, CH); δ 2.42 (s, CH₂); δ 1.87-1.76 (m, CH₂); δ 1.55 (s, CH₂); δ 1.10-0.96 (m, CH₂).

Biomateriales de polinorbornileno modificado con aceite de aguacate (PNB-15, PNB-5 y PNB-4)

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disolvieron 2.5g (26.55mmol) de norbornileno en 26.5 ml de 1,2-dicloroetano (1M). La disolución se mantuvo con agitación a temperatura ambiente y se mezcló el aceite de aguacate (ATC) a diferentes relaciones molares [norbornileno]:[ATC] = 1:1, 2:1, 10:1 y 50:1. Enseguida se adicionó el complejo de rutenio-vinilideno **III** a una relación molar [C=C]:[**III**]=1000 ([**III**]=0.02M), donde [C=C]/[**III**] = [relación molar de los dobles enlaces (norbornileno + ATC)]/[dobles enlaces del catalizador]. La reacción se mantuvo a 50°C durante 12 horas, hasta que la reacción fue finalizada adicionando 1.5 ml (15 mmol) de etil vinil éter y el producto fue precipitado con exceso de metanol y gotas de ácido clorhídrico y secado a vacío, obteniendo como producto el biopolímero deseado.

PNB-4
[norb]:[ATC] = 50:1
Rendimiento: 90%
 T_g : 29 °C
 T_d : 392 °C
 M_n : 78,301
PDI: 1.4

PNB-5
[norb]:[ATC] = 10:1
Rendimiento: 87%
 T_g : 29 °C
 T_d : 390 °C
 M_n : 50,600
PDI: 1.6

PNB-15
[norb]:[ATC] = 2:1
Rendimiento: 89%
 T_g : 37 °C
 T_d : 385 °C
 M_n : 39,255
PDI: 1.7

Los espectros de ^1H -RMN muestran las mismas señales para cualquiera de los biopolímeros sintetizados, cambiando solamente la intensidad de ellas.

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm):

δ 5.53, 5.32-2.12 (*m*, CH=CH); δ 4.25-4.19, 4.10-4.04 (*c*, *c*, $\text{H}_2\text{-C-O-C=O}$); δ 2.70 (*m*, CH); δ 2.38-2.33 (*m*, CH_2); 2.26-2.21 (*t*, -O-CO- CH_2); δ 1.93-1.67 (*m*, CH_2); δ 1.53 (*t*, -O-CO-C- CH_2); δ 1.25-1.18 (*m*, CH_2); δ 1.03-0.92 (*m*, CH_2); δ 0.83-0.79 (*t*, CH_3).

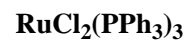
III

SÍNTESIS DE NUEVOS CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO DEL TIPO $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$ y PCy_3)

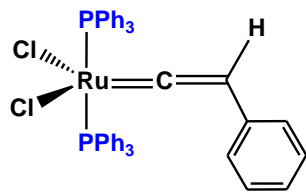
La metátesis olefínica ha tenido un gran avance con la síntesis de catalizadores de carbeno a base de metales de transición; en especial con los complejos de rutenio-alquilideno del tipo $\text{L}_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CHR}$ [18]. Las buenas propiedades que poseen estos catalizadores, se demuestran en la alta actividad en las reacciones vía metátesis, en su tolerancia a un gran número de grupos funcionales (alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos) y su resistencia en gran medida al oxígeno y humedad. Particularmente, nuestro grupo de trabajo ha demostrado que los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno son eficientes en las polimerizaciones vía ROMP de los derivados de norbornilenos dicarboxiimidias [110-113], y en la degradación vía metátesis del hule natural y hules industriales (polibutadieno, copolímero estireno-butadieno) [73-77, 86, 88, 91]. Sin embargo, la síntesis de estos catalizadores está limitada por el uso de diazocompuestos que sirven como fuentes de carbenos, lo que la hace ser una síntesis peligrosa debido a la inestabilidad con estos últimos y además que sea costosa. A lo largo de los años, se han buscado alternativas para la síntesis de catalizadores de carbenos, con el objetivo de que sean rutas de síntesis más accesibles y baratas.

El impacto que han tenido los catalizadores de rutenio-vinilideno, se ha hecho evidente en la catálisis. En nuestro grupo de investigación [45, 57, 77, 114] como en un grupo de Japón [48, 50], se desarrolló de forma independiente, una novedosa ruta de síntesis para los complejos carbenos vinilidenos de rutenio del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, PCy_3), basada en el uso de acetilenos terminales y derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos. Por ejemplo, se ha demostrado actualmente en nuestro grupo de trabajo, que los catalizadores de vinilideno poseen gran estabilidad al aire y temperatura, y han mostrado ser tan eficientes como los complejos de rutenio-alquilideno en la polimerización vía ROMP de derivados de norbornileno y en la degradación por metátesis del hule natural y hules industriales [45, 77, 57]. Cabe mencionar que el Dr. M. Tlenkopatchev y colaboradores [45, 77, 114] son pioneros a nivel mundial en la síntesis de catalizadores de rutenio-vinilideno, empleando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y derivados de acetilenos terminales y; en su aplicación en la degradación vía metátesis del hule natural [45, 57].

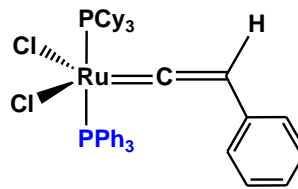
Esta investigación se basó en la síntesis de nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, PCy_3), mostrados en el *Esquema 27*; utilizando complejos de rutenio (II) ricos en electrones ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y, derivados de acetilenos terminales como fuentes de carbeno.



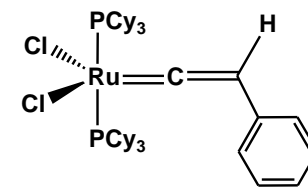
I



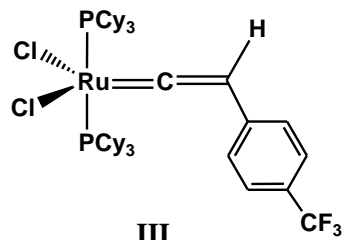
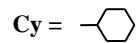
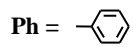
IIA



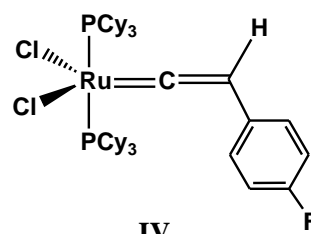
IIB



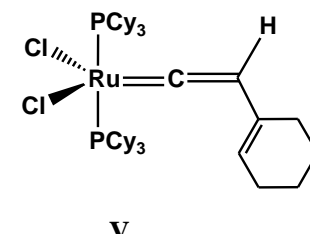
IIC



III



IV

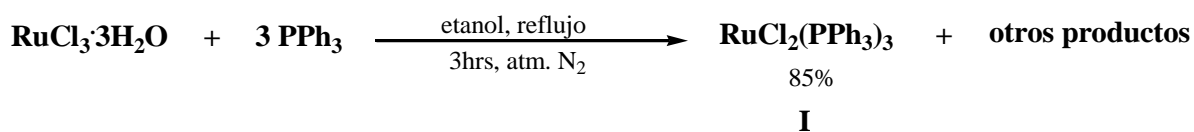


V

Esquema 27. Complejo de rutenio (I) y catalizadores de rutenio-vinilideno sintetizados (IIA-III C, III-V).

III.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO, A PARTIR DEL COMPLEJO $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Y FENIL ACETILENO

El complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ **I**, ha sido utilizado como precursor de muchos compuestos químicos y en particular, en la síntesis de los catalizadores para las reacciones de metátesis. El complejo **I** fue sintetizado a partir de la sal de rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, comercialmente disponible. Su síntesis consistió en la deshidratación de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con etanol, seguido por una fosforilación con trifenilfosfina (PPh_3); con una relación molar $[\text{Ru}]:\text{PPh}_3=1:3$, la reacción se mantuvo a reflujo por tres horas. Al finalizar la reacción, el producto se precipitó, fue decantado, lavado varias veces con dietil éter y secado a vacío [115]. Los cristales obtenidos fueron de color café oscuro con un rendimiento del 85% y con una temperatura de fusión de $132\text{-}134^\circ\text{C}$ [115, 117, 122]. La síntesis del complejo **I**, está representada en el *Esquema 28*.



Esquema 28. Síntesis del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, **I**.

La confirmación de la formación del complejo **I**, se obtuvo por la técnica de espectroscopia de ^{31}P -RMN y es mostrada en la *Figura 2*. El espectro de ^{31}P -RMN muestra tres señales, correspondientes a lo mostrado en la literatura [116-118], $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (41.2 ppm), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (29.2 ppm) y PPh_3 (-5.4 ppm).

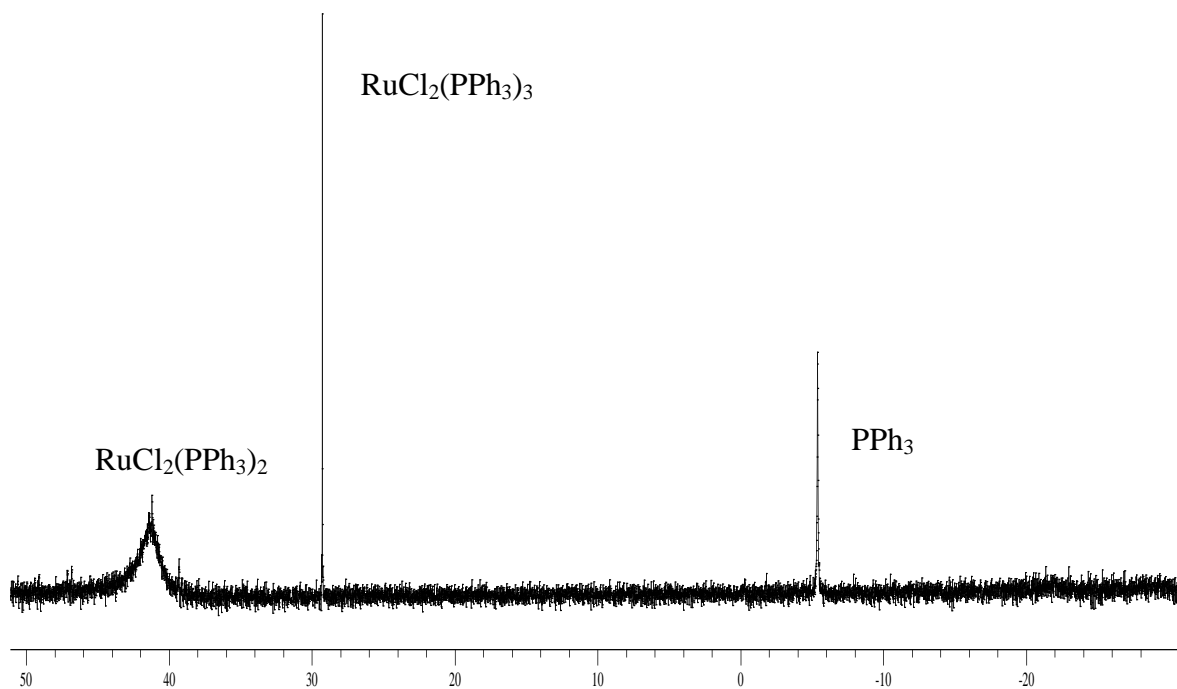
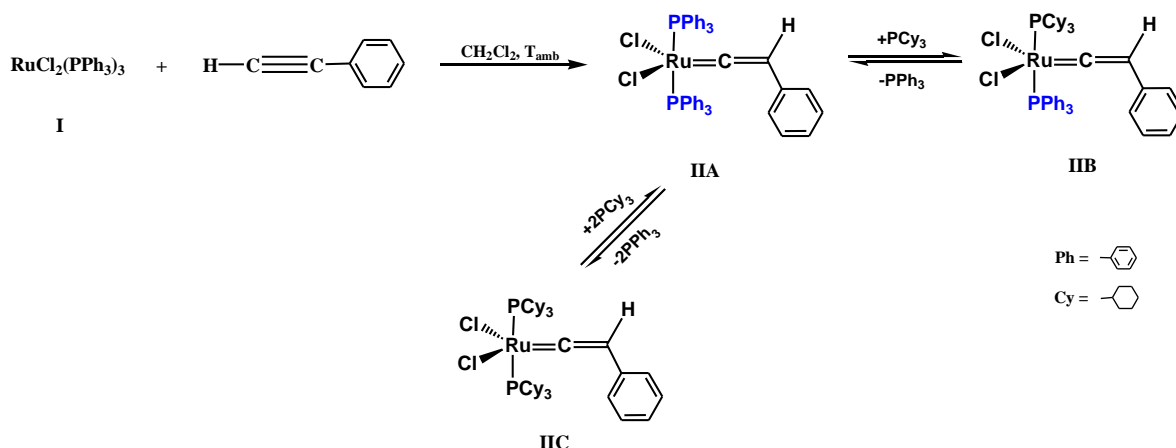


Figura 2. Espectro de ^{31}P -RMN (121 MHz, H_3PO_4 , ppm) para el complejo **I**.

El siguiente paso para la síntesis del catalizador de rutenio-vinilideno **IIA** mostrado en el *Esquema 29*, consistió en hacer reaccionar el complejo **I** con fenil acetileno ($\text{CH}\equiv\text{CPh}$) a una relación molar $[\text{I}]:[\text{CH}\equiv\text{CPh}]=1:2$. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente por 24 hrs y al finalizar, se concentró y se aisló en hexano. El rendimiento del catalizador **IIA** fue del 35% y su apariencia fue un polvo color ocre.



Esquema 29. Síntesis de vinilidenos de rutenio **IIA**, **IIB** y **IIC** a partir de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y fenil acetileno.

El catalizador **IIA** fue caracterizado empleando la técnica de resonancia magnética nuclear ^1H -RMN, comprobando la formación del vinilideno. La *Figura 3* representa el espectro de ^1H -RMN, el cual muestra una señal en forma de triplete con desplazamiento $\delta = 3.73$ ppm, que corresponde al protón unido al β -carbono ($=\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$) del vinilideno de rutenio **IIA**. Además, se muestran las señales de los grupos aromáticos presentes en la PPh_3 y en el grupo fenil unido al β -carbono con desplazamientos de $\delta = 7.70\text{-}6.82$ ppm.

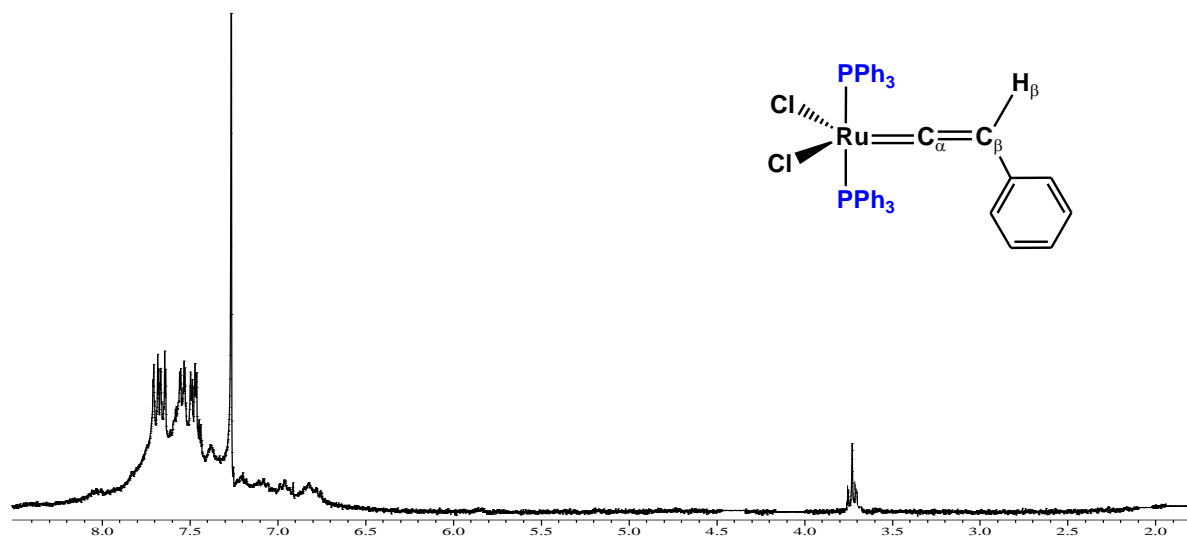


Figura 3. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo **IIA**.

Se ha reportado que uno de los factores que provocan un aumento en la actividad de los catalizadores de rutenio-carbeno son los ligandos fosfinas básicas y voluminosas. El aumento de la basicidad de las fosfinas tiene el siguiente orden $\text{PPh}_3 \ll \text{PPr}^i_3 < \text{PCy}_3$ [14, 15, 17, 18]. El complejo **IIA**, coordinado con ligandos de trifenilfosfina (PPh_3), mostró ser menos activo en las reacciones de metátesis llevadas a cabo en esta investigación, como veremos más adelante, comparado con aquellos catalizadores de rutenio-vinilideno que tienen ligandos de fosfinas más básicas como la triciclohexilfosfina (PCy_3). A partir de lo descrito, se decidió intercambiar un ligando de PPh_3 por un ligando PCy_3 en el complejo **IIA**, para obtener el complejo **IIB**.

La formación del catalizador **IIB**, mostrado en el *Esquema 29*, consistió en llevar a cabo un cambio de ligando de PPh_3 a PCy_3 a partir del complejo **IIA**, con una relación molar $[\text{IIA}]:\text{PCy}_3 = 1:1$ (La reacción es explicada a detalle en el **Capítulo II**). El complejo **IIB** tuvo un rendimiento del 87% y son cristales de color púrpura-oscuro.

El complejo **IIB** fue caracterizado empleando la técnica de ^1H -RMN, comprobando así la coordinación de los ligandos PPh_3 , PCy_3 y vinilideno al átomo de Ru. En la *Figura 4*, es mostrado tal espectro y se observan señales en $\delta = 1.15$ - 1.9 ppm que corresponden a los grupos CH_2 y CH presentes en el ligando PCy_3 , la señal del ligando vinilideno ($=\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$) en forma de triplete localizado en $\delta = 3.69$ ppm y las señales de los grupos aromáticos del ligando PPh_3 y el grupo fenil unido al ligando vinilideno ($=\text{C}_\beta\text{HPh}$) aparecen en $\delta = 7.70$ - 6.82 ppm.

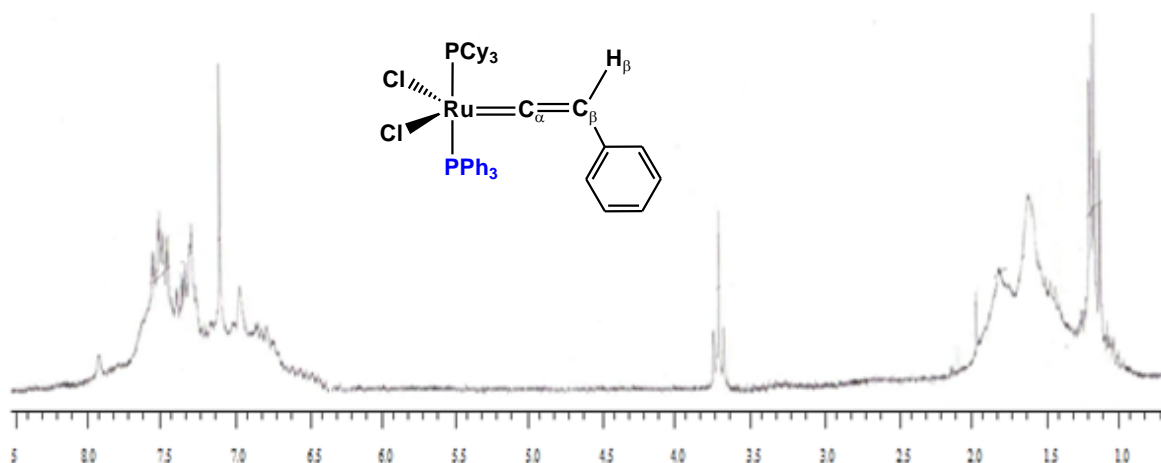


Figura 4. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo **IIB**.

Por otro lado, fue sintetizado el catalizador de rutenio-vinilideno **IIIC**, formado por dos ligandos de PCy_3 los cuales están coordinados al átomo de rutenio (*Esquema 29*). Partiendo del complejo **IIA**, fue obtenido el catalizador **IIIC** a partir del cambio de ligandos 2PPh_3 a 2PCy_3 , empleando una relación molar $[\text{IIA}]:\text{PCy}_3=1:2$ en diclorometano a

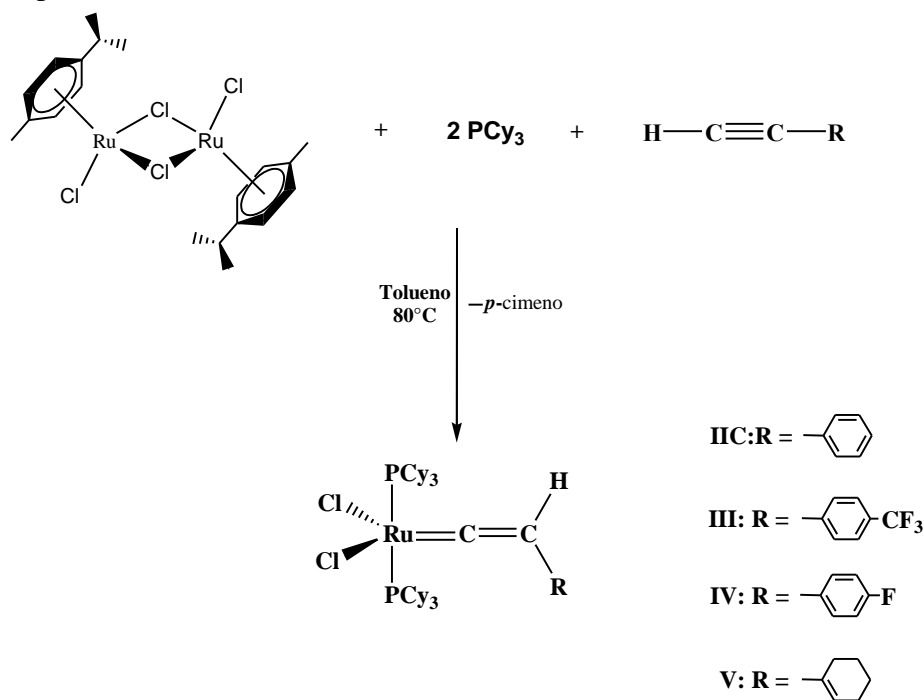
temperatura ambiente. El catalizador **IIC**, obtenido por esta vía de síntesis, tuvo un rendimiento del 38% y se obtuvo en forma de cristales color naranja.

El cambio de ligando de PPh_3 a PCy_3 y la confirmación del ligando vinilideno, fueron comprobados por la técnica de RMN del ^1H , ^{13}C y ^{31}P . El espectro de ^1H -RMN (**Figura 5**) muestra las señales de los grupos CH_2 y CH presentes en el ligando PCy_3 en $\delta = 2.68\text{-}2.57$, $2.08\text{-}2.04$, $1.73\text{-}1.55$ y $1.24\text{-}1.17$ ppm; además, se observan las señales del grupo fenil unido al ligando vinilideno en $\delta = 7.28\text{-}7.23$ ppm y una señal en forma de triplete que corresponde al protón unido al C_β del ligando vinilideno ($=\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$) en $\delta = 4.35$. Cabe mencionar que las señales del ligando PPh_3 no se observaron en los espectros de ^1H y ^{31}P , esto demuestra que el rutenio está coordinado a ligandos PCy_3 del complejo **IIC**.

Por esta vía de síntesis, los rendimientos de los complejos **IIA** y **IIC** son muy bajos (<38%), esto es debido principalmente a las reacciones secundarias formadas durante la reacción y la trifenilfosfina (PPh_3) que se libera en la reacción, siendo difícil aislar completamente estos catalizadores. Uno de los métodos más convenientes para sintetizar catalizadores de rutenio-vinilideno de la forma $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PPri}_3, \text{PCy}_3$) ha sido reportada [50] empleando complejos ricos en electrones como: $\text{RuH}_2\text{Cl}_2(\text{PPr}^i_3)_2$ y $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ empleando derivados de acetilenos terminales. La ventaja que tiene esta ruta de síntesis es que los catalizadores de vinilideno son fáciles de aislar presentando altos rendimientos. Uno de los objetivos de esta investigación fue la síntesis de nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno utilizando esta vía de síntesis.

III.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO, A PARTIR DEL COMPLEJO $[\text{RuCl}_2(p\text{-CIMENO})]_2$ Y DERIVADOS DE ACETILENOS TERMINALES

Una ruta de síntesis sencilla para obtener nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno de la forma $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$, fue empleando el complejo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ rico en electrones y como fuente de carbenos los derivados de acetilenos terminales: etinil benceno, 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno, 1-etinil-4-fluorobenceno y 1-etinil ciclohexeno. El *Esquema 30*, muestra la síntesis de los complejos de vinilideno de rutenio **IIc**, **III**, **IV** y **V** preparados por esta vía.



Esquema 30. Ruta de síntesis de los catalizadores **IIc**, **III**, **IV** y **V** a partir del complejo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y derivados de acetilenos terminales.

La síntesis de los catalizadores **IIc**, **III**, **IV** y **V** consistió, en hacer un cambio del ligando *p*-cimeno a 2PCy_3 , partiendo del dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ a una relación molar $[1/2\text{Ru}]:[\text{PCy}_3]=1:2$ en tolueno. Posteriormente, se llevó a cabo la formación del vinilideno utilizando como precursores los derivados de acetilenos terminales: etinil benceno para **IIc**, 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno para **III**, 1-etinil-4-fluorobenceno para **IV** y 1-etinil ciclohexeno para **V**, a una relación molar $[1/2\text{Ru}]:[\text{acetileno}]=1:1$ y una temperatura de 80°C , por 24 horas. Al finalizar la reacción, estos catalizadores fueron concentrados y aislados en metanol. Enseguida se empleó el método de difusión lenta utilizando un sistema binario de disolventes (diclorometano-metanol). Los catalizadores fueron obtenidos en forma de cristales (La síntesis es explicada a detalle en el **Capítulo II**).

El rendimiento del catalizador **IIC** sintetizado por esta ruta fue del 91%, mayor al obtenido al emplear como precursor el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, que tuvo un rendimiento del 38% (pág. 83). Los rendimientos de los catalizadores **III**, **IV** y **V** también fueron altos y se pueden observar en la **Tabla 2**. Asimismo, se muestran sus temperaturas de fusión.

Tabla 2. Rendimientos y temperaturas de fusión de los catalizadores de rutenio-vinilideno sintetizados **IIC**, **III**, **IV** y **V**.

Catalizador	Rendimiento %	Temperatura de fusión °C
IIC	91	173
III	93	207
IV	93	195
V	91	185

El cambio de ligando de *p*-cimeno a PCy_3 y la confirmación del carbeno vinilideno unido al átomo de rutenio de los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**, fueron comprobados utilizando la técnica de RMN: ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F . La **Figura 5**, muestra los espectros de ^1H -RMN para los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**. Se observó que los vinilidenos sintetizados de la forma $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CHR})(\text{PCy}_3)_2$, tuvieron como señal característica un triplete, con desplazamientos que dependían del grupo R proveniente del acetileno. Esta señal ($=\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$) para **IIC** aparece en $\delta = 4.35$ ppm; para **III** en $\delta = 4.41$ ppm; para **IV** en $\delta = 4.33$ ppm y para **V** en $\delta = 3.88$ ppm. Es interesante señalar que ésta señal aparece como triplete debido al acoplamiento del ^{31}P . Los datos de espectroscopía indican que las fosfinas están en posición *trans* y el ligando vinilideno se encuentra en el plano P-Ru-P. Las señales de H_β unido al C_β y las constantes de acoplamiento J_{PH} , se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Datos de RMN ^1H y ^{13}C para los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V** [δ (ppm) y J (Hz)].

^a Catalizador	H_β	J_{PH}	C_α	$^2J_{\text{PC}}$	C_β	$^3J_{\text{PC}}$
IIC	4.35	3.3	343.02	13.79	108.29	4.40
III	4.41	3.1	339.58	13.93	107.54	4.17
IV	4.33	3.4	342.41	13.79	107.68	4.38
V	3.88	3.4	346.31	13.80	111.01	4.45

^aSe utilizó como disolvente el CDCl_3 y como estándar interno el TMS con frecuencias de 300MHz para ^1H -RMN y 75MHz para ^{13}C -RMN.

Los espectros de ^{13}C -RMN para los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**, son mostrados en la **Figura 6**.

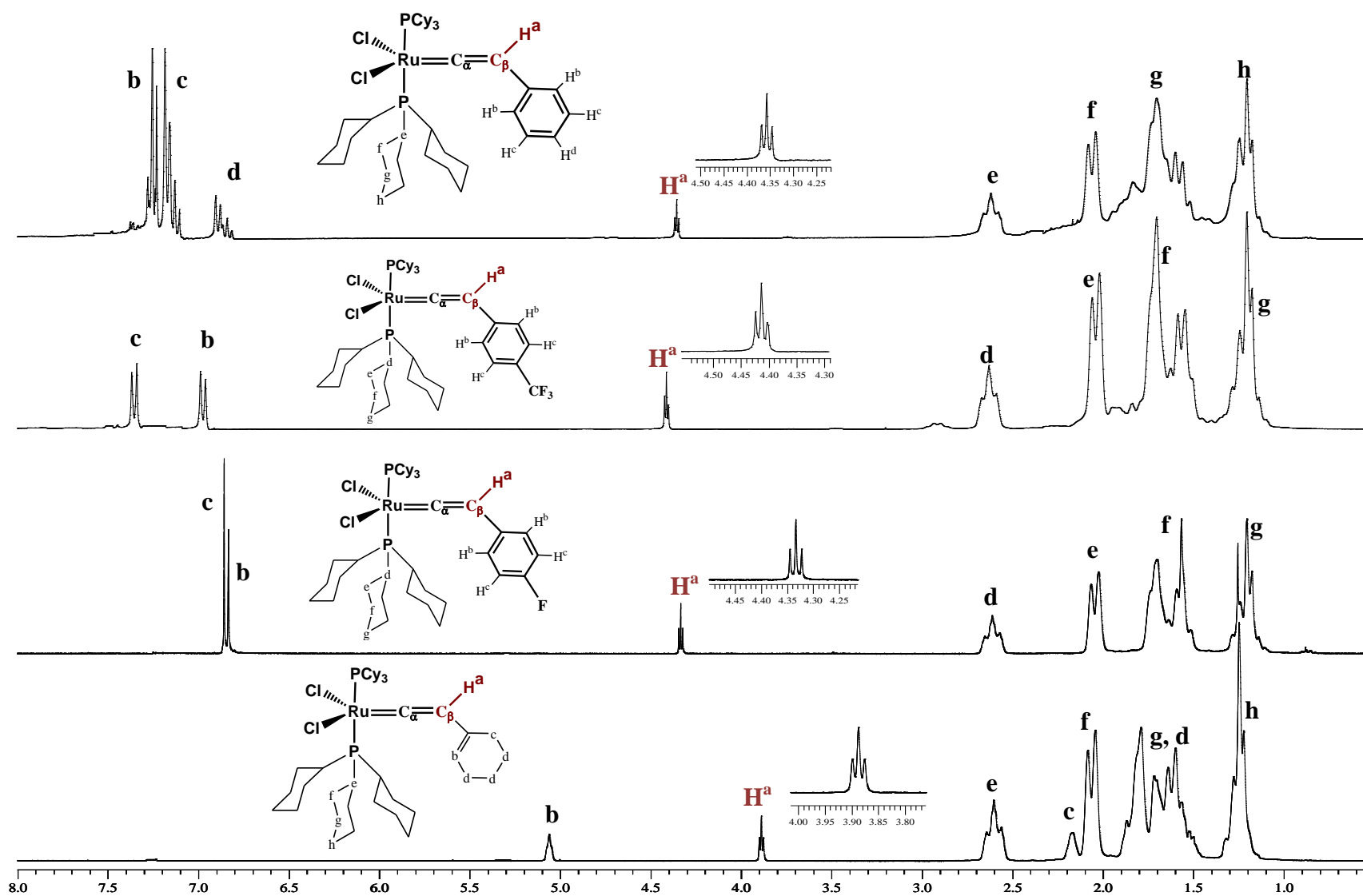


Figura 5. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores IIC, III, IV y V.

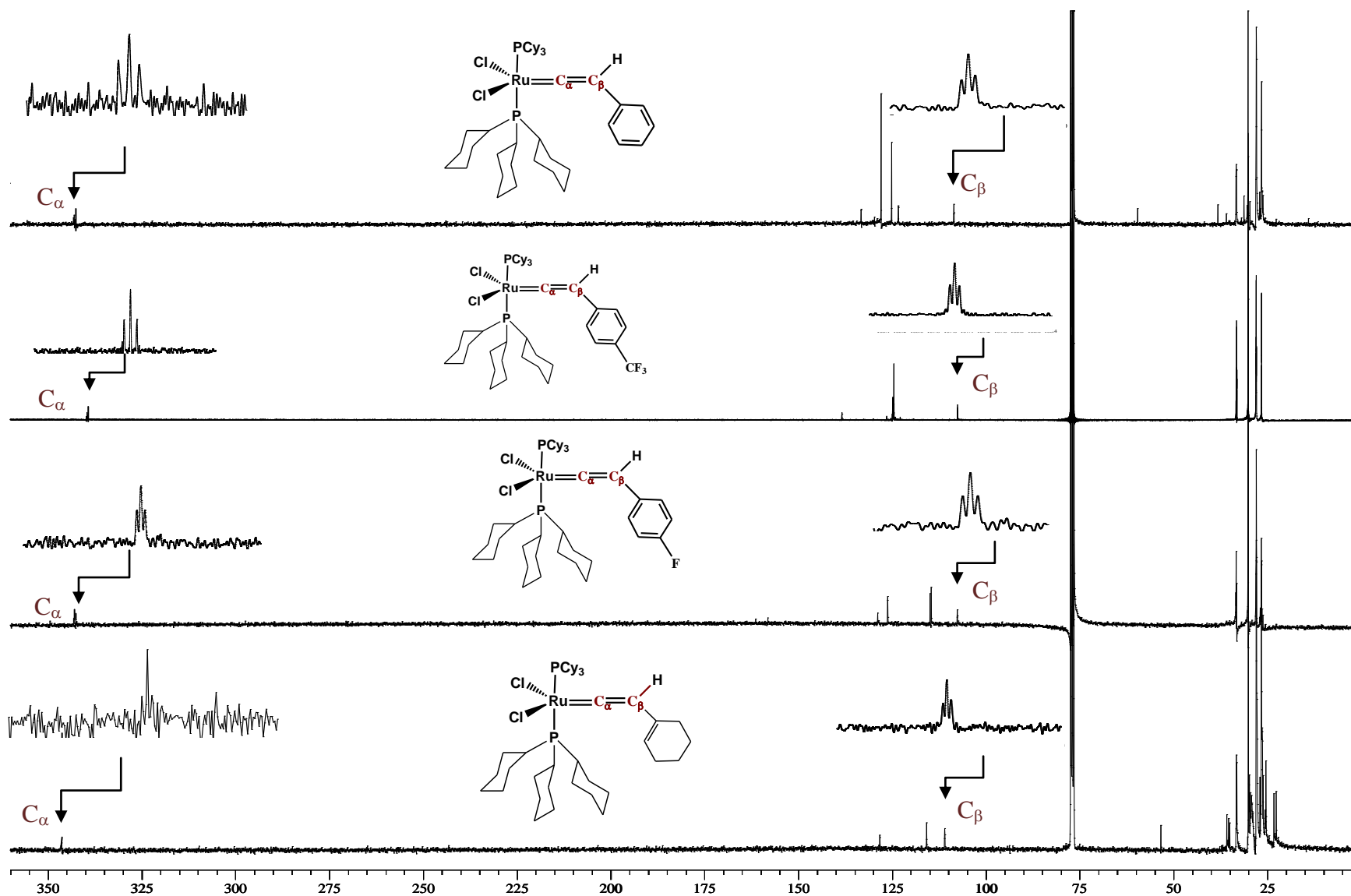


Figura 6. Espectros de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores IIc, III, IV y V.

Los espectros de ^{13}C -RMN muestran las señales características del ligando vinilideno para el α -carbono y β -carbono. De la misma forma que para el protón del ligando vinilideno, las señales en forma de triplete de los carbonos α y β se deben al acoplamiento del ^{31}P siendo de $\delta = 343.02$ y 108.29 ppm en **II**C; $\delta = 339.58$ y 107.54 ppm en **III**; $\delta = 342.41$ y 107.68 ppm en **IV** y $\delta = 346.31$ y 111.01 ppm en **V**, respectivamente. Las señales del carbono $[\text{Ru}=\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta]$ y las constantes de acoplamiento J_{PC} son mostradas en la *Tabla 3*.

Por otro lado, se observa en la *Figura 7* los espectros de RMN para el ^{31}P . La señal del fósforo del ligando PCy_3 coordinado al átomo de rutenio aparece como un singulete en $\delta = 21.33$ ppm en **II**C, $\delta = 20.58$ ppm en **III**, $\delta = 21.36$ ppm en **IV** y $\delta = 19.38$ ppm en **V**.

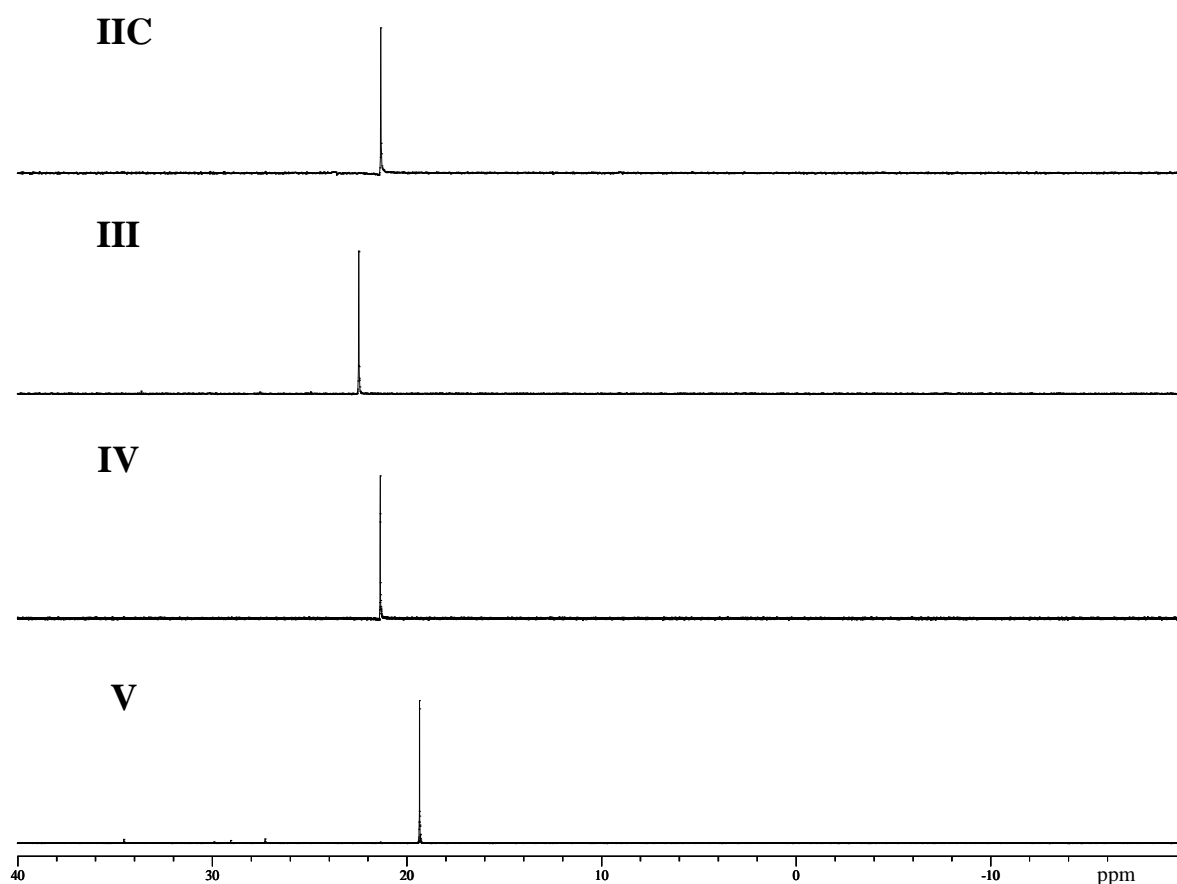


Figura 7. Espectros de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **II**C, **III**, **IV** y **V**.

Los átomos del fluor sustituidos en posición *para* del grupo bencilideno, unido al C_β del vinilideno **III** y **IV**, fueron caracterizados por ^{19}F -RMN, mostrando señales con

desplazamientos en $\delta = -62.23, -61.17\text{ppm}$ en **III**, y $\delta = -119\text{ppm}$ en **IV**, como se observa en la *Figura 8*.

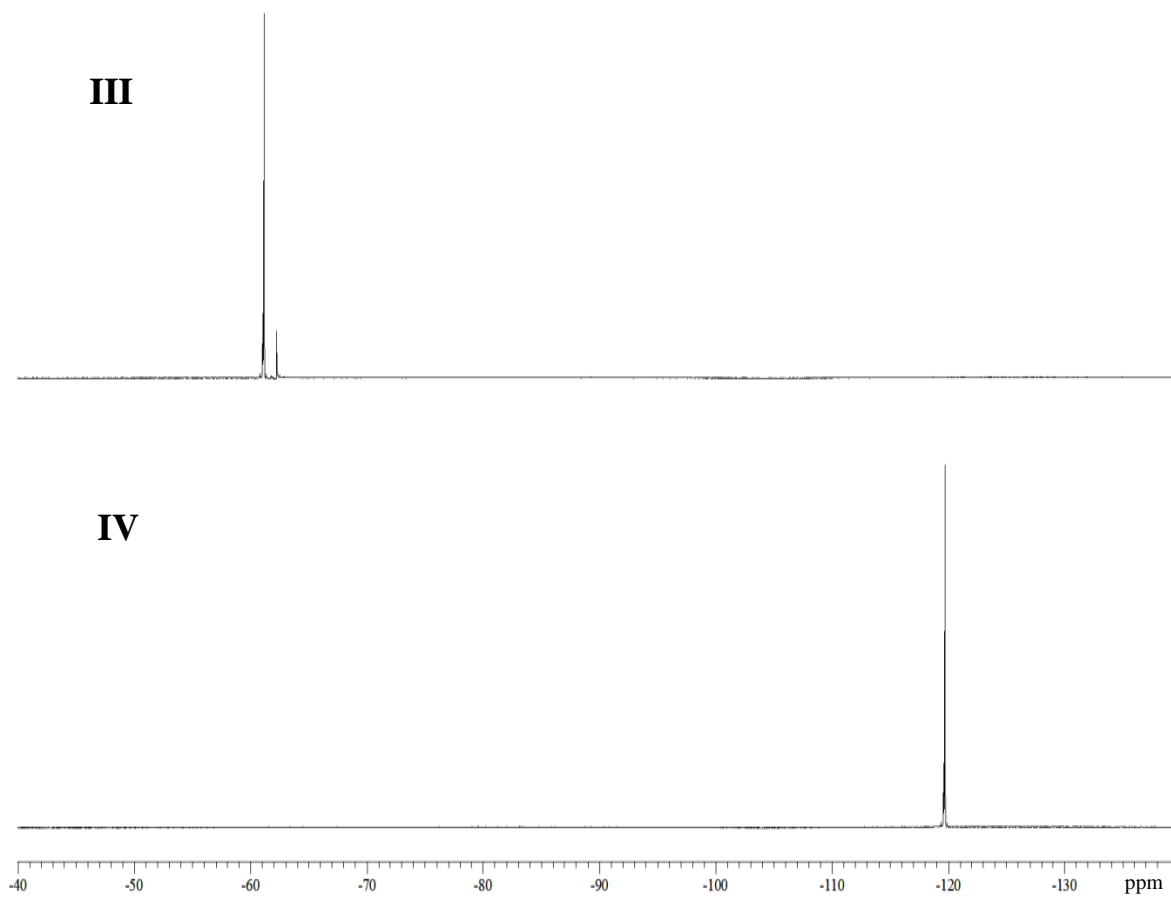


Figura 8. Espectros de ^{19}F -RMN (282MHz, CDCl_3 , ppm) para los catalizadores **III** y **IV**.

III.3 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO **IIC**, **III**, **IV** y **V** POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN MONOCRISTAL

El análisis de cristalografía por difracción de rayos-X en monocristal, permitió tener información detallada acerca de las estructuras de los catalizadores de vinilideno **IIC**, **III** y **IV**, en función a los parámetros de la celda unitaria, longitudes de enlace y ángulos entre átomos. Los monocristales de los catalizadores fueron formados empleando la técnica conocida como *difusión líquido-líquido* [118], en donde se utilizó un sistema binario de disolventes: diclorometano (soluble en el catalizador) (S1) y metanol (insoluble en la solución) (S2); la densidad de S1 fue mayor a S2. La formación del monocristal es explicada a detalle en el **Capítulo II**.

La **Tabla 4**, muestra los datos cristalográficos que definen el sistema cristalino de los catalizadores sintetizados. Los complejos **IIC** y **IV** cristalizan en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, mientras que los complejos **III** y **V** tienen una estructura triclinica P-1. Los parámetros de red mostraron un sistema monoclinico, $a \neq b \neq c$ y ángulos $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ para **IIC** y **IV** y un sistema triclinico, $a \neq b \neq c$ y los ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ para **III** y **V**.

Tabla 4. Datos cristalográficos de los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**

	IIC	III	IV	V
Formula	$C_{44}H_{72}Cl_2P_2Ru$	$C_{45}H_{71}Cl_2F_3P_2Ru$	$C_{44}H_{71}Cl_2FP_2Ru$	$C_{44}H_{76}Cl_2P_2Ru$
Peso molecular	834.97	902.93	852.96	839.38
Sistema cristalino	Monoclinico	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P2_1/n$	P-1	$P2_1/n$	P-1
Parámetros de red	a=14.8071(14) Å b=16.8899(16) Å c=19.9383(19) Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=109.2210(2)^\circ$ $\gamma=90^\circ$	a=13.2742(11) Å b=13.9647(11) Å c=15.1944(12) Å $\alpha=63.6920(10)^\circ$ $\beta=71.3130(10)^\circ$ $\gamma=64.8010(10)^\circ$	a=14.6900(11) Å b=16.9582(12) Å c=20.0406(14) Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=109.1360(10)^\circ$ $\gamma=90^\circ$	a=13.1594(10) Å b=14.1514(11) Å c=14.5201(11) Å $\alpha=76.9220(10)^\circ$ $\beta=70.2080(10)^\circ$ $\gamma=67.7810(10)^\circ$
^a V(Å ³)	4708.4(8)	2254.3(3)	4716.6(6)	2340.3(3)
^b Z	4	2	4	2
^c λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71
^d ρ_c (Mg/m ³)	1.298	1.330	1.321	1.311
^e μ (Mo K α) mm ⁻¹	0.657	0.580	0.660	0.661
Tamaño del cristal, mm	0.19 x0.13x0.05	0.38x0.16x0.10	0.30x0.23x0.16	0.40x0.40x0.06
Color	Naranja	Rojo	Morado	Negro
Forma	Prisma	Prisma	Prisma	Prisma
^f R	0.0496	0.0511	0.0740	0.0566
^g R _w	0.0948	0.0850	0.0849	0.1014

^aVolumen (V); ^bNúmero de coordinación; ^cLongitud de onda (λ); ^dDensidad calculada (ρ_c); ^eCoefficiente de absorción (μ (Mo K α)); ^fR = $\sum IIF_0I - IF_0I / \sum IF_0I$. ^gR_w = $[\sum w(IF_0I - IF_cI)^2 / w \sum IF_0I^2]^{1/2}$, w = $1/[\sigma^2(F_0)]$.

Los diagramas ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program) se utilizaron para analizar la estructura de los catalizadores. El acrónimo ORTEP se utiliza con frecuencia como abreviatura para indicar que los átomos en forma de elipsoides representan el grado de movimiento térmico. Las **Figuras 9, 10, 11 y 12**; muestran los diagramas ORTEP de las estructuras moleculares de los catalizadores de vinilideno **II C, III, IV y V** respectivamente.

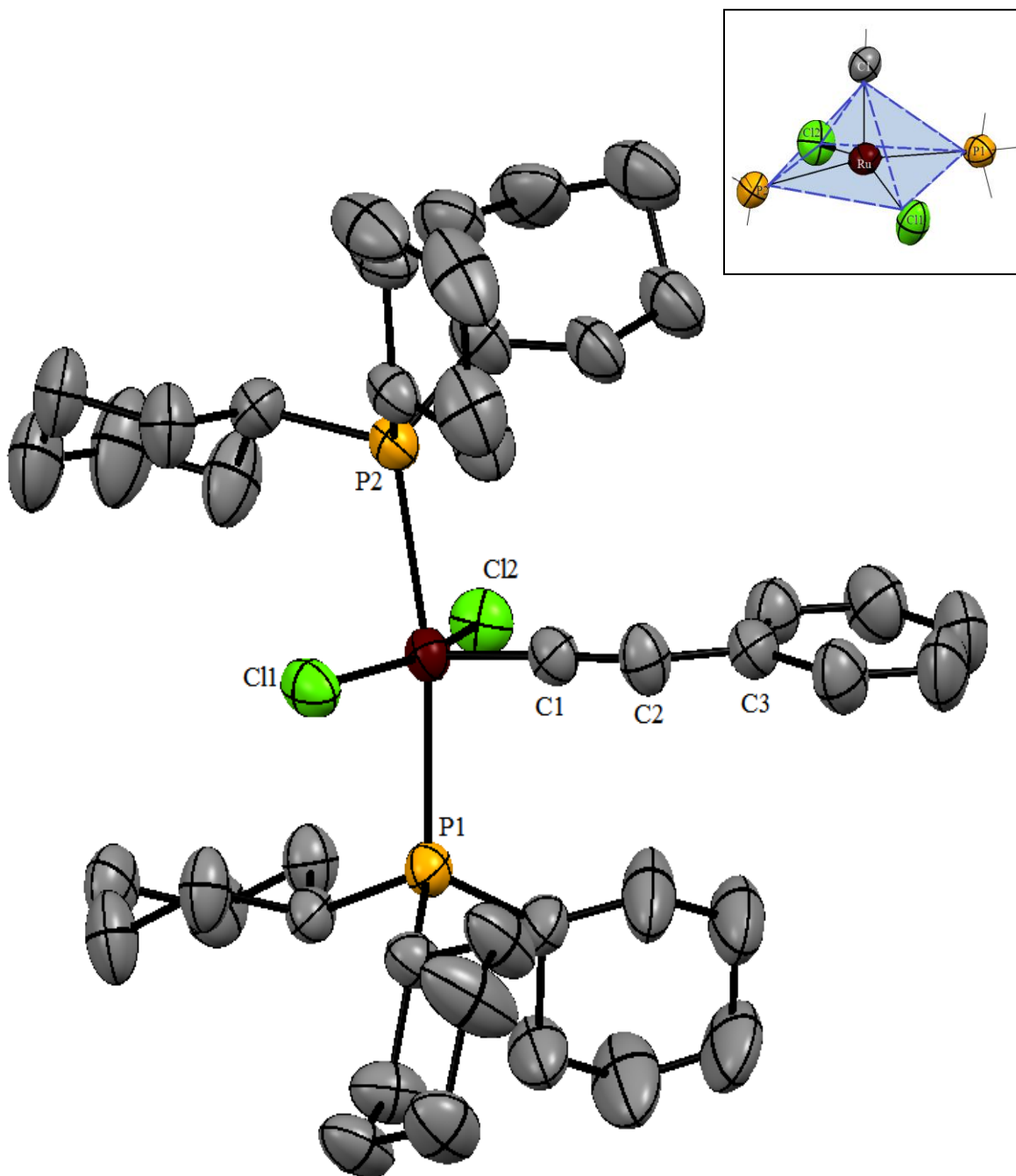


Figura 9. Diagrama ORTEP del RuCl₂{=C=C(H)Ph}(PCy₃)₂ (**II C**)

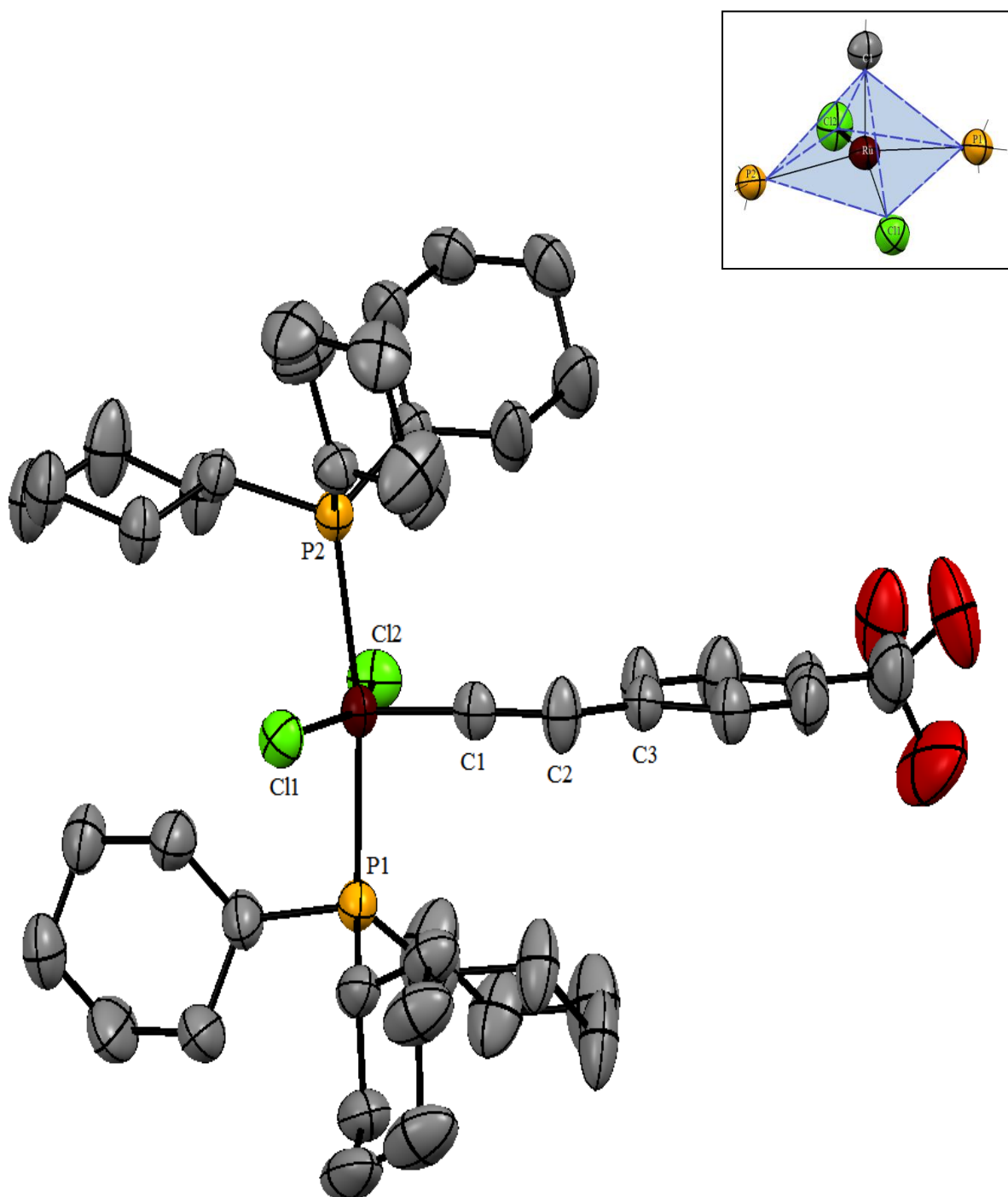


Figura 10. Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph-}p\text{-CF}_3\}(\text{PCy}_3)_2$ (**III**)

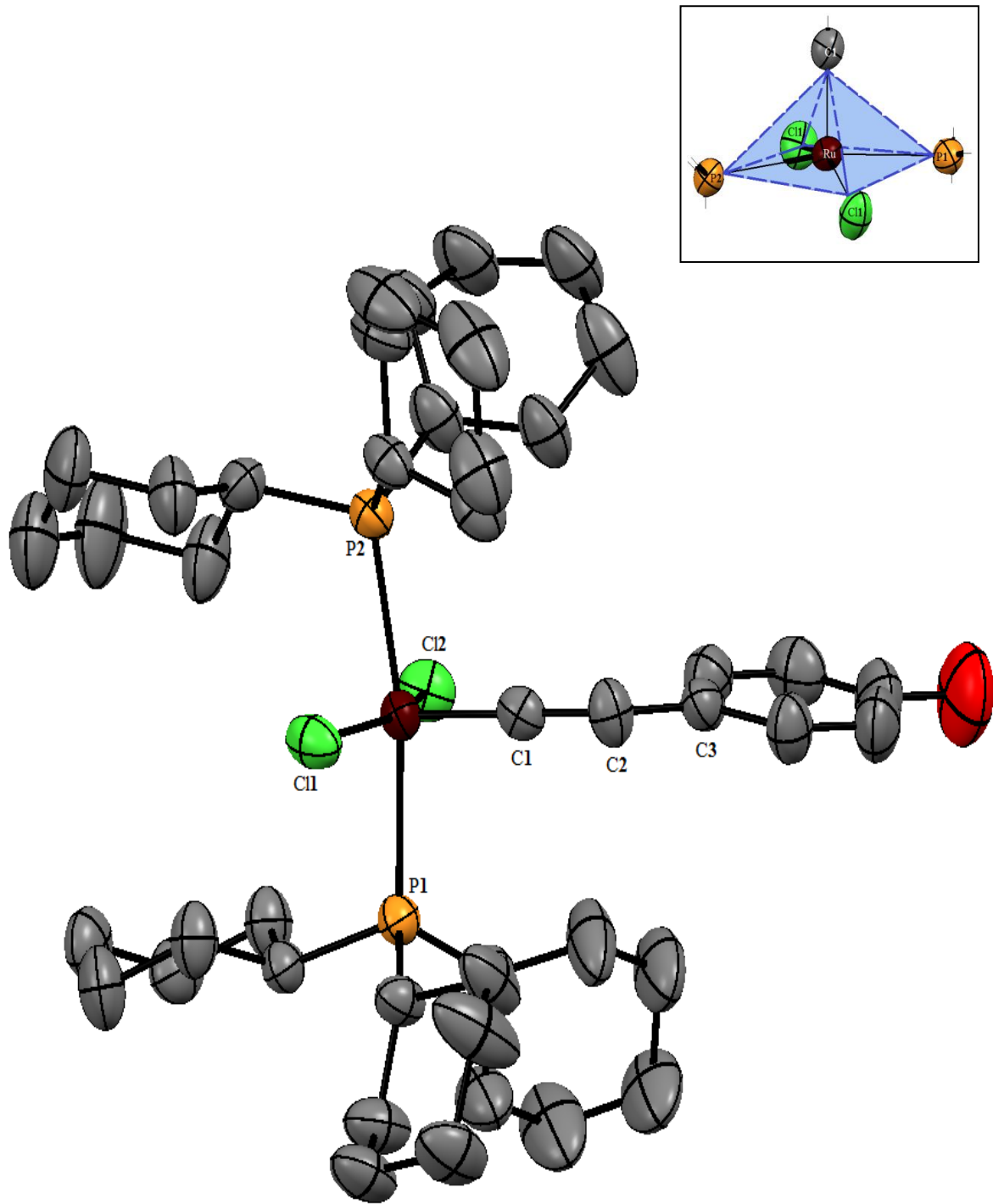


Figura 11. Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph-}p\text{-F}\}(\text{PCy}_3)_2$ (IV)

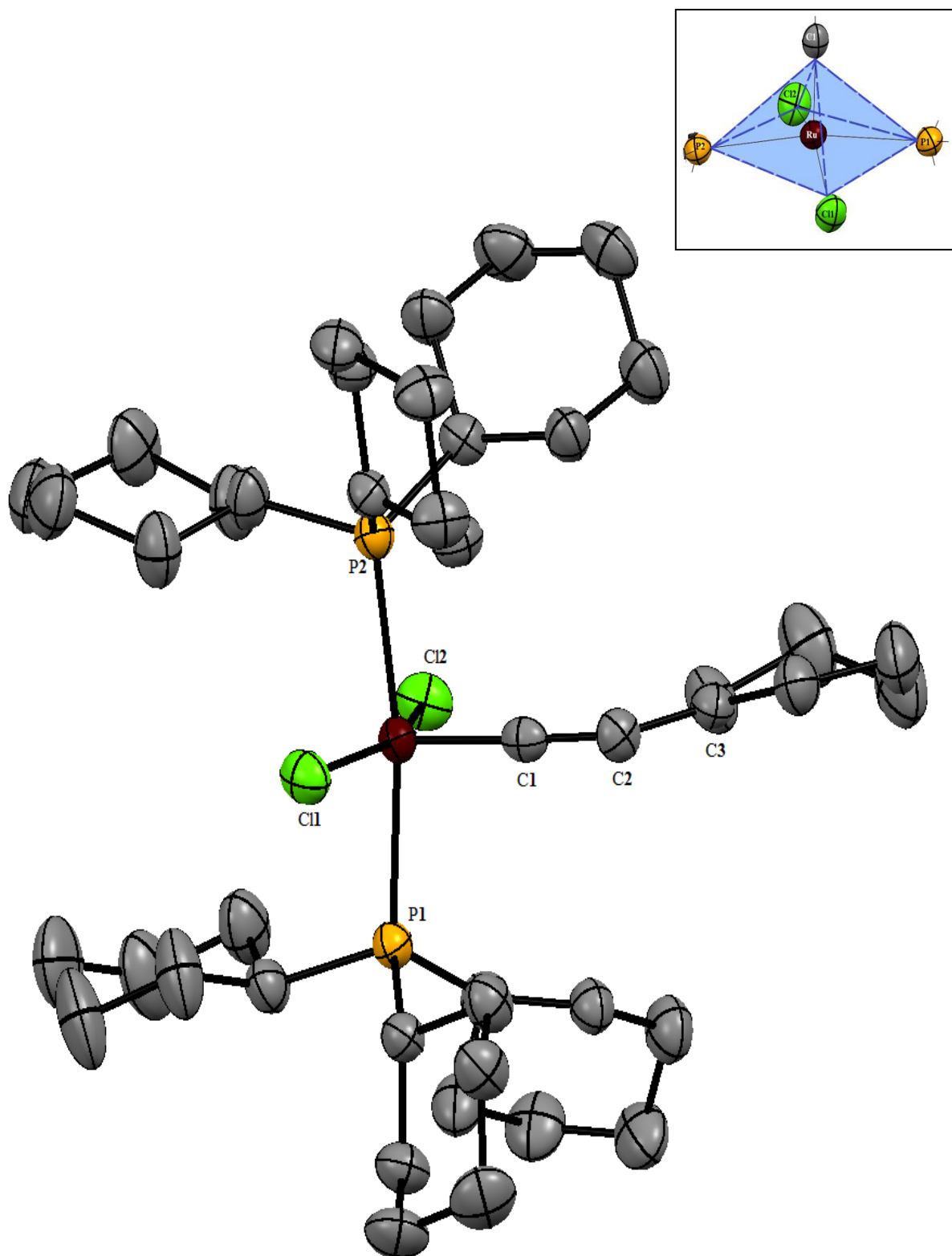


Figura 12. Diagrama ORTEP del $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)(C}_6\text{H}_9)\}(\text{PCy}_3)_2$ (**V**).

El análisis estructural de rayos-X de los catalizadores **II**C, **III**, **IV** y **V** (*Figuras 9-12*), mostró que las moléculas presentan una estructura piramidal cuadrada distorsionada. La *Figura 13*, representa el modelo de una molécula penta-coordinada con geometría piramidal de base cuadrada distorsionada. Se observa que las dos fosfinas (P1 y P2) y los dos átomos de cloro (Cl1 y Cl2) forman la base cuadrada de la pirámide, encontrándose en posición de ápice el ligando vinilideno C_α (C1).

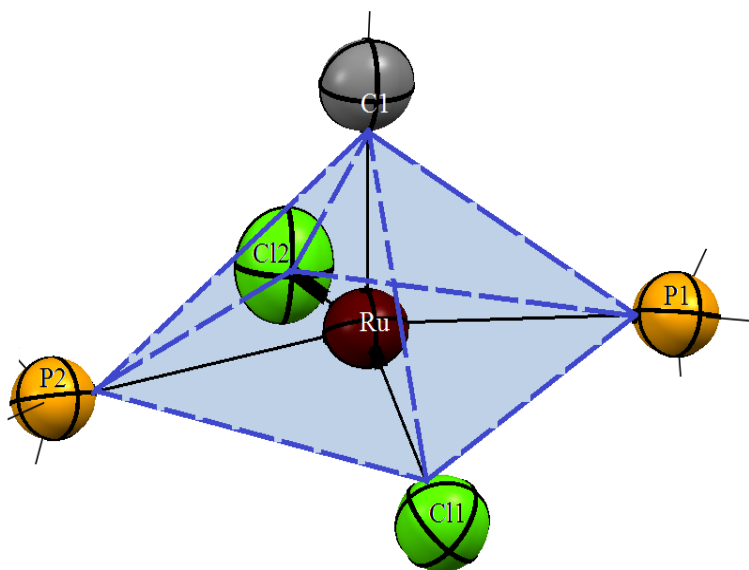


Figura 13. Representación de la estructura piramidal cuadrada distorsionada presente en los catalizadores **II**C, **III**, **IV** y **V** penta-coordinados.

Los ángulos seleccionados para determinar la geometría de los catalizadores son mostrados en la *Tabla 5*. En las *Figuras 9-12* se observan que las moléculas tienen una desviación hacia la linealidad del ángulo Cl1-Ru-Cl2 debido a la repulsión electrónica que existe entre los átomos cloro (Cl1 y Cl2), con un ángulo de 157.72(3)° para **II**C, 156.88(3)° para **III**, 157.85(4)° para **IV** y 157.40(3)° para **V** ocasionando una distorsión en la molécula. La repulsión estérica entre los anillos del grupo ciclohexil del PCy₃ y el grupo vinilideno (=C_α=C_β-R) también causa la distorsión en la molécula piramidal cuadrada presentando un ángulo P1-Ru-P2 de 170.13(3)° en **II**C, 170.30(3)° en **III**, 169.91(3)° en **IV** y 170.99(3)° para **V**. Además, se observa que los ángulos Ru-C1-C2 son aproximadamente lineales: 176.7(3)° para **II**C; 177.6(3)° para **III**, 178.1(3)° para **IV** y 176.50(3)° para **V**.

La longitud de enlace también determina la geometría de los catalizadores. La *Tabla 6*, muestra la distancia de enlace entre los átomos Ru-C1 presente en los catalizadores **II**C, **III**, **IV** y **V**. Los catalizadores tienen una semejanza entre la distancia de enlace Ru-C1 siendo de: 1.759(3) Å (**II**C), 1.747(3) Å (**III**), 1.754(4) Å (**IV**) y 1.763(3) Å (**V**). Se ha

reportado que las distancias de enlace de estos complejos de vinilideno, fueron similares a los complejos de vinilideno del tipo $X_2Ru(=C=CHR)L_2$ reportados en la literatura. Por ejemplo, los complejos $RuCl_2(=C=C(H)Ph)(PPr^i_3)_2$, $RuCl_2(=C=C(H)Ph)(PPh_3)_2$ y $RuBr_2(=C=C(H)Bu^t)(PPh_3)_2$, presentan distancia de enlace Ru-C1 de 1.750(4) Å, 1.760(2) Å y 1.768(17) Å, respectivamente [50]. Además, estudios basados en la determinación de la estructura molecular de los complejos de rutenio-alkilideno, han mostrado tener una estructura piramidal cuadrada distorsionada, el cual es una estructura similar a los catalizadores de vinilideno reportados en esta investigación. Por ejemplo, el complejo $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4Cl)(PCy_3)_2$ corresponde a una coordinación piramidal cuadrada distorsionada con un ángulo casi lineal Cl1-Ru-Cl2 de 167.61(3)° y una distancia de enlace Ru-C1 de 1.839(3) Å [18].

Tabla 5. Ángulos (°) seleccionados para los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**.

	Ángulos de enlaces (°) ^a			
	IIC	III	IV	V
Cl1-Ru-Cl2	157.72(3)	156.88(3)	157.85(4)	157.40(3)
P1-Ru-P2	170.13(3)	170.30(3)	169.91(3)	170.99(3)
Cl1-Ru-P1	89.46(3)	90.14(3)	89.35(3)	87.60(3)
Cl1-Ru-P2	85.93(3)	88.29(3)	85.71(3)	88.89(3)
Cl2-Ru-P1	88.65(3)	89.54(3)	88.69(3)	90.64(3)
Cl2-Ru-P2	92.31(3)	88.16(3)	92.56(4)	89.42(3)
C1-Ru-Cl1	102.89(9)	102.40(9)	102.44(11)	103.28(10)
C1-Ru-Cl2	99.38(9)	100.69(9)	99.71(11)	99.33(10)
C1-Ru-P1	93.98(9)	93.53(10)	94.04(12)	94.86(10)
C1-Ru-P2	95.55(9)	96.15(10)	95.62(12)	94.02(10)
Ru-C1-C2	176.70(3)	177.6(3)	178.10(3)	176.50(3)
C1-C2-C3	128.10(3)	128.8(3)	129.90(4)	128.80(3)

^aEl Anexo D, muestra todos los ángulos (°) determinados en los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**

Tabla 6. Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**.

	Distancias de enlaces (Å) ^a			
	IIC	III	IV	V
Ru-Cl1	2.339(8)	2.356(8)	2.337(10)	2.3578(9)
Ru-Cl2	2.351(8)	2.339(8)	2.351(10)	2.3526(8)
Ru-P1	2.431(8)	2.414(8)	2.434(10)	2.4223(8)
Ru-P2	2.420(8)	2.439(8)	2.419(10)	2.4165(9)
Ru-C1	1.759(3)	1.747(3)	1.754(4)	1.763(3)
C1-C2	1.313(4)	1.316(4)	1.324(4)	1.325(4)
C2-C3	1.473(4)	1.451(4)	1.462(5)	1.470(4)
C3-C4	1.384(4)	1.384(4)	1.385(5)	1.328(4)

^aEl Anexo D, muestra todas las distancias de enlace (Å) determinadas en los catalizadores **IIC**, **III**, **IV** y **V**

IV

DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO Y HULE NATURAL CON ACEITE DE AGUACATE EMPLEANDO CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO

Recientemente el uso de recursos naturales renovables empleados para la obtención de energía y en la industria química, ha llegado a ser de gran importancia. Los aceites naturales son un ejemplo de materias primas renovables que son empleados para la obtención de productos de alto valor comercial. Aproximadamente, el 14% de la producción de los aceites naturales (103 millones de ton/año) son utilizados como materia inicial en la industria oleoquímica para la obtención de productos químicos [119]. Los aceites naturales más utilizados en la industria oleoquímica son: el aceite de soya, girasol, y palma. Además, el aceite de coco, aguacate y oliva, son importantes materias primas disponibles y baratas para la producción de cosméticos, detergentes, jabones y emulsificantes [120, 121, 123-125]. Por ejemplo, el árbol de aguacate originario de México, se considera una de las plantas que más beneficios ha proporcionado. En la actualidad, el aceite de aguacate es producido en diversos países (México, Chile, España, Sudáfrica, Nueva Zelanda, Australia, Perú, Estados Unidos, entre otros) teniendo un uso masivo en la industria de cosméticos, farmacéutica y alimentos. Los aceites naturales, como el aceite de aguacate, principalmente compuestos de cadenas insaturadas de ácido oleico, son sustratos que puede participar en las reacciones de metátesis, una ruta catalíticamente limpia la cual se considera un ejemplo de la química verde.

Por primera vez en nuestro grupo de trabajo, los aceites naturales son empleados como agentes de transferencia de cadena (ATC) en la degradación vía metátesis del SBR y HN en presencia de catalizadores de rutenio-alquilideno. Además, se ha encontrado que el uso de nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno del tipo $(\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R})\text{L}_2)$, abren nuevas oportunidades en este tipo de reacciones [57].

Esta investigación, estudió la degradación vía metátesis cruzada del copolímero estireno-butadieno (SBR) y hule natural (HN) usando el aceite de aguacate como ATC y como disolvente renovable. Las reacciones se efectuaron en presencia de los nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$, sintetizados en esta investigación. Además, se utilizaron los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno de primera generación $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (VI) y de segunda generación [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)] $(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (VII), con la finalidad de comparar su actividad.

Aceite de aguacate

El aceite de aguacate antes de ser empleado en la degradación vía metátesis del SBR y HN fue caracterizado por las técnicas de ^1H -RMN y GPC.

La **Figura 14**, muestra el espectro de ^1H -RMN del aceite de aguacate. La estructura modelo de la **Figura 14**, muestra un triéster con cadenas de los ácidos: oleico, linoléico y linolénico. $\text{RMN-}^1\text{H}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 5.40-5.32 (m, CH=CH); δ 5.28-5.24 (m, H-C-O-C=O); δ 4.32-4.27, 4.17-4.11 (c, c, $\text{H}_2\text{-C-O-C=O}$); δ 2.77 (t, $=\text{CH}_2=$); δ 2.33-2.28 (t, -O-CO- CH_2); δ 2.02-1.96 (m, $=\text{CH-CH}_2$); 1.30-1.25 (d, CH_2); δ 0.90-0.85 (t, CH_3).

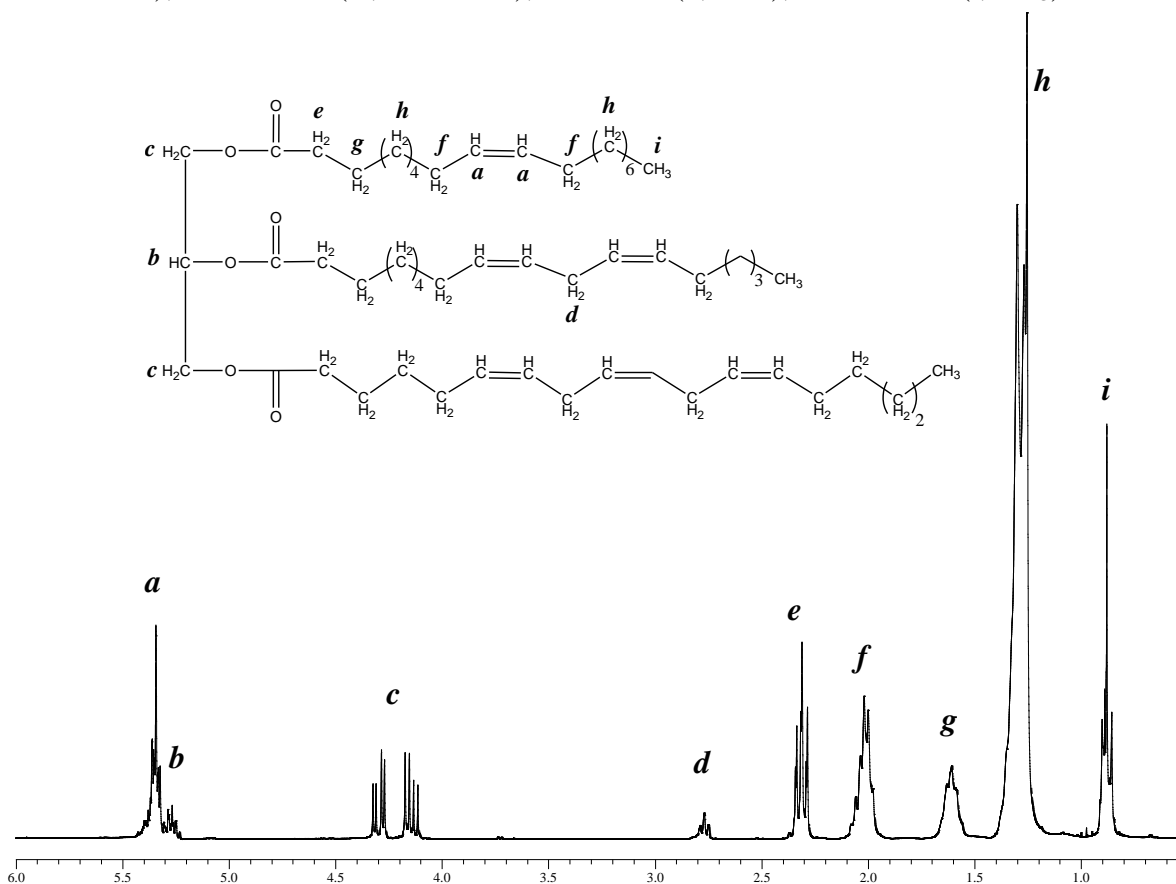


Figura 14. Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ del aceite de aguacate (300MHz, CDCl_3).

El peso molecular promedio en número y la polidispersidad del aceite de aguacate determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) fueron de: $M_n = 1,113$ y $\text{PDI} = 1.2$.

El aceite de aguacate es una mezcla de triésteres de ácidos grasos conocidos como triglicéridos, esta mezcla fue transesterificada por metanólisis para poder determinar su composición a partir de un análisis de GC/MS, (en el **Capítulo II** se explica el procedimiento de transesterificación).

La **Tabla 7**, muestra el porcentaje de los ácidos grasos presentes en el aceite de aguacate. El aceite de aguacate está compuesto principalmente por el triéster de ácido oleico, con tres cadenas de 18 átomos de carbono y una insaturación en cada una de ellas (C₁₈:1), su abundancia es del 80%. Contiene además, triésteres de ácidos insaturados: palmitoleico (C₁₆:1) y linoléico (C₁₈:2), en menor cantidad: 3% y 1.43%, respectivamente. Asimismo, están presentes los triésteres de ácidos grasos saturados (C₁₆:0, C₁₈:0 y C₂₀:0) los cuales no participan en las reacciones de metátesis. La **Figura 15**, muestra el cromatograma de gases que representa la composición del aceite de aguacate.

Tabla 7. Porcentaje de ácidos grasos presente en el aceite de aguacate

No.	Ácidos grasos	Nombre	Composición %
1	C ₁₆ :0	ácido palmítico	15.00
2	C ₁₆ :1 (n=9)	ácido palmitoleico	3.00
3	C ₁₈ :0	ácido esteárico	0.37
4	C₁₈:1 (n=9)	ácido oleico	80.00
5	C ₁₈ :2 (n=9, 12)	ácido linoléico	1.43
6	C ₁₈ :3 (n=9, 12, 15)	ácido linolénico	0.10
7	C ₂₀ :0	ácido araquídico	0.10

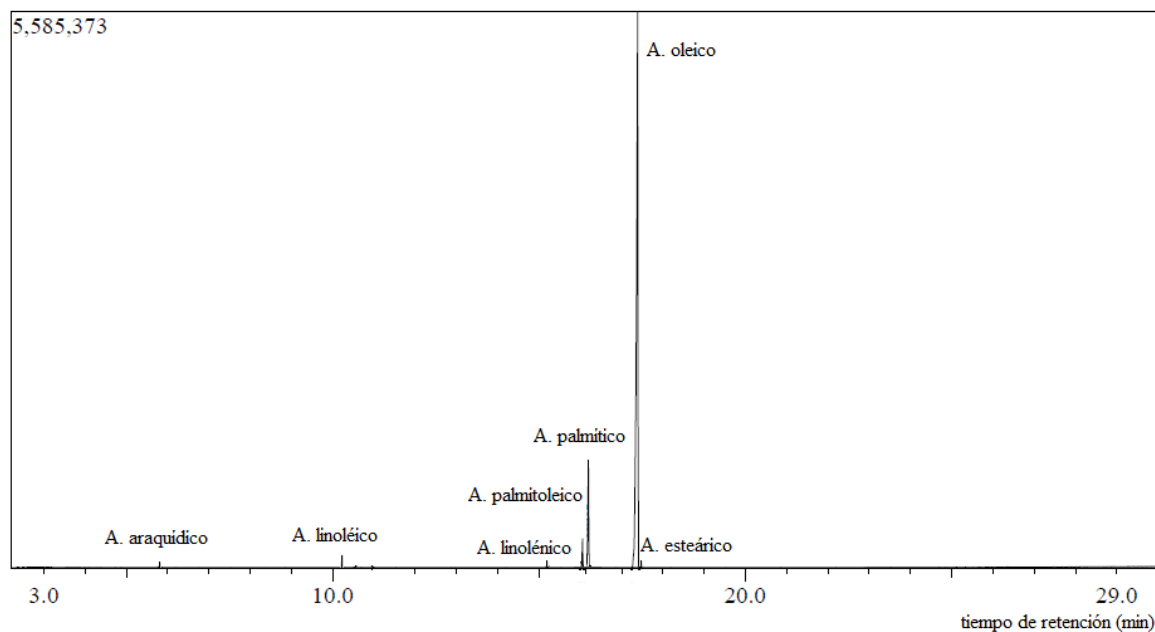
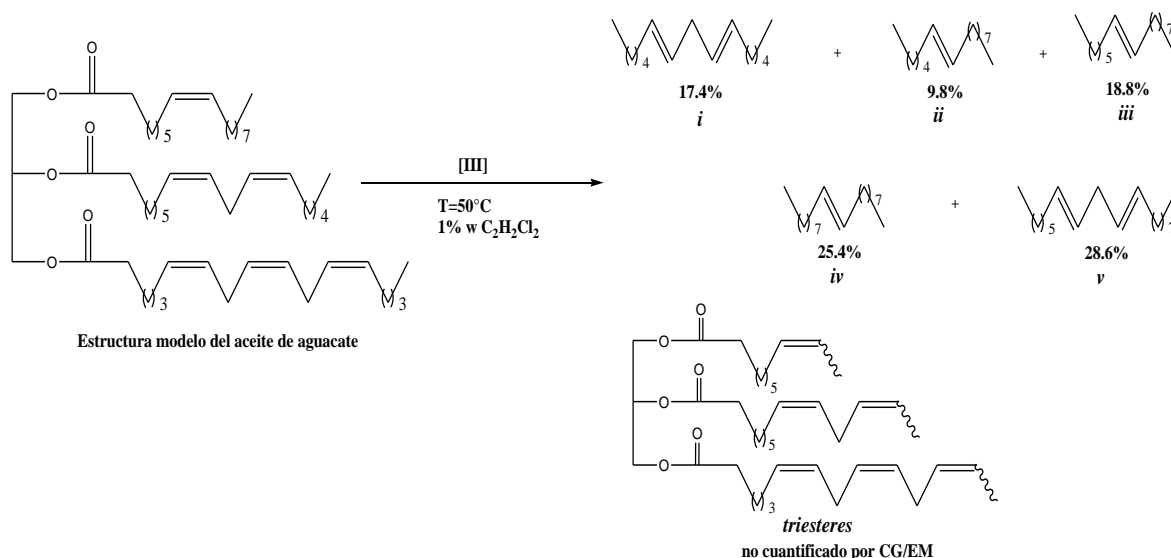


Figura 15. Cromatograma de gases del aceite de aguacate.

Self-metátesis

Se llevó a cabo la reacción de *self-metátesis* del aceite de aguacate como una prueba de control, con la finalidad de conocer la distribución de oligómeros que pueden ser obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del SBR y HN con aceite de aguacate como ATC. La reacción *self-metátesis* del aceite de aguacate se llevó a cabo a una concentración del 1% empleando el catalizador de rutenio-vinilideno **III**. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de $^1\text{H-RMN}$, GPC y GC/MS (EI).

El **Esquema 31**, presenta las estructuras de los productos obtenidos en la reacción *self-metátesis* del aceite de aguacate. Como se mencionó anteriormente, el aceite de aguacate está constituido principalmente por el triéster de ácido oleico en un 80%, seguido de los triésteres de ácidos linoléico y linolénico en menor proporción (1.43 y 0.10 respectivamente); estas estructuras son representadas como una estructura modelo.



Esquema 31. Reacción de la *self-metátesis* del aceite de aguacate.

Los productos que se obtuvieron en la reacción *self-metátesis* con el aceite de aguacate fueron: triésteres y oligómeros de bajo peso molecular (*i-v*). La composición de los productos se determinó por el análisis de CG/CM (EI) con un rango de masas de 45-600 (m/z). Al realizar el análisis de los productos de *self-metátesis* del aceite de aguacate, no fue posible detectar a los triésteres, que posiblemente tenía mayor porcentaje de abundancia en la mezcla, que el resto de los productos. Los únicos productos que lograron ser identificados, fueron los oligómeros *i-v*, por lo que se considera que la distribución de los productos obtenidos es relativa. En la **Tabla 8**, se muestra la composición de los principales oligómeros obtenidos en la *self-metátesis* con aceite de aguacate: 6,9-pentadecadieno, *i*

(17.4%); 6-pentadeceno, **ii** (9.8%); 7-hexadeceno, **iii** (18.8%); 9-octadeceno, **iv** (25.4%) y 7,10-nonadecadieno, **v** (28.6%), siendo este último el más abundante.

Tabla 8. Composición de los oligómeros de *self-metátesis* del aceite de aguacate.

No.	m/z^a	Tiempo ^b (min.)	Composición %	Nombre	Formula ^c
i	208	12.94	17.4	6,9-pentadecadieno	C ₁₅ H ₂₈
ii	210	13.05	9.8	6-pentadeceno	C ₁₅ H ₃₀
iii	224	13.75	18.8	7-hexadeceno	C ₁₆ H ₃₂
iv	252	15.24	25.4	9-octadeceno	C ₁₈ H ₃₆
v	264	17.60	28.6	7,10-nonadecadieno	C ₁₉ H ₃₆

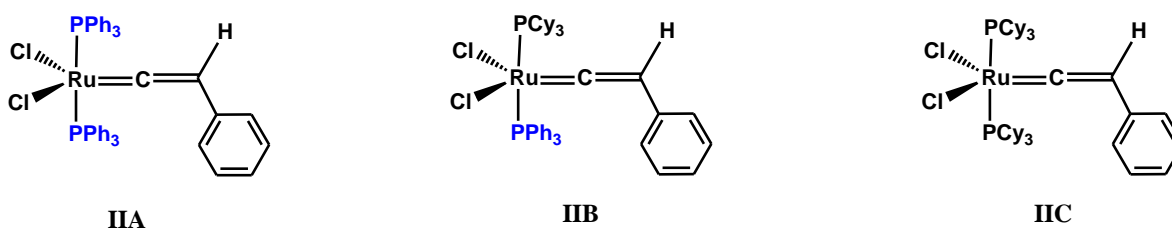
^a Relación masa/carga. ^b Tiempo de retención (minutos). ^c Fórmula mínima.

El oligómero **i**, fue formado por la *self-metátesis* del triéster del ácido linoléico, mientras que los oligómeros **iii** y **iv**, se formaron a partir de la *self-metátesis* del triéster del ácido oleico. Los oligómeros **ii** y **v** fueron formados por la reacción de metátesis cruzada entre el triéster del ácido oleico y el triéster del ácido linoléico.

Por otro lado, los productos obtenidos de la *self-metátesis* del aceite de aguacate, fueron confirmados por ¹H-RMN. Las señales de los productos de *self-metátesis* mostraron ser las mismas comparado al espectro de ¹H-RMN del aceite de aguacate inicial, con variaciones de intensidad, a excepción de una señal que corresponde al grupo metileno =CH₂= ($\delta = 2.77$ ppm) que desaparece debido a la formación de moléculas de bajo peso molecular, y apareciendo una nueva señal en $\delta = 5.66$ ppm que corresponde a la formación de nuevos dobles enlaces -CH=CH-. El peso molecular de los productos obtenidos en esta reacción fueron determinados por GPC, mostrando que el peso molecular promedio en número es de $M_n = 873.7$ (PDI = 2.1), menor al del aceite de aguacate ($M_n = 1113$ y PDI = 1.2).

IV.1 DEGRADACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

Los catalizadores a base de rutenio, coordinados a ligandos de alquifosfinas ricas en electrones, permite un aumento en la actividad catalítica hacia las reacciones de metátesis. Los primeros catalizadores sintetizados en esta investigación fueron **IIA**, **IIB** y **IIC**, los cuales son presentados en el *Esquema 32*. Estos catalizadores de vinilideno a base de rutenio, están coordinados a ligandos de fosfinas terciarias (PPh_3 y PCy_3) y su actividad depende en gran medida a estos ligandos. En el capítulo anterior, se discutió la modificación del complejo **IIA** reemplazando el ligando PPh_3 por el ligando PCy_3 .



Esquema 32. Catalizadores de rutenio-vinilideno con ligandos de fosfinas terciarias (PPh_3 y PCy_3), **IIA**, **IIB** y **IIC**.

Uno de los objetivos de esta investigación fue el estudio de la actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno coordinados a ligandos de PPh_3 y PCy_3 (**IIA**, **IIB** y **IIC**), en función a la degradación vía metátesis del copolímero estireno-butadieno (30% wt estireno) (SBR).

El SBR inicial tiene un 30% en peso de estireno, con peso molecular de $M_n=1.61 \cdot 10^5$ y polidispersidad $\text{PDI}=1.04$ (determinado por GPC). La *Tabla 9*, resume los resultados de la degradación vía metátesis del SBR empleando como agente de transferencia de cadena el aceite de aguacate (ATC), en presencia de los catalizadores de rutenio-vinilideno **IIA**, **IIB** y **IIC**. Las reacciones de degradación del SBR, se efectuaron con una relación molar $\text{SBR}:\text{ATC}=3:1$ y una relación molar $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}]=250$, a una temperatura de 80°C (reacciones 1-6) y 50°C (reacciones 7 y 8).

Los pesos moleculares de los productos fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC). En la *Tabla 9*, se observa que de la degradación del SBR utilizando los catalizadores **IIA**, **IIB** y **IIC**, se obtienen como productos oligómeros de butadieno con una distribución de peso molecular cercana a 2 (reacciones 1-8) y con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$. Los rendimientos de los productos aislados, fueron bajos empleando el catalizador con ligandos fosfinas PPh_3 , 30-36% (**IIA**, reacciones 1 y 2);

en tanto que empleando los catalizadores con ligandos PCy₃ se obtuvieron altos rendimientos del 70-73% para **IIB** (reacciones 3 y 4) y del 82-84% para **IIC** (reacciones 5 y 6).

Tabla 9. Degradación vía metátesis cruzada del copolímero estireno-butadieno con aceite de aguacate {[SBR]:[ATC]=3:1}, utilizando catalizadores de Ru-vinilideno **IIA**, **IIB** y **IIC**. [C=C]/[Ru]=250.

No	Cat.	Tiempo h	Temp °C	Rend %	M_n^a (GPC)	PDI ^a (GPC)
Copolímero estireno-butadieno					1.6*10⁵	1.04
1	IIA	24	80	30	8,454	2.1
2	IIA	48	80	36	2,344	2.1
3	IIB	24	80	70	4,785	2.1
4	IIB	48	80	73	2,780	2.2
5	IIC	24	80	82	2,592	2.2
					19,762 ^b	1.63
6	IIC	48	80	84	2,558	2.1
					19,089 ^b	1.40
7	IIC	24	50	70	2,758	2.1
					26,089 ^b	1.40
8	IIC	48	50	75	2,576	2.0
					25,976 ^b	1.3

^a El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI), fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso. ^b M_n de los microbloques de poliestireno aislados que no participaron en la reacción de degradación del SBR.

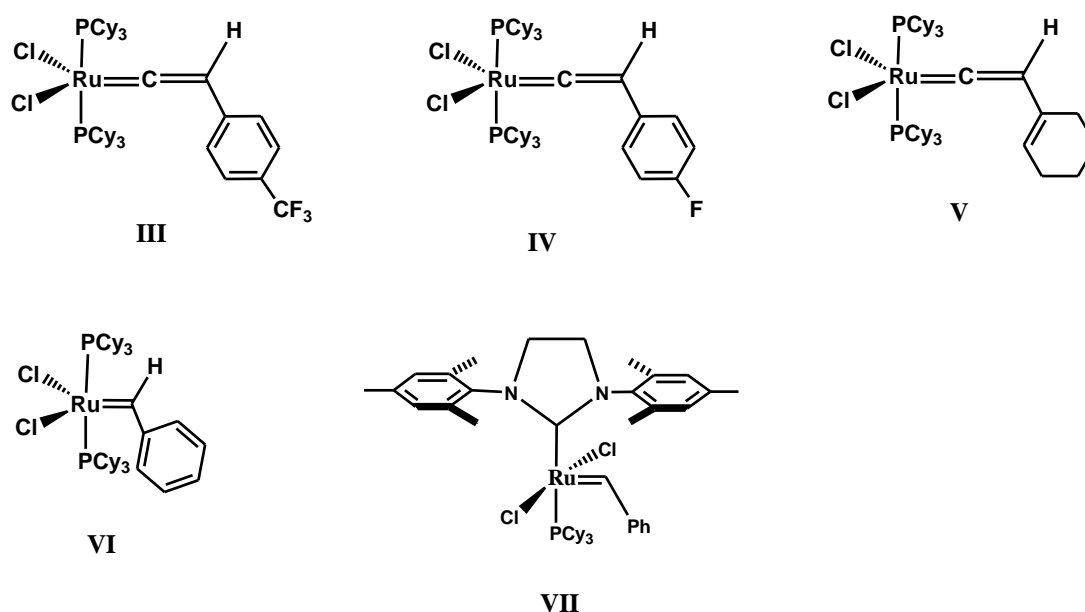
Los catalizadores con ligandos fosfinas PCy₃ (**IIB** y **IIC**) exhibieron alta actividad comparados con el catalizador con ligando fosfina PPh₃ (**IIA**). Esto se explica debido al aumento de la basicidad de las fosfinas, que es uno de los factores por el cual la actividad catalítica de los complejos de carbeno a base de rutenio, aumenta en el siguiente orden **PPh₃** < **PCy₃**. Se ha reportado que los catalizadores de rutenio-carbeno de alquilideno o vinilalquilideno también presentan un aumento de actividad cuando estos se coordinan a ligandos de trialquilfosfina [7, 21, 126]. Por ejemplo, una tendencia similar con respecto al efecto de ligandos de fosfinas terciarias en complejos de rutenio-carbeno han sido probados en las polimerizaciones vía ROMP de derivados de norbornilenos en presencia de los complejos de rutenio-vinilideno RuCl₂[=C=CH(*t*-Bu)](PR₃)₂ (R=Ph, *i*-Pr y Cy) [48] y complejos de rutenio-alquilideno (PR₃)₂Cl₂Ru =CH-CH=CPh₂ (R=Ph, *i*-Pr y Cy) [16, 17].

Por otro lado, al degradar el SBR en presencia del catalizador de vinilideno coordinado a ligandos de PCy₃ (**IIC**), se lograron aislar los microbloques de poliestireno no participantes

durante la degradación del SBR, teniendo pesos moleculares de $M_n=19,089$ y $19,762$, reacciones 5 y 6 respectivamente. El catalizador **II C**, mostró tener alta actividad a temperaturas $<80^\circ\text{C}$. La **Tabla 8**, muestra que al degradar el SBR a una temperatura de 50°C , se tienen productos de oligómeros de butadieno con rendimientos del 70-75%, presentando pesos moleculares del orden de 10^3 (reacciones 7 y 8).

El estudio de actividad catalítica en función a la degradación vía metátesis del SBR, empleando los catalizadores **II A**, **II B** y **II C**, mostró que el catalizador vinilideno con ligandos PCy_3 (**II C**) fue más activo comparado con el catalizador con ligandos PPh_3 (**II A**).

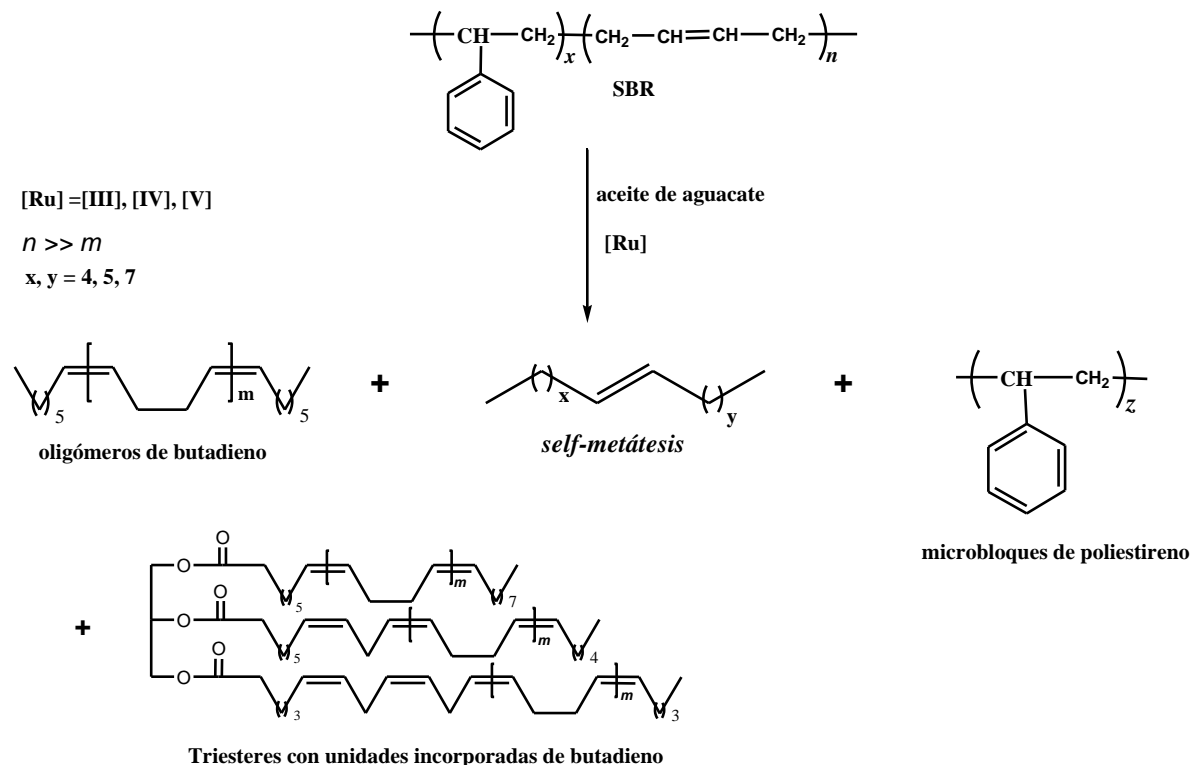
A partir de este estudio, se sintetizaron los nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno coordinándose a ligandos PCy_3 (descritos en la **Sección III.2**). Los catalizadores sintetizados fueron $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-R})$, $\{\text{R}=\text{-CF}_3$ (**III**), -F (**IV**) $\}$ y el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (**V**); mostrados en el **Esquema 33** y fueron empleados en la degradación vía metátesis del SBR y el hule natural. Además, se utilizaron los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno de primera generación $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**VI**) y de segunda generación 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) $\text{PCy}_3\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**VII**) con la finalidad de comparar su actividad catalítica.



Esquema 33. Catalizadores de rutenio-vinilideno con ligandos de triciclohexil fosfina (PCy_3) **III**, **IV** y **V** y catalizadores de rutenio alquilideno **VI** y **VII**.

El SBR fue degradado con aceite de aguacate (ATC) en presencia de los catalizadores de rutenio-vinilideno **III**, **IV** y **V** y rutenio-alquilideno **VI** y **VII**. Todas las reacciones de degradación emplearon una relación molar $[\text{SBR}]:[\text{ATC}]=3:1$, asumiendo que cada unidad

de butadieno se une a cada cadena insaturada del triglicerido. La relación molar $[C=C]/[Ru]$ fue de 1000 y se emplearon temperaturas de 50 y 80°C. El **Esquema 34**, representa la degradación vía metátesis del copolímero estireno-butadieno (SBR) utilizando como ATC el aceite de aguacate.



Esquema 34. Degradación vía metátesis del SBR utilizando aceite de aguacate como ATC.

El uso de los catalizadores **III**, **IV** y **V** mostró ser muy eficiente en las reacciones de degradación del SBR con aceite de aguacate, dando como resultado productos de bajo peso molecular, los cuales son reportados en la **Tabla 10** (*reacciones 1-10*).

Las degradaciones del SBR empleando estos catalizadores dieron como resultado la obtención de dos fracciones de productos:

1. productos de oligómeros, los cuales estuvieron formados por: triésteres con unidades incorporadas de butadieno, oligómeros con unidades de butadieno y oligómeros de *self-metátesis* con aceite de aguacate.
2. Microbloques de poliestireno, que no participaron en la reacción de metátesis por no poseer insaturaciones

Tabla 10. Degradación vía metátesis cruzada del SBR (30% estireno) con aceite de aguacate y catalizadores de Ru-vinilideno **III**, **IV** y **V** y Ru-alquilideno **VI** y **VII**.

[C=C]/[Ru]=1000, [SBR]:[ATC]=3:1.

No	Cat.	Tiempo H	Temp °C	Rend ^b %	M_w^c (teórico)	M_n^d (¹ H-RMN)	M_n^e (GPC)	PDI ^e (GPC)
<i>Copolímero estireno-butadieno^a</i>							1.6*10⁵	1.04
1	III	3	80	30	1,275	1,517	1,889	2.3
					-		35,510*	1.3
2	III	8	80	45	1,275	1,320	1,564	2.1
					-		27,352*	1.1
3	III	12	80	70	1,275	1,282	1,349	2.2
					-		20,990*	1.2
4	III	18	80	95	1,275	1,224	1,282	2.2
					-		14,200**	1.1
5	III	24	80	97	1,275	1,202	1,282	2.1
					-		14,141**	1.1
6	III	36	50	92	1,275	1,256	1,424	2.2
					-		15,095**	1.2
7	IV	18	80	94	1,275	1,203	1,297	2.2
					-		14,395**	1.1
8	IV	36	50	92	1,275	1,346	1,366	2.2
					-		15,132**	1.4
9	V	18	80	95	1,275	1,250	1,308	2.1
					-		14,332**	1.2
10	V	36	50	93	1,275	1,291	1,411	2.2
					-		15,456**	1.1
11	VI	13	80	95	1,275	1,221	1,281	2.0
					-		14,486**	1.3
12	VI	24	50	96	1,275	1,263	1,266	2.1
					-		14,567**	1.1
13	VII	6	80	97	1,275	1,249	1,276	2.0
					-		14,256**	1.2
14	VII	12	50	95	1,275	1,165	1,286	2.0
					-		14,300**	1.1

^a Copolímero estireno-butadieno (estireno, 30 wt%). ^b Rendimiento de los productos aislados. ^c M_w teórico basado en la conversión completa del SBR y ATC. ^d M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^e El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso. * M_n de los microbloques de poliestireno unidos a microbloques de butadieno de cadena corta. ** M_n de los microbloques de poliestireno que no participaron en la reacción de degradación del SBR.

Las fracciones de los productos fueron confirmadas a partir del análisis de ^1H -RMN. La **Figura 16** muestra los espectros de ^1H -RMN del SBR inicial (**A**) y los productos aislados en la degradación del SBR con aceite de aguacate (**B**, **C**) (reacción 5). El espectro **B** muestra las señales de los productos de oligómeros. Se observa que las señales de los dobles enlaces $\text{CH}=\text{CH}$ del butadieno están localizadas en la región δ 5.66–5.33 ppm y las señales de los grupos $-\text{CH}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ y $\text{H}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ del triglicérido aparecen en la región δ 5.29-5.24 y δ 4.32-4.27, 4.16-4.10 ppm respectivamente. El espectro **C** pertenece a los microbloques de poliestireno, las señales características de los protones aromáticos del estireno aparecen en la región δ 7.08-6.47 ppm y las señales de los grupos CH_2 y CH de las unidades del poliestireno se encuentran en la región δ 1.86-1.84 ppm y δ 1.43ppm [50].

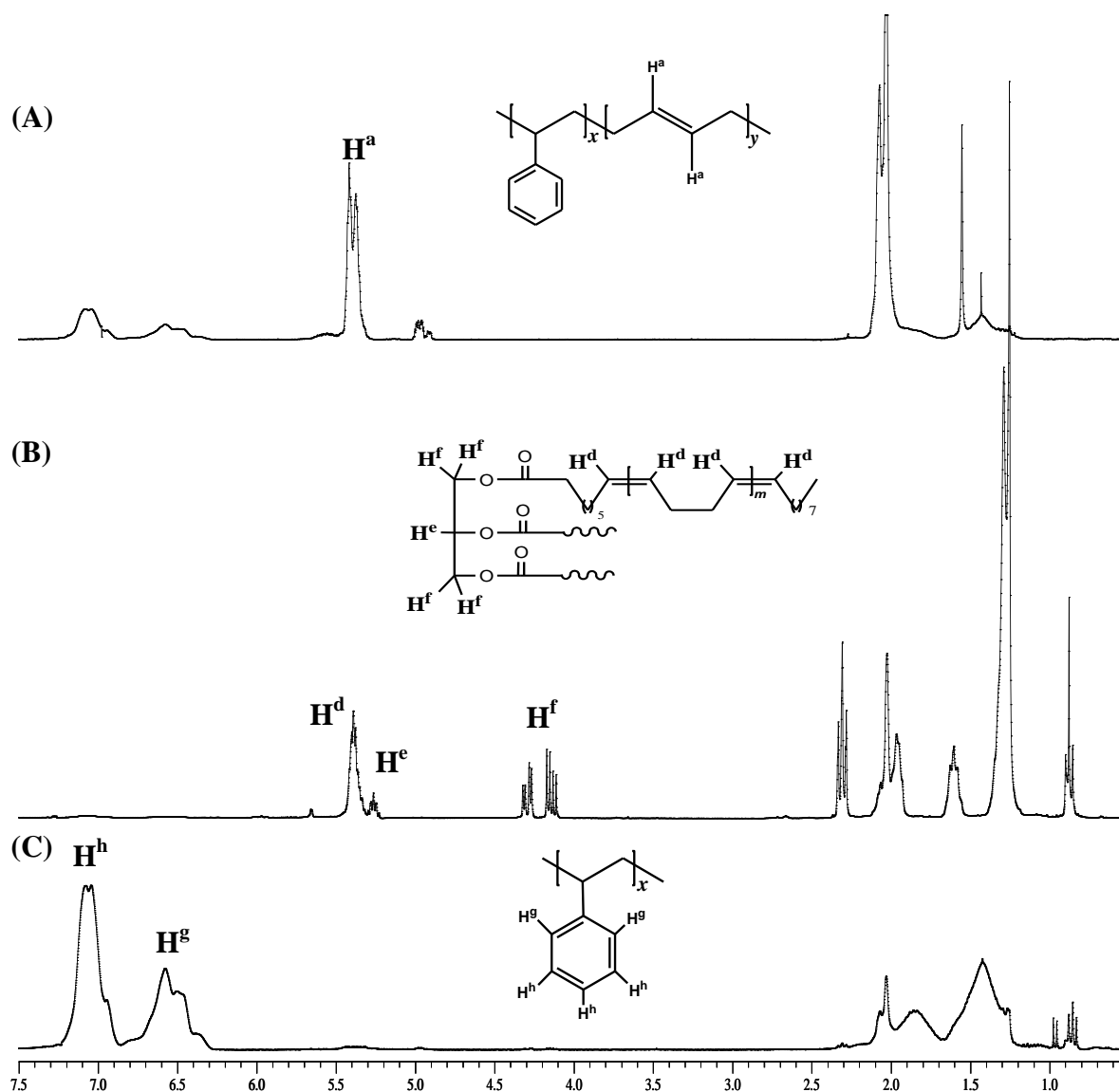


Figura 16. Espectros de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) del (A) SBR inicial, (B) oligómeros y (C) microbloques de poliestireno aislados que no participaron en la reacción de metátesis.

Los pesos moleculares de los productos de oligómeros fueron determinados por análisis de $^1\text{H-RMN}$ y por la técnica de GPC. Los pesos moleculares calculados por $^1\text{H-RMN}$ se determinaron asumiendo que una unidad de triglicérido está unida a la cadena de los oligómeros de butadieno; los pesos moleculares determinados por esta vía, fueron similares aquellos determinados por la técnica de GPC, dando como resultado oligómeros de peso molecular del orden de $M_n \times 10^3$. Además, por GPC fueron determinados los pesos moleculares de los microbloques de poliestireno presentando valores del orden $M_n \times 10^4$ como lo muestra la **Tabla 10**.

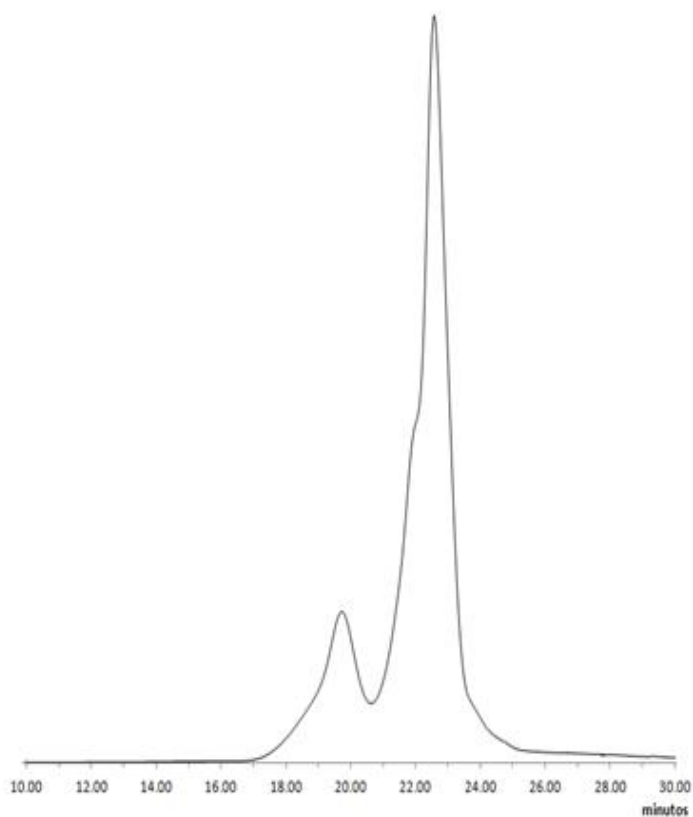
Las reacciones de degradación del SBR con aceite de aguacate, en presencia de los catalizadores de rutenio-vinilideno a diferentes condiciones de reacción, permitieron la obtención de oligómeros con rendimientos del 92 al 97% (**Tabla 10**, *reacciones 4-10*).

Por otro lado, en la **Tabla 10** se observa la tendencia de degradación del SBR en función del tiempo, empleando el catalizador de vinilideno **III** a una temperatura de 80°C (*reacciones 1-5*). Se requirió de un tiempo de 18-24 horas para degradar el SBR con rendimientos mayores al 95% (*reacciones 4 y 5*). Asimismo, empleando los catalizadores de rutenio-vinilideno **IV** y **V** (*reacciones 7 y 9*), se logró obtener oligómeros con rendimientos mayores al 94%. Además, el SBR pudo ser degradado a una temperatura de 50°C , en un tiempo de 36 horas, con los catalizadores **III** (*reacción 6*), **IV** (*reacción 8*) y **V** (*reacción 10*) obteniendo productos con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$ y rendimientos mayores al 92%, lo que implica que estos catalizadores de rutenio-vinilideno, son muy activos a la degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de aguacate.

Se comparó la actividad de los catalizadores de rutenio-vinilideno con los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno (**VI** y **VII**), demostrando que estos últimos degradaron el SBR en tiempos más cortos como lo muestra la **Tabla 10**. Por ejemplo, cuando se empleó el catalizador de rutenio-alquilideno **VI** (primera generación), se lograron obtener oligómeros con pesos moleculares del orden $M_n \times 10^3$ y rendimientos mayores al 95%, en un tiempo de 24 horas, a 50°C y; en un tiempo de 13 horas a 80°C (*reacciones 11 y 12*). Asimismo, cuando se empleó el catalizador **VII** (segunda generación) el tiempo de degradación del SBR fue de 6 horas a 80°C y de 12 horas a 50°C (*reacciones 13 y 14*). Se ha reportado, que la velocidad de iniciación en las polimerizaciones vía ROMP de derivados de norbornilenos es más rápida cuando se emplean los complejos de rutenio-alquilideno (**VI** y **VII**) que empleando los catalizadores de rutenio-vinilideno. Sin embargo, la velocidad de polimerización en presencia de los catalizadores de vinilideno es lo suficientemente rápida para usos prácticos, permitiendo la formación de polímeros con altos pesos moleculares y polidispersidades equivalentes a los catalizadores alquilideno [50]; Además, los complejos de vinilideno tienen la ventaja de poder ser preparados fácilmente a partir de acetilenos terminales, siendo más baratos en comparación con los complejos de rutenio-alquilideno.

La confirmación de la obtención de las dos fracciones, al degradar el SBR (oligómeros y microbloques de poliestireno) se realizó por análisis de GPC. La **Figura 17**, muestra el cromatograma de GPC de los productos obtenidos de la degradación del SBR (*reacción 4*, **Tabla 10**). La **Figura 17** representa una curva bimodal que corresponde a la fracción de oligómeros de butadieno y a los microbloques de poliestireno. Esta curva al ser integrada en forma independiente, dio como resultado un 28% correspondiente a los microbloques de poliestireno con un $M_n = 14,200$ y PDI = 1.1; y un 72% correspondiente a los oligómeros de butadieno con un $M_n = 1282$ y PDI = 2.1. La curva de calibración es mostrada en el **Anexo A**.

Figura 17. Cromatograma de GPC. Curva bimodal que corresponde a la fracción de oligómeros de butadieno ($M_n = 1282$ y PDI = 2.1, 72%) y los microbloques de poliestireno ($M_n = 14,200$ y PDI = 1.1, 28%).



La composición de la fracción de los oligómeros de butadieno fue determinada por un análisis por GC/MS (EI), considerándose un intervalo de masas de 45-600 (m/z). En este análisis, sólo fue posible determinar los productos de oligómeros con pesos moleculares menores a 600 por lo que sólo se cuantificaron los oligómeros con unidades de butadieno y los oligómeros de *self-metátesis*. Así no fue posible detectar a los productos triésteres con unidades incorporadas al butadieno, que posiblemente tenían el mayor porcentaje en abundancia en la mezcla. La cuantificación de la composición de los productos que lograron ser identificados es relativa. La **Tabla 11**, muestra la composición de los oligómeros obtenidos en la reacción de degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de aguacate (*reacción 4*, **Tabla 10**).

Tabla 11. Composición de los productos de oligómero obtenidos de la degradación vía metátesis cruzada del SBR y aceite de aguacate (*reacción 4*). Determinada por GC/MS (EI).

	Oligómeros	m^c	Composición ^d %
A_m^a		1	0.5
		2	0.5
		3	1.0
		<i>Total</i>	2.0
B_m^a		1	3.8
		3	1.3
		<i>Total</i>	5.1
C_m^a		1	38.3
D_m^a		1	2.3
		2	3.0
		<i>Total</i>	5.3
E_m^a		1	2.4
F_m^a		1	1.6
<i>ii</i>			11.3
<i>iii</i>	<i>Self-metátesis^b</i>		10.8
<i>iv</i>			5.8
<i>v</i>			17.4

^a oligómeros con unidades de butadieno obtenidos de la degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de aguacate. ^b Oligómeros obtenidos de la reacción *self-metátesis* del aceite de aguacate (**Tabla 8**). ^c Unidad monomérica de butadieno. ^d Determinado por GC/MS (EI) con un intervalo de masas de 45-600 (m/z).

Los productos principales fueron una serie de oligómeros, siendo el 7,11-octadecadieno (C_m ; $m=1$) con un 38.3%; los productos menos abundantes, formados en la reacción de metátesis cruzada del polibutadieno y el aceite de aguacate, corresponden a las series de oligómeros: A_m con $m=1, 2$ y 3 unidades de butadieno (2%); B_m con $m=1$ y 3 unidades de butadieno (5.1%), D_m con $m=1$ y 2 unidades de butadieno (5.3%); E_m con $m=1$ y 3 unidades de butadieno (2.4%), F_m con $m=1$ unidad de butadieno (1.6%). Además, se identificaron los productos de la *self-metátesis* del aceite de aguacate, los cuales corresponden a las estructuras *ii* (11.3%), *iii* (10.8%), *iv* (5.8%) y *v* (17.4%). La **Figura 18** muestra el espectro de masas del producto C_m ($m=1$) (abundancia 38.3%).

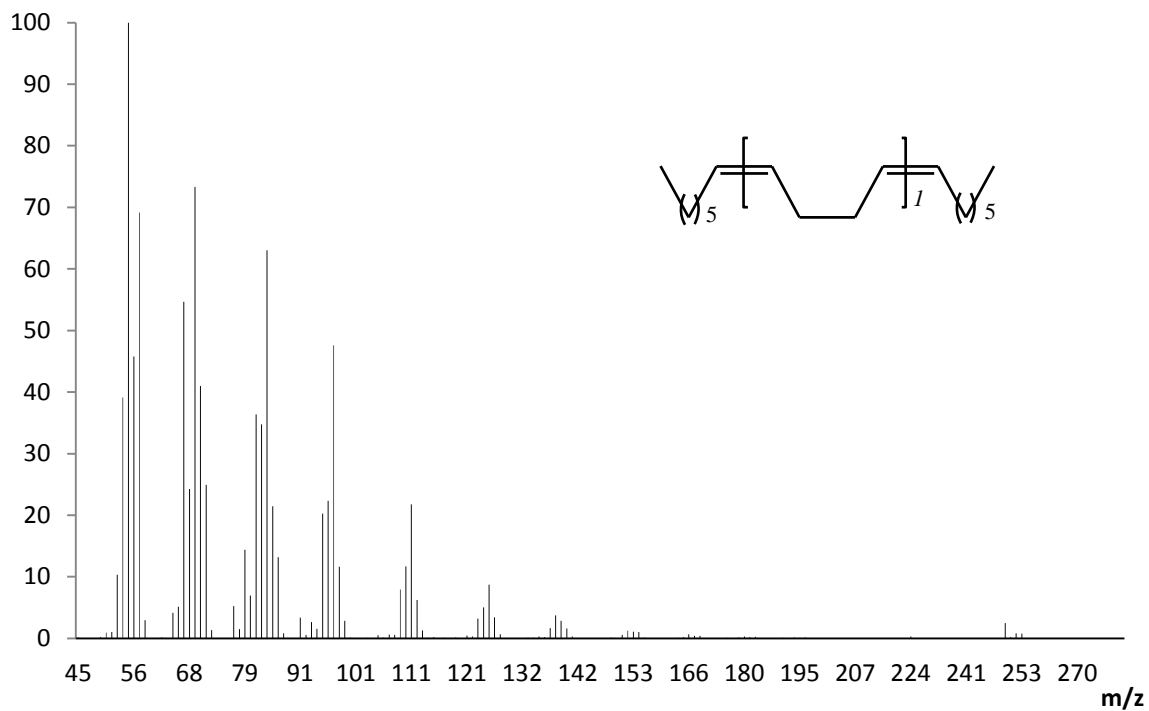
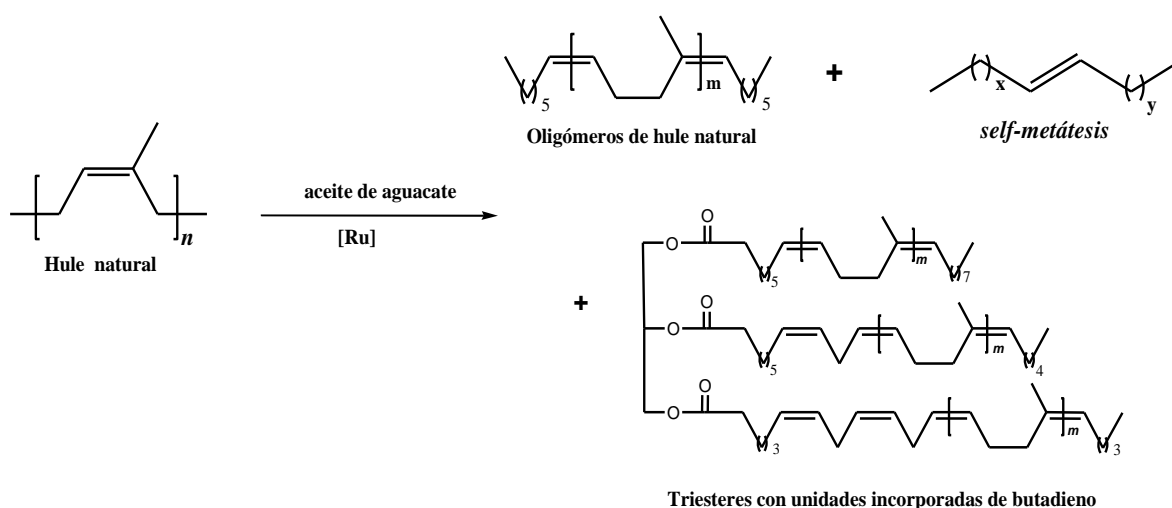


Figura 18. Espectro de masas del producto C_m con una unidad de butadieno, $m=1$ ($m/z = 250$, 38.3%) obtenido durante la degradación del SBR y aceite de aguacate.

IV.2 DEGRADACIÓN DEL HULE NATURAL (HN)

El hule natural fue obtenido de las plantaciones de Guatemala. Tiene un peso molecular inicial de $M_n=1.7*10^6$ y una polidispersidad de $PDI=1.5$.

El hule natural fue degradado vía metátesis cruzada con el aceite de aguacate, empleando los catalizadores de rutenio-vinilideno **III**, **IV** y **V**. La reacción de degradación de HN se presenta en el *Esquema 35*. Todas las reacciones de degradación se utilizó una relación molar $[SBR]:[ATC]=3:1$, asumiendo que cada unidad de isopreno se une a cada cadena insaturada del triglicérido. Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de disolvente, sólo el presente en la disolución de los catalizadores ($[Ru]=0.02$ M en clorobenceno y 1,2-dicloroetano), a una relación molar $[C=C]/[Ru]$ de 250 y temperaturas de 50 y 80°C. El procedimiento de las reacciones de degradación del HN es descrito a detalle en el **Capítulo II**.



Esquema 35. Degradación vía metátesis del HN utilizando el aceite de aguacate como ATC, en presencia de catalizadores de rutenio-vinilideno.

En la *Tabla 12*, se muestran las degradaciones del HN con el aceite de aguacate en presencia de los catalizadores de rutenio vinilideno **III**, **IV** y **V** y rutenio-alquilideno **VI** y **VII**. Los catalizadores **III**, **IV** y **V** demostraron ser activos en la metátesis cruzada del HN con el aceite de aguacate a una temperatura de 80°C. El HN fue degradado tres órdenes de magnitud y los productos obtenidos fueron caracterizados empleando las técnicas de 1H , ^{13}C -RMN y por cromatografía de gases masas (GPC).

Tabla 12. Degradación vía metátesis cruzada del HN con aceite de aguacate (relación molar [C=C]/catalizador **III**, **IV**, **V**, **VI** y **VII**= 250). Relación molar HN:ATC=3:1

No	Cat	Tiempo h	Temp °C	Rend ^c (%)	M_w^d (teórico)	M_n^e (¹ H RMN)	M_n^f (GPC)	PDI ^f (GPC)
Hule natural^a							1.7*10⁶	1.50
1	III	52	50	94	1,275	27,465	19,102	2.1
2	III	36	80	95	1,275	8,681	9,059	2.0
3^b	III	52	50	95	1,275	12,497	13,283	2.2
4^b	III	36	80	94	1,275	5,410	5,522	2.1
5	IV	52	50	96	1,275	20,210	22,095	1.9
6	IV	36	80	95	1,275	9,420	9,300	2.0
7	V	52	50	96	1,275	18,331	20,509	2.2
8	V	36	80	95	1,275	7,402	8,858	2.0
9	VI	36	50	87	1,275	67,370	65,938	1.9
10	VI	36	80	92	1,275	59,427	55,375	1.9
11	VII	24	50	94	1,275	2,912	3,529	2.1
12	VII	18	80	96	1,275	2,540	3,278	2.2

^a HN de Guatemala. ^b Se empleó el catalizador **III** con ácido tricloroacético como cocatalizador a una relación molar **[III]:[reductor]=1:1**. ^c Rendimiento de los productos aislados. ^d M_w teórico basado en la conversión completa del HN y ATC. ^e M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^f El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso

La **Figura 19**, muestra los espectros de ¹H-RMN antes (**A**) y después (**B**) de la degradación del HN con el aceite de aguacate (*reacción 4*, **Tabla 12**). El espectro (**B**) comprueba la degradación del HN mostrando señales de dobles enlaces CH=CH del aceite de aguacate unido a cadenas cortas del isopreno, CH=C; las señales aparecen con desplazamientos en δ 5.69, 5.41-5.33 ppm (*m*, CH=CH) y δ 5.12 (CH=C); además, se aparecen las señales características del aceite de aguacate, correspondientes a los grupos del triglicérido H-CCO₂ y H₂-C-O-C=O en δ 5.28-5.24 y 4.17-4.11 ppm, respectivamente.

Por otro lado, los productos aislados en la degradación del HN empleando los catalizadores de vinilideno **III**, **IV** y **V**, presentaron pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$ cuando la temperatura fue de 80°C (*reacciones 2, 4, 6 y 8*) y del orden de $M_n \times 10^4$ a una temperatura de 50°C (*reacciones 1, 3, 5 y 7*). Los catalizadores de vinilideno empleados en la degradación vía metátesis del HN, presentaron menor actividad a temperaturas menores (50°C), esto puede ser explicado por la baja energía de activación y el impedimento estérico que tiene el grupo metilo presente en el HN, lo cual dificulta la coordinación entre el centro activo del complejo vinilideno y los dobles enlaces C=C del isopreno, requiriendo de mayor energía para poder llevarse a cabo la reacción. En la sección anterior (**IV.2**) se estudió la actividad de estos complejos en función de la degradación de un polialqueno

Por otro lado, se observó un aumento en la actividad catalítica al emplear el complejo vinilideno **III** en presencia del ácido tricloroacético, el cual funge como un reductor en las reacciones de degradación del HN. Se empleó una relación molar $[\text{III}]:[\text{reductor}] = 1:1$, *in situ*. En la **Tabla 12**, se muestran los resultados obtenidos (*reacciones 3 y 4*) y observa una clara disminución en los pesos moleculares de los productos obtenidos, ligeramente menores comparados a las *reacciones 1 y 2* en las que solamente se empleó el catalizador **III**.

En general, la **Tabla 12**, se observa el control que pueda ser ejercido en los pesos moleculares de los productos de degradación vía metátesis cruzada del HN con el aceite de aguacate, empleando la relación molar $[\text{HN}]:[\text{ATC}]=3:1$, y una distribución de pesos moleculares cercana a 2. La **Figura 20**, presenta una curva de distribución para la *reacción 4* teniendo una $\text{PDI}=2.1$.

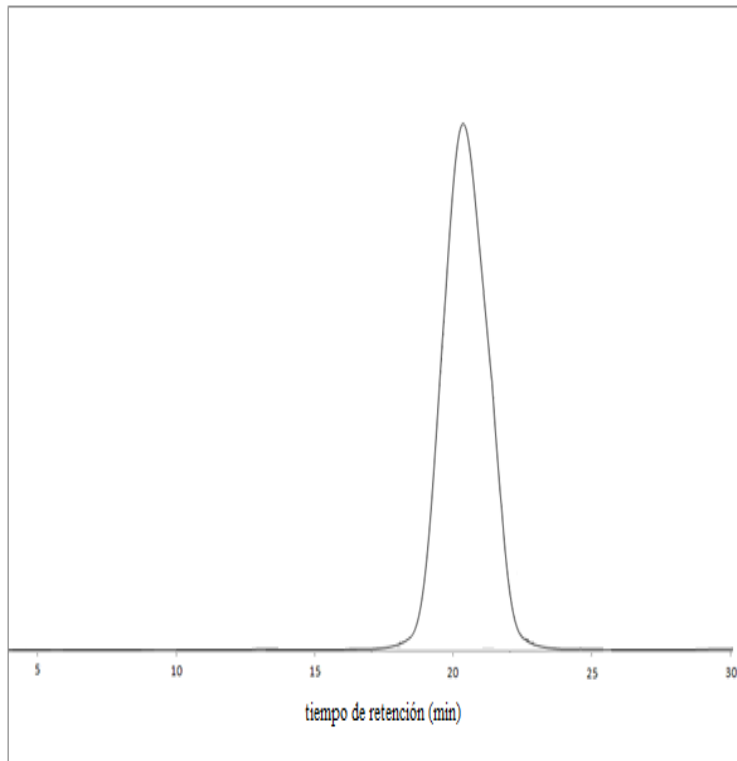


Figura 20. Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis del HN en presencia del aceite de aguacate (relación molar $\text{HN}:\text{ATC}=3:1$).

V

DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO Y HULE NATURAL CON ACEITE DE MANDARINA EMPLEANDO CATALIZADORES DE RUTENIO-VINILIDENO.

Durante los últimos años, los productos naturales han llamado mucho la atención, debido a que estos recursos, son renovables y pueden ser utilizados como fuente de energía, productos químicos y otros materiales importantes [127]. Recursos naturales tales como grasas naturales, aceites y terpenos, contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono por lo que han sido utilizados en las reacciones de metátesis [128-130, 131, 132]. Los terpenos se presentan principalmente como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, acetonas, ácidos carboxílicos y ésteres [127, 133]. Por ejemplo, monoterpenos tal como el *d*-limoneno extraído de la cáscara de los cítricos (30,000 ton/año) [127] y el β -pineno extraído del aceite de trementina (350,000 ton/año) [134], han sido usados como agentes de transferencia de cadena para las polimerizaciones vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas [71, 135]. Recientemente, el β -pineno y el *d*-limoneno, han sido probados en la metátesis cruzada para la degradación del HN [73, 76].

Vale la pena señalar que los productos naturales tales como el HN, terpenos, extractos de plantas de poliprenoles, dolicoles están constituidos por olefinas trisustituidas [5] y por lo que son un desafío para la metátesis, debido a la presencia de un grupo alquil directamente enlazado al doble enlace que puede impedir la coordinación del centro activo del metal [136]. Pocos reportes existen en las reacciones de metátesis del hule natural o *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-PI) [84, 85, 87, 89-91, 137-141]. Esto puede ser explicado por el hecho de que el hule natural es muy sensible a las reacciones secundarias [84] y este polímero con insaturaciones trisustituidas degrada mucho más lentamente que el *cis*-polibutadieno y otros polialquenos con insaturaciones disustituidas [138-140].

Recientemente, se ha encontrado que el uso de catalizadores de vinilideno a base de rutenio, abre nuevas oportunidades en la metátesis de olefinas y su aplicación en la síntesis controlada de productos deseados. Nuestro grupo de trabajo es pionero a nivel mundial en degradar vía metátesis el hule natural e industrial en presencia de los catalizadores de vinilideno a base de rutenio del tipo $\text{RuCl}_2\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}_2$ [45, 57, 77, 114]. Estos catalizadores tiene la ventaja de exhibir buena actividad catalítica en las reacciones vía metátesis, y en gran medida su actividad puede compararse con los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno.

En esta investigación, se estudió la degradación vía metátesis del copolímero estireno-butadieno (SBR) y del hule natural (HN) usando aceite de mandarina y *d*-limoneno (un componente abundante en aceites esenciales) como disolventes renovables y como agentes de transferencia de cadena (ATC's).

V.1 DEGRADACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

El aceite de mandarina (*Citrus reticulata*, familia Rutaceae) fue obtenido de su cáscara [142], y está constituido por una mezcla de terpenos principalmente de monoterpenos, los cuales poseen dobles enlaces en su estructura, y por ende, pueden participar en reacciones vía metátesis. El análisis por GC/MS por impacto electrónico (EI) mostró que el aceite de mandarina está constituido principalmente de monoterpenos tales como: *d*-limoneno (74%), γ -terpineno (10.6%) y α -pineno (4.2%) (*Tabla 13*). El aceite de mandarina fue utilizado como ATC y como disolvente en las reacciones de degradación vía metátesis cruzada con el SBR. La *Figura 21*, muestra el cromatograma de gases que presenta la composición del aceite de mandarina.

Tabla 13. Composición del aceite de mandarina determinada por GC/MS (EI)

No.	COMPUESTO	COMPOSICIÓN %
1	<i>d</i> -limoneno	74.0
2	α -pineno	4.2
3	β -pineno	3.0
4	Citral	1.2
5	γ -terpineno	10.6
6	Mirceno	1.1
7	Canfeno	1.0
8	Citronellol	0.8
9	Terpinoleno	0.9
10	Otros	3.2

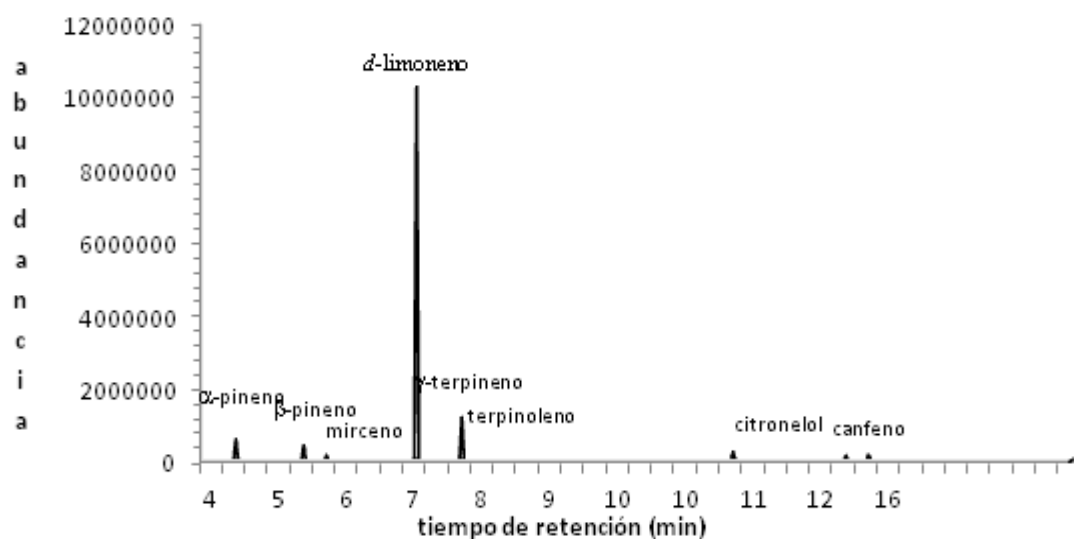
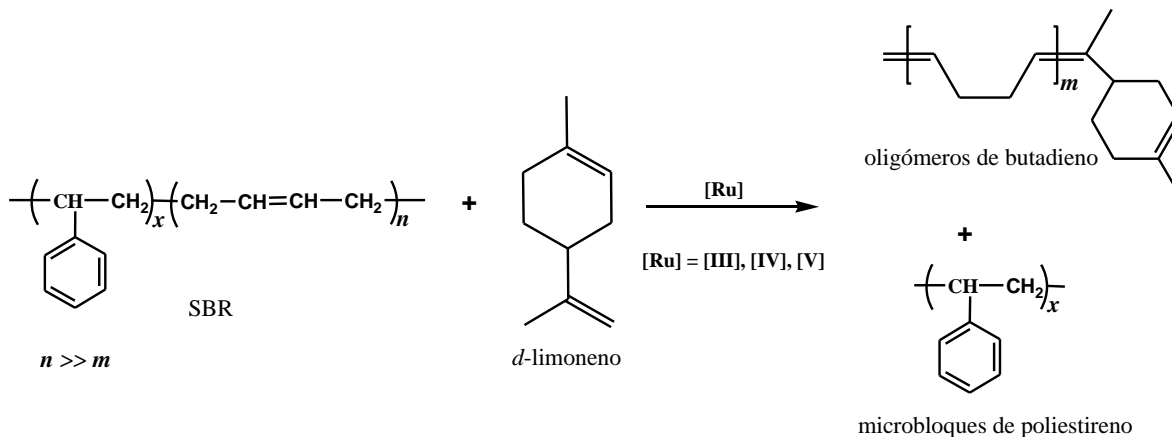


Figura 21. Cromatograma gases del aceite de mandarina.

Se emplearon los catalizadores de rutenio vinilideno (**III**, **IV** y **V**) y rutenio alquilideno (**VI** y **VII**) para degradar el SBR utilizando el aceite de mandarina y *d*-limoneno como ATCs. El *Esquema 36*, presenta la reacción de degradación vía metátesis cruzada del SBR con *d*-limoneno.



Esquema 36. Degradación vía metátesis del SBR utilizando *d*-limoneno como ATC.

El SBR (30% estireno) fue degradado vía metátesis cruzada usando el aceite de mandarina y *d*-limoneno como ATCs a una relación molar SBR:ATC=1:1 y una relación molar C=C/catalizador =1000. Las reacciones de degradación se llevaron a cabo a temperaturas de 50 y 80°C, como lo muestra la *Tabla 14*. Los productos obtenidos en la degradación del SBR fueron oligómeros de butadieno con grupos terminales terpénicos, confirmados por los análisis de ^1H y ^{13}C -RMN (*reacciones 1-15*).

La *Figura 22* muestra los espectros de ^1H -RMN del SBR, antes (**A**) y después (**B**, **C**) de la degradación de metátesis, con *d*-limoneno (*Tabla 14*, *reacción 1*). El espectro (**B**) corresponde a los oligómeros de butadieno aislados: las señales con desplazamientos en δ 5.09-4.92 ppm corresponden a los protones del grupo vinil, y la señal localizada en δ 5.65ppm se le atribuye a los protones del doble enlace del terpeno. El espectro (**C**) corresponde a los microbloques de poliestireno que no participaron en la degradación de metátesis y que pudieron ser aislados. Las señales en δ 7.09-6.37 ppm corresponden a los protones aromáticos, mientras las señales que se encuentran en la región de δ 1.84-1.87 ppm y δ 1.43 ppm fueron atribuidas a los protones de los grupos CH_2 y CH correspondientes a las unidades del poliisopreno [143].

Los catalizadores de rutenio-vinilideno (**III**, **IV** y **V**) mostraron ser muy activos en la degradación del SBR obteniendo como productos oligómeros de butadieno con rendimientos del 91 al 96% (*reacciones 1-11*) y microbloques del poliestireno, que no participaron en la reacción de metátesis y que pudieron ser recuperados.

Tabla 14. Degradación vía metátesis cruzada del SBR con aceite de mandarina y *d*-limoneno ([C=C]/ [catalizador **III-VII**]= 1000).

No	Cat	ATC	[SBR] ^b : [ATC]	Tiempo h	Temp °C	Rend ^c (%)	M_w^d (teórico)	M_n^e (¹ H RMN)	M_n^f (GPC)	PDI ^f (GPC)
Copolímero estireno-butadieno^a									1.6*10⁵	1.04
1	III	<i>d</i> -limoneno	1:1	18	80	96	190	289	*	--
2	III	Aceite de mandarina	1:1	36	50	92	190	312	*	--
3	III	Aceite de mandarina	1:1	18	80	92	190	297	*	--
4	III	Aceite de mandarina	5:1	18	80	93	406	536	540	2.0
5	III	Aceite de mandarina	10:1	18	80	95	676	703	698	2.1
6	IV	<i>d</i> -limoneno	1:1	18	80	94	190	301	*	--
7	IV	Aceite de mandarina	1:1	36	50	91	190	327	*	--
8	IV	Aceite de mandarina	1:1	18	80	94	190	292	*	--
9	V	<i>d</i> -limoneno	1:1	18	80	95	190	286	*	--
10	V	Aceite de mandarina	1:1	36	50	92	190	283	*	--
11	V	Aceite de mandarina	1:1	18	80	92	190	231	*	--
12	VI	Aceite de mandarina	1:1	24	50	91	190	201	*	--
13	VI	Aceite de mandarina	1:1	12	80	96	190	243	*	--
14	VII	Aceite de mandarina	1:1	12	50	92	190	299	*	--
15	VII	Aceite de mandarina	1:1	6	80	95	190	276	*	--
									13,500	1.1

^aCopolímero estireno-butadieno (30% wt estireno), ^b Relación molar [SBR]:[CTA], ^c Rendimientos de los productos aislados. ^d M_w teórico basado en la conversión completa del HN y ATC. ^e M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^fEl peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI) de los microbloques de poliestireno, fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso. * Los oligómeros de butadieno de bajo peso molecular no pudieron ser determinados por GPC, y fueron determinados por la técnica de GC/MS (EI).

Los pesos moleculares de los oligómeros de butadieno fueron determinados mediante un análisis de grupos terminales, por espectroscopia de ^1H -RMN, mostrando pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$. Los pesos moleculares de los microbloques de poliestireno fueron del orden de $M_n \times 10^4$, y fueron determinados por la técnica de GPC (*Tabla 14*).

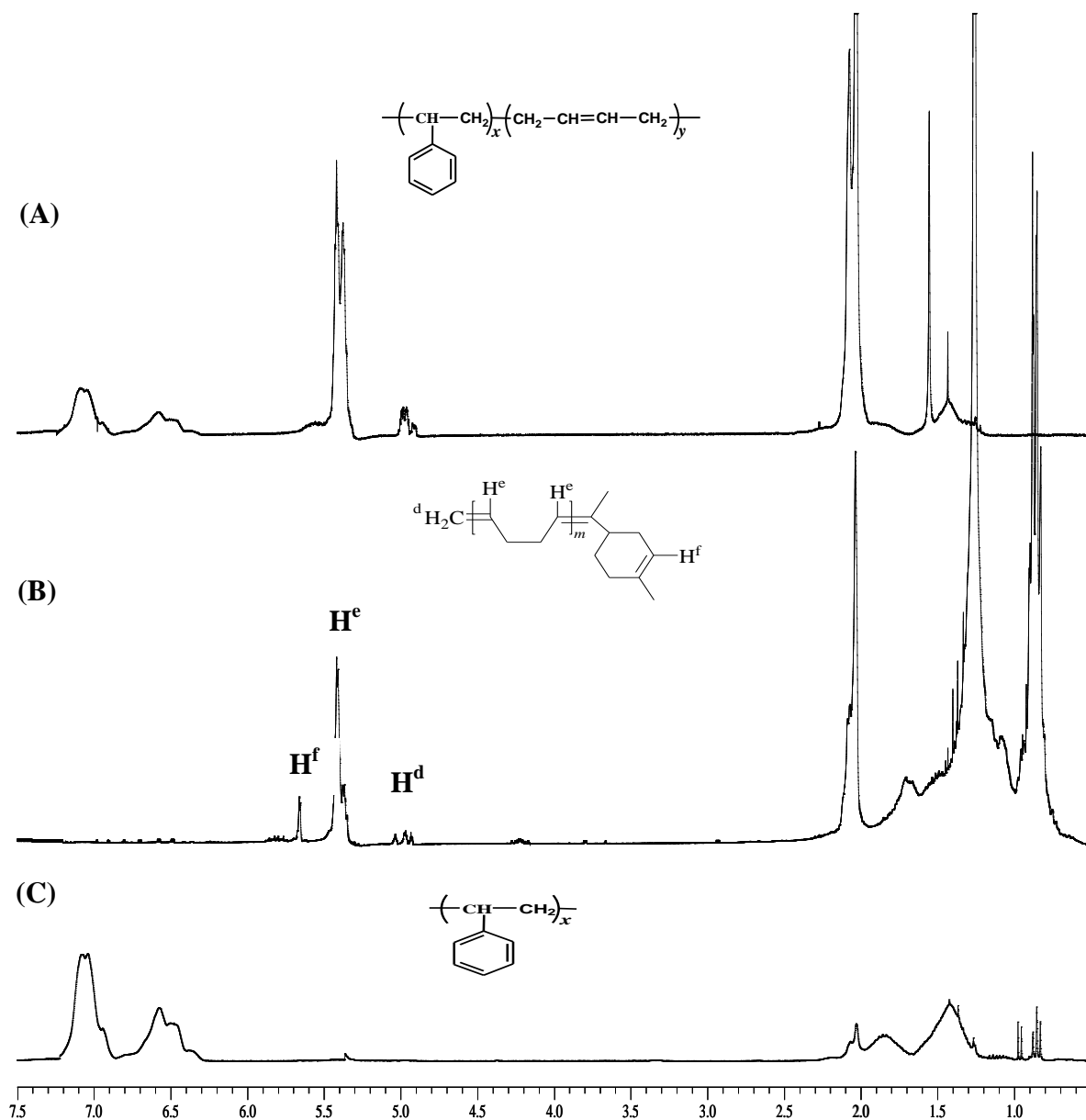


Figura 22. Espectros ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) del SBR inicial (A), oligómeros de butadieno (B) y microbloques de estireno (C).

Las reacciones de degradación vía metátesis del SBR fueron llevadas a cabo a temperaturas de 50°C y 80°C. A 50°C, se requirió de un tiempo de 36 horas para degradar el SBR, con aceite de mandarina, en presencia de los catalizadores **III** (reacción 2), **IV** (reacción 7) y **V** (reacción 10) formándose como productos oligómeros de butadieno con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$ y rendimientos > 91%. A una temperatura de 80°C, el SBR fue degradado en un tiempo de 18 horas (reacciones 1 y 3 para **III**, 6 y 8 para **IV**, 9 y 11 para **V**), formándose productos con el mismo orden de magnitud y rendimientos similares. Estas degradaciones fueron comparadas empleando catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno (**VI** y **VII**) a las mismas condiciones de reacción (**Tabla 14**, reacciones 12-15), mostrando la misma eficiencia tanto en pesos moleculares de los productos como en rendimientos.

Los resultados de la **Tabla 14**, muestran que al degradar vía metátesis el SBR con aceite de mandarina en presencia de los catalizadores de rutenio-vinilideno y rutenio-alquilideno, se obtuvieron como productos oligómeros de butadieno con pesos moleculares similares del orden de $M_n \times 10^2$. Lo que demuestra que los catalizadores de vinilideno son altamente activos en la degradación del SBR y pueden competir con aquellos catalizadores de rutenio-alquilideno. Además, se puede observar en la **Tabla 14**, el control de los pesos moleculares de los productos de los oligómeros de butadieno, que se obtienen en las degradaciones vía metátesis del SBR a diferentes relaciones molares [SBR]:[ATC] = 1:1, 5:1 y 10:1 (reacciones 3-5), en presencia del catalizador de vinilideno **III**. Por ejemplo, a una relación molar [SBR]:[ATC] = 10:1, se tiene un $M_n = 698$ con una distribución de pesos moleculares de 2.1. La curva de distribución es mostrada en la **Figura 23**. (La curva de calibración se observa en el **Anexo A**.)

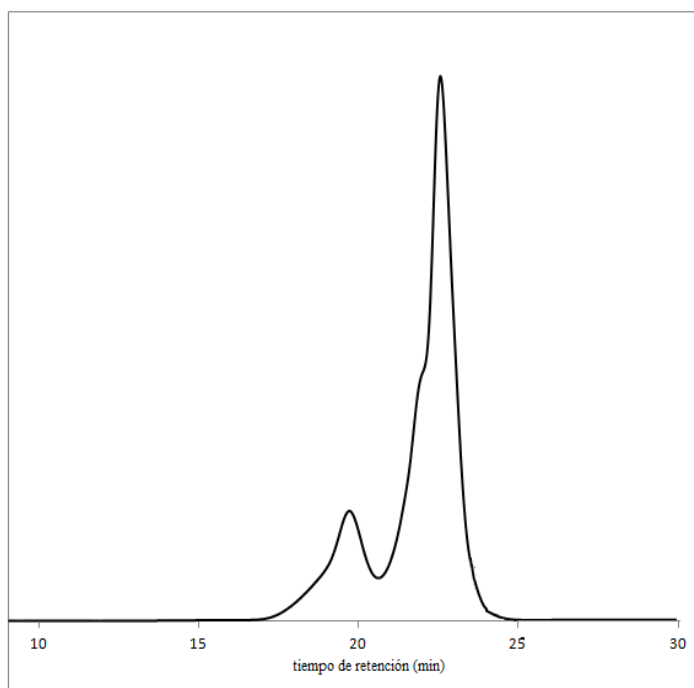


Figura 23. Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis del SBR en presencia del aceite de mandarina (relación molar HN:ATC=10:1).

El aceite de mandarina y el *d*-limoneno además de emplearse como ATC's en las reacciones de degradación del SBR, actuaron como disolventes. La **Tabla 15**, muestra que al degradar el SBR en presencia de los catalizadores **III** (*reacción 1*), **IV** (*reacción 3*) y **V** (*reacción 5*) con un exceso de aceite de mandarina (0.6M), se tuvo una eficiencia similar en los productos aislados, que el comparado con aquellas reacciones de degradación usando como disolvente el clorobenceno a las mismas condiciones de reacción (*reacciones 2, 4 y 6*).

Por otro lado, mediante un análisis por GC/MS (EI), fue determinada la composición y rendimiento de los oligómeros de butadieno obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del SBR con *d*-limoneno (**Tabla 14**, *reacción 1*). Las composiciones y rendimientos de los oligómeros de butadieno, son mostrados en el **Esquema 37**, donde la serie de productos es: **G_m** con *m*=2 y 3 unidades de butadieno (52%); **H_m** con *m*=2 y 3 unidades de butadieno (23%) y **I_m** con *m*=1 unidad de butadieno (15%).

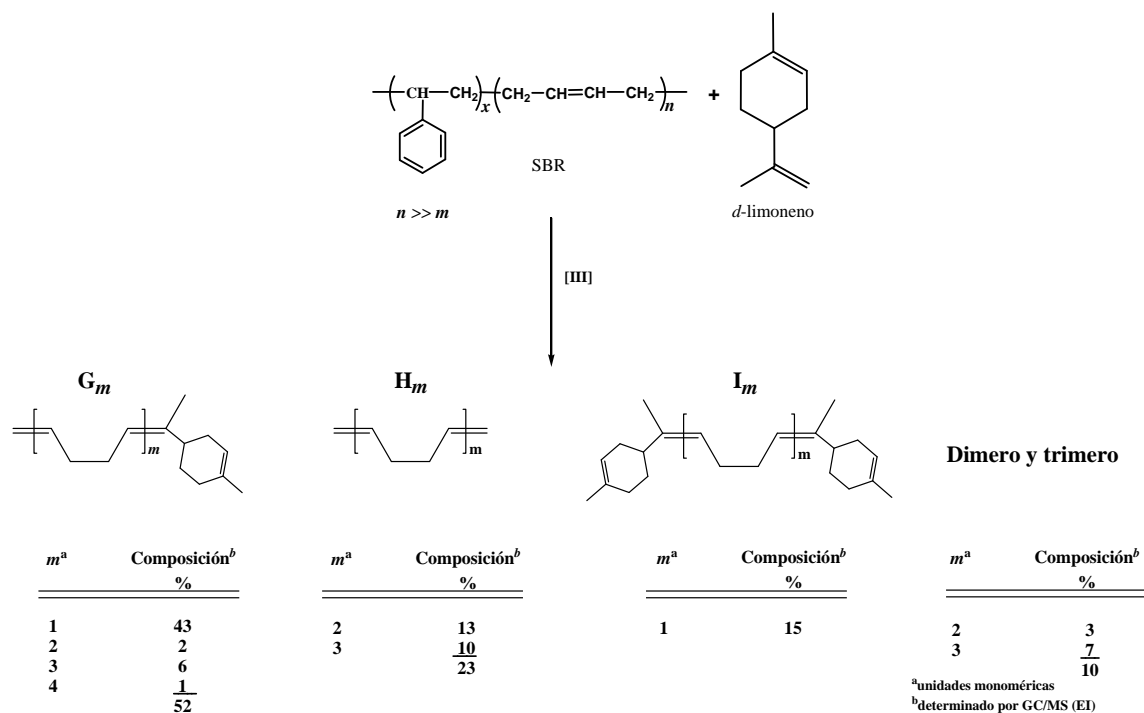
Tabla 15. Degradación vía metátesis del SBR con aceite de mandarina y clorobenceno como disolventes (relación molar SBR:ATC=1:1; [C=C]/ [catalizador **III-V**] = 1000). t = 18 hrs, 80°C.

No	Cat	Disolvente	[M] ^b Mol/ml	Rend ^c (%)	M _w ^d (teórico)	M _n ^e (¹ H RMN)	M _n ^f (GPC)	PDI ^f (GPC)
Copolímero estireno-butadieno^a							1.6*10⁵	1.04
1	III	Aceite de mandarina	0.6	95	190	238	*	-
							14,379	1.3
2	III	Clorobenceno	0.6	95	190	252	*	-
							14,910	1.1
3	IV	Aceite de mandarina	0.6	94	190	296	*	-
							14,800	1.2
4	IV	Clorobenceno	0.6	96	190	302	*	-
							14,327	1.1
5	V	Aceite de mandarina	0.6	93	190	286	*	-
							14,576	1.2
6	V	Clorobenceno	0.6	94	190	291	*	-
							14,832	1.3

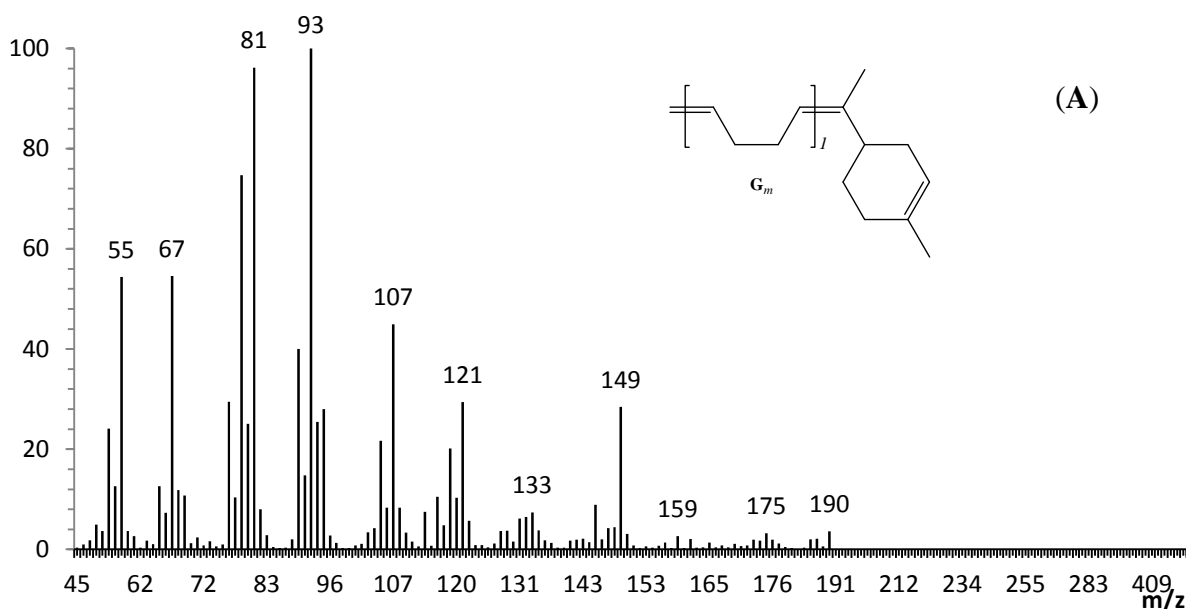
^a Copolímero estireno-butadieno (estireno, 30% wt). ^b Las reacciones de degradaciones se llevaron a cabo en aceite de mandarina y en clorobenceno como disolventes a 0.6 M. ^c Rendimientos de los productos aislados. ^d M_w teórico basado en la conversión completa del HN y ATC. ^e M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^f Determinado por GPC usando THF como agente eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso. [M] = concentración del SBR, (mol/L), * Los oligómeros de butadieno de bajo peso molecular no pudieron ser determinados por GPC y fueron calculados por la técnica de GC/MS (EI).

La **Figura 24**, presenta los espectros de masas de los productos: **G_m** con *m*=1 unidad de butadieno unido a una unidad de *d*-limoneno (*m/z*=190) (**A**), y **I_m** con *m*=1 unidad de butadieno unido con grupos de terpenos en ambos lados (*m/z*=298) (**B**). El análisis de los

productos de la degradación del SBR demostró, que la reacción tuvo alta selectividad hacia los productos de oligómeros con monoterpenos como grupos terminales (G_m y I_m).



Esquema 37. Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la degradación vía metátesis cruzada del SBR con *d*-limoneno.



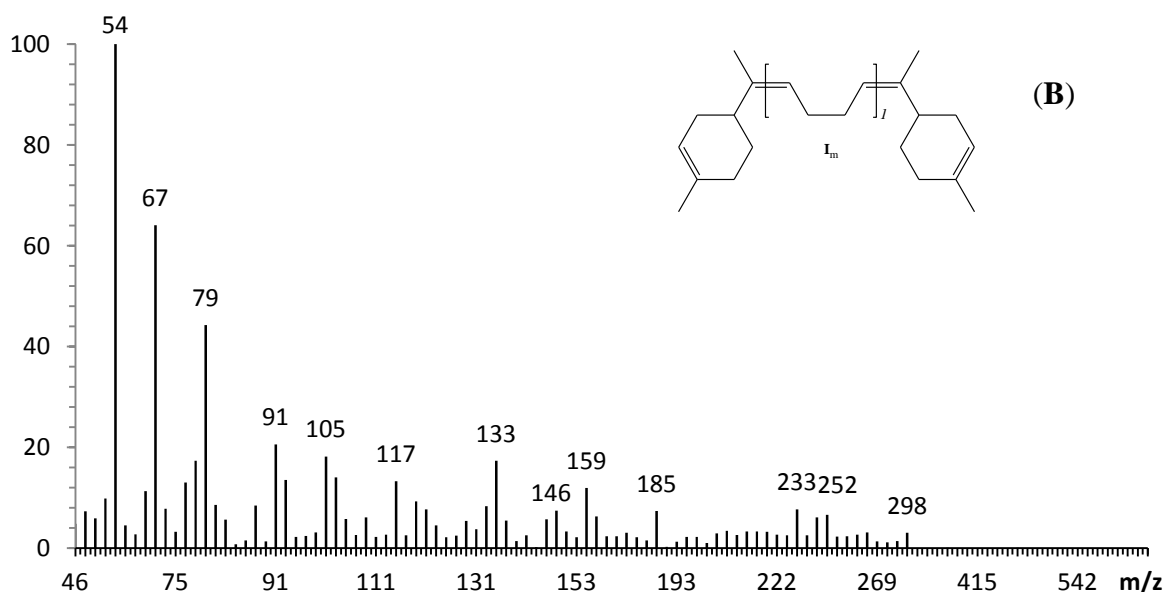


Figura 24. Espectros de masas de los productos aislados con una unidad de butadieno, $m=1$: G_m ($m/z = 190$, 43%) (A) y I_m ($m/z=298$, 15%) (B) obtenidos durante la degradación del SBR con *d*-limoneno.

Se ha demostrado por estudios experimentales y computacionales [140, 144], que las reacciones de degradación de metátesis del *cis*-polibutadieno están acompañadas por una ciclización intramolecular, que permiten la formación de oligómeros cíclicos, siendo el trímero cíclico *trans* el isómero más favorecido durante en la reacción. En los productos de degradación del SBR, fueron detectados estructuras cíclicas, lo que significa que las reacciones de degradación estuvieron acompañadas por reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica, formándose el dímero cíclico *cis*, *cis*-1,5-ciclooctadieno (C_8H_{12} , $M=108$) y el trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-ciclododecatrieno ($C_{15}H_{24}$, $M=162$) con rendimientos de 3% y 7%, respectivamente. Los espectros de masa del dímero y trímero cíclicos están representados en la **Figura 25**.

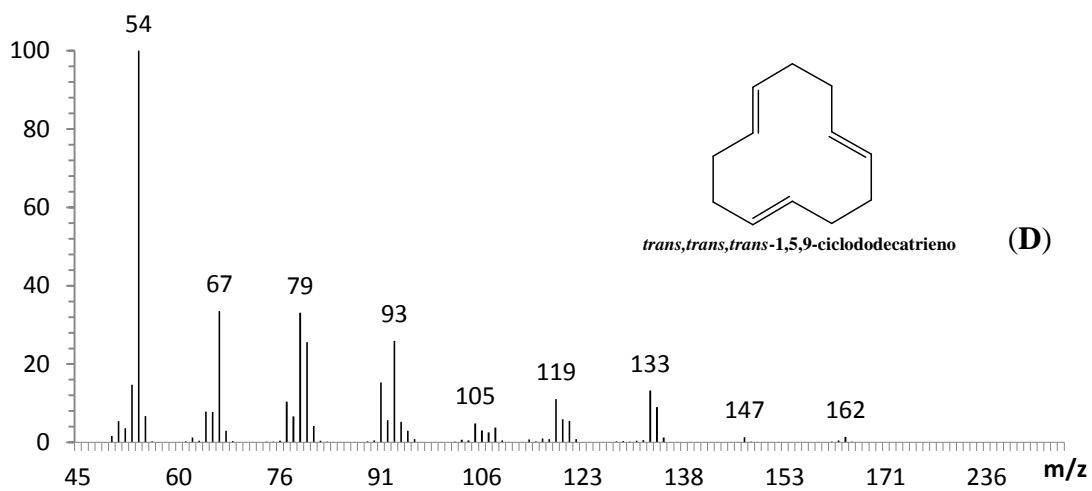
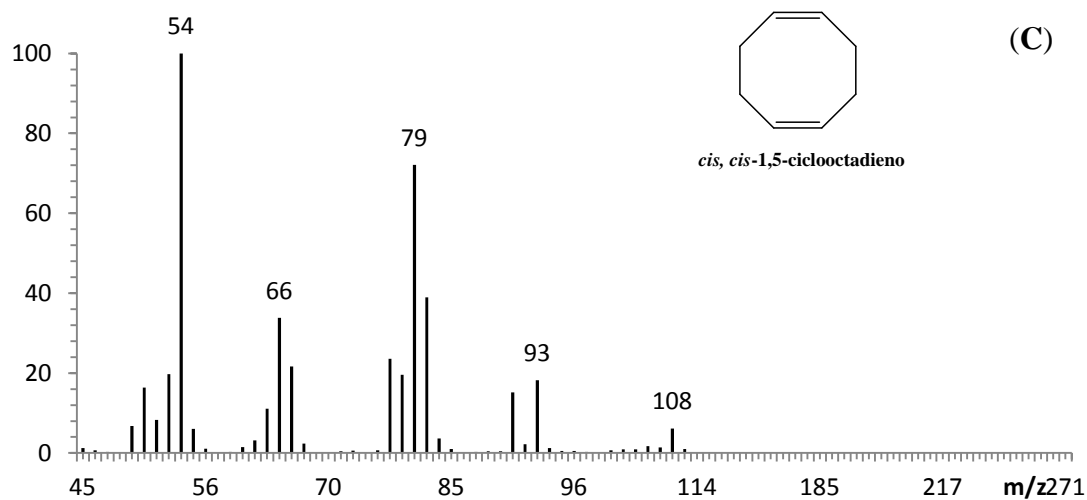
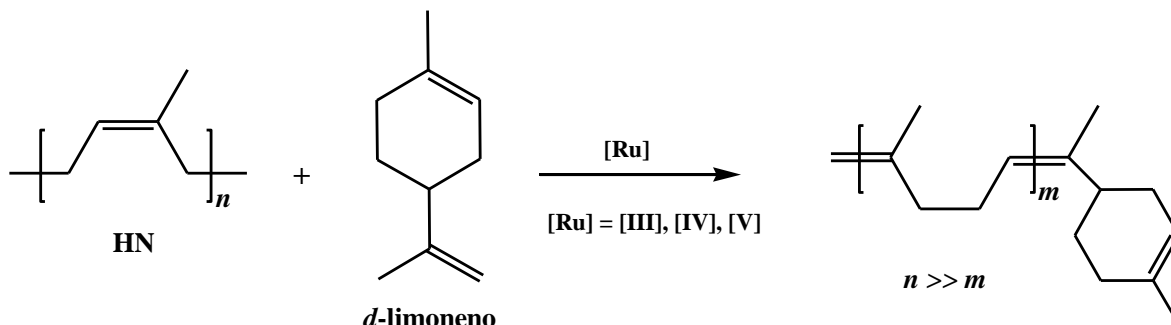


Figura 25. Espectros de masa de los productos cíclicos: *cis, cis-1,5-ciclooctadieno* (C_8H_{12} , $M=108$, 3%) (C) y *trans,trans,trans-1,5,9-ciclododecatrieno* ($C_{15}H_{24}$, $M=162$, 7%) (D), obtenidos por las reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica en la degradación de metátesis del SBR.

V.2 DEGRADACIÓN DEL HULE NATURAL (HN)

Las reacciones de degradación vía metátesis cruzada del HN con el aceite de mandarina y *d*-limoneno (ATCs), fueron llevadas a cabo a diferentes relaciones molares [HN]/[ATC] y a una relación molar [C=C]/[Ru] = 250, empleando los catalizadores de rutenio vinilideno (**III**, **IV** y **V**) y rutenio-alquilideno (**VI** y **VII**). La reacción de degradación del HN es presentada en el *Esquema 38* y los resultados obtenidos en la **Tabla 16**.



Esquema 38. Degradación vía metátesis del HN utilizando *d*-limoneno como ATC.

De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 16**, se observa que a partir del HN degradado vía metátesis, es posible obtener como productos, oligómeros con grupos terminales monoterpénicos. La confirmación de la formación de los oligómeros-terpénicos se obtuvo por la técnica de espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$. La **Figura 26**, muestra los espectros de $^1\text{H-RMN}$ del hule natural inicial (**A**) y los oligómeros aislados (*reacción 2*). En el espectro (**B**), se observa la aparición de dos nuevas señales de dobles enlaces $\text{C}=\text{CH}_2$ del grupo terpénico con desplazamientos δ 4.68 y 4.70 ppm; el enlace $\text{C}=\text{CH}$ del isopreno aparece en δ 5.12 ppm y el protón olefínico ($\text{C}=\text{CH}$) presente en el terpeno monocíclico del *d*-limoneno, se conserva, con un desplazamiento de δ 5.38 ppm. Asimismo, empleando $^1\text{H-RMN}$ se determinaron los pesos moleculares por análisis de grupos terminales, asumiendo que una unidad de *d*-limoneno está unida al final de la cadena oligomérica.

Tabla 16. Degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina y *d*-limoneno (relación molar [C=C]/catalizador **III** - **VII**= 250).

No	Cat	ATC	[HN] ^d : [ATC]	Tiempo h	Temp °C	Rend ^e (%)	M_w^f (teórico)	M_n^g (¹ H RMN)	M_n^h (GPC)	PDI ^h (GPC)
Hule natural^a									1.7*10⁶	1.50
1	III	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	50	61	204	17,536	1,8185	1.9
2	III	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	80	94	204	6,101	6,593	1.8
3 ^b	III	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	80	95	204	6,323	6,430	2.1
4	III	Aceite de mandarina	1:1	36	80	94	204	6,488	7,232	2.0
5 ^c	III	Aceite de mandarina	1:1	36	80	93	204	7,201	7,310	2.1
6 ^b	III	Aceite de mandarina	1:1	36	80	94	204	6,420	6,760	1.9
7	IV	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	50	60	204	17,802	18,930	
8 ^b	IV	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	80	93	204	7,631	8,041	1.8
9	IV	Aceite de mandarina	1:1	36	80	94	204	7,941	8,298	2.1
10	IV	Aceite de mandarina	5:1	36	80	97	475	29,674	32,079	2.2
11	IV	Aceite de mandarina	10:1	36	80	95	816	72,412	74,728	2.2
12 ^b	IV	Aceite de mandarina	1:1	36	80	94	204	8,002	8,215	2.0
13	V	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	50	60	204	18,783	19,501	
14 ^b	V	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	80	93	204	8,789	9,134	1.8
15	V	Aceite de mandarina	1:1	36	80	96	204	8,693	9,577	2.1
16 ^b	V	Aceite de mandarina	1:1	36	80	90	204	8,994	9,481	2.1
17	VI	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	50	70	204	39,000	41,242	1.8
18	VI	Aceite de mandarina	1:1	36	80	72	204	16,900	17,667	1.8
19	VII	<i>d</i> -limoneno	1:1	36	50	80	204	722	779	2.1
20	VII	<i>d</i> -limoneno	1:1	24	80	97	204	525	501	2.2
21	VII	Aceite de mandarina	1:1	24	50	82	204	836	811	2.1

^a HN de Guatemala. ^b Las reacciones de degradaciones se llevaron a cabo en aceite de mandarina como disolventes a 0.6 M. ^c La reacción de degradación fue llevada a cabo utilizando como disolvente el clorobenceno a 0.6M. ^d Relación molar [NR]:[CTA]. ^e Rendimientos de los productos aislados. ^f M_w , teórico basado en la conversión completa del HN y ATC. ^g M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^h El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

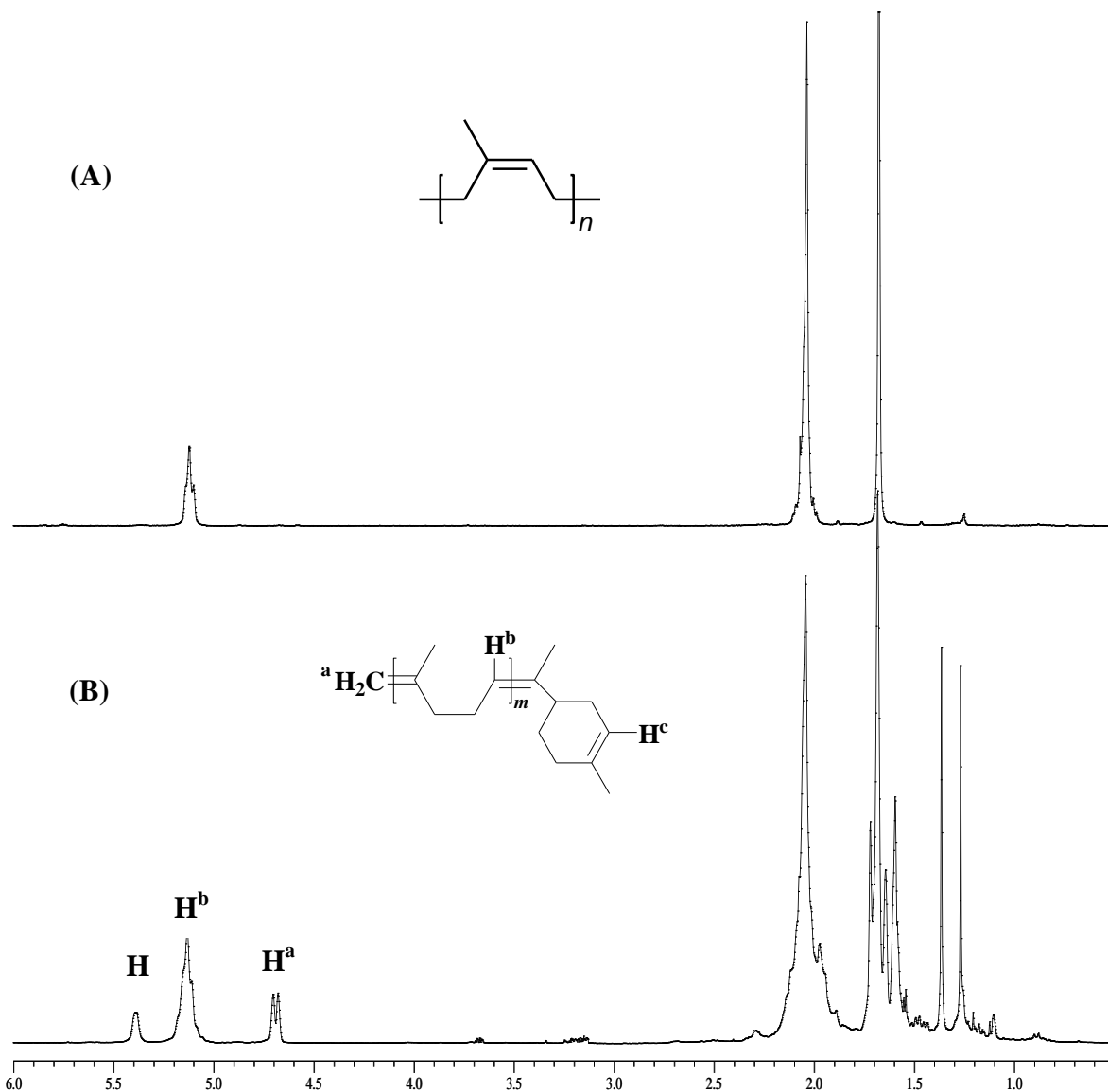


Figura 26. Espectros de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) para el HN inicial (A) y los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del HN con *d*-limoneno (B).

La **Tabla 16**, muestra los pesos moleculares de los productos aislados en la degradación del HN empleando los catalizadores de rutenio-vinilideno (**III**, **IV** y **V**) y los catalizadores de rutenio-alquilideno (**VI** y **VII**). Los pesos moleculares de los productos fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC).

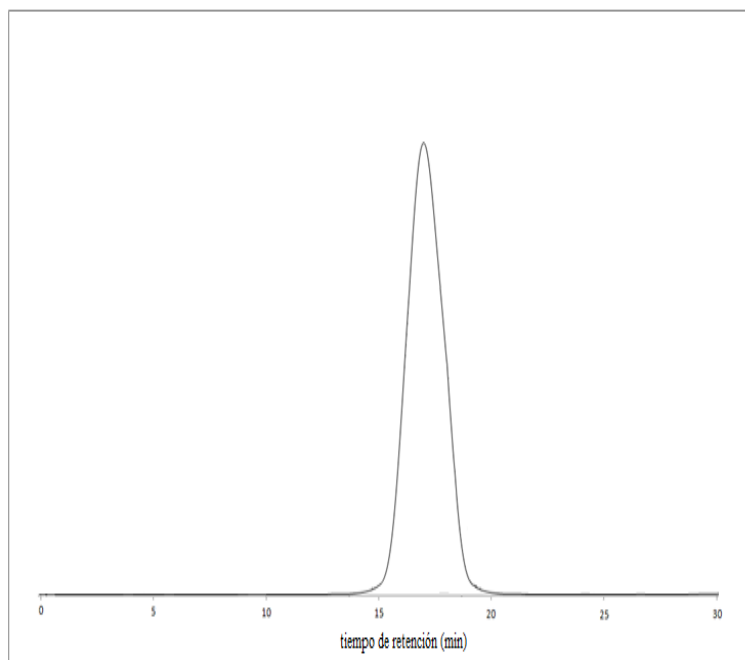
La degradación vía metátesis cruzada del HN con aceite de mandarina y *d*-limoneno, empleando los catalizadores de vinilideno, permitió la obtención de productos de bajo peso molecular, del orden de $M_n \times 10^3$ y rendimientos del 60 al 97% (*reacciones 2-16*). La **Tabla 16**, muestra que a las mismas condiciones de reacción ($T=80^\circ\text{C}$, $[\text{HN}]:[\text{ATC}]=1:1$), la degradación vía metátesis cruzada del HN con el *d*-limoneno o el aceite de mandarina como

ATCs y el catalizador de vinilideno **III**, los productos obtenidos son oligómeros con pesos moleculares similares (*reacciones 2 y 4*).

Hay que mencionar que los pesos moleculares experimentales de los oligómeros de isopreno determinados por GPC y análisis de grupos terminales utilizando la espectroscopia de ^1H RMN, fueron más altos que los pesos moleculares teóricos (**Tabla 16**). Este fenómeno, puede ser explicado por las reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica presentes durante la metátesis cruzada [73].

Por otro lado, se sabe que el ATC tiene como función controlar los pesos moleculares de las reacciones de metátesis mediante la relación HN/CTA. En la **Tabla 16** se observa que es posible controlar el peso molecular, obteniendo oligómeros de isopreno con rendimientos que van del 94 al 97%, utilizando relaciones molares como: $[\text{HN}]:[\text{ATC}]=1:1$; $5:1$ y $10:1$ (*reacciones 9-11*, respectivamente). La **Figura 27**, muestra la curva de distribución de peso molecular promedio determinado por GPC de los productos obtenidos en la degradación del HN con el aceite de mandarina y el catalizador **IV** (relación molar $\text{HN}:\text{ATC}=10:1$) (*reacción 11*), presentando así, una distribución de pesos moleculares cercana a 2. La curva de calibración se muestra en el **Anexo A**.

Figura 27. Cromatograma de GPC de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del HN en presencia del aceite de mandarina (relación molar $\text{HN}:\text{ATC}=10:1$).



Al igual que las reacciones de degradación del SBR, las degradaciones del HN fueron llevadas a cabo utilizando aceite de mandarina y *d*-limoneno como disolventes. Se puede observar en la **Tabla 16**, que con un gran exceso de aceite de mandarina o *d*-limoneno (0.6 M) (*reacciones: 3 y 6 (III), 8 y 12 (IV), 14 y 16 (V)*), la degradación del HN presentó una

eficiencia similar, comparada a la degradación cuando el clorobenceno es usado como disolvente (0.6 M) (*reacción 5*).

La eficiencia catalítica de los complejos **III**, **IV** y **V** pudo ser comparada con los catalizadores Grubbs de rutenio-alquilideno **VI** (primera generación) y **VII** (segunda generación) en función de la degradación vía metátesis del HN. Cuando se degradó el HN a una temperatura de 50°C empleando los catalizadores de vinilideno (**III**, **IV** y **V**) y el catalizador de rutenio-alquilideno **VI**, los productos obtenidos presentaron pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^4$ con rendimientos del 61-67% para **III**, **IV** y **V** (*reacciones 1, 7 y 13*, respectivamente) y con un rendimiento del 70% para el catalizador **VI** (*reacción 17*). La degradación del HN utilizando el catalizador **VII** presentó pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$ con rendimientos del 80 y 82% (*reacciones 19 y 21*).

Sin embargo, cuando el HN fue degradado vía metátesis cruzada con aceite de mandarina, a una temperatura de 80°C, en presencia del catalizador de rutenio-alquilideno **VI**, el peso molecular de los productos disminuyó ligeramente manteniendo el orden de magnitud de $M_n \times 10^4$ con un rendimiento de 72% (*reacción 18*, **Tabla 16**); mientras que en presencia de complejos de rutenio-vinilideno, los pesos moleculares de los productos aislados disminuyeron un orden de magnitud ($M_n \times 10^3$) (*reacciones 4* para **III**; *9* para **IV** y *15* para **V**). Esto comprueba que los catalizadores de vinilideno son más activos a la metátesis de olefinas trisustituidas que el catalizador de rutenio-alquilideno **VI**. Asimismo, en presencia del catalizador de rutenio-alquilideno **VII**, el rendimiento de los productos aumentó a un 97% (*reacción 20*, **Tabla 16**).

El catalizador de rutenio-alquilideno **VII** mostró ser más activo comparado con los catalizadores de vinilideno **III**, **IV**, **V** y alquilideno **VI**. Esto puede ser explicado porque el catalizador **VII** tiene un ligando carbeno *N*-heterocíclico (NHC) de carácter muy básico que está enlazado al átomo de rutenio (**Esquema 32**), que lo hace ser más activo a las olefinas trisustituidas, que aquellos catalizadores que presentan ligandos de triciclohexilfosfinas (PCy_3) como los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ (**III**, **IV** y **V**), y rutenio-alquilideno **VI**.

El efecto del tiempo, en la degradación del HN, fue observado empleando el aceite de mandarina como ATC. La **Tabla 17** muestra que el peso molecular de los productos aislados disminuye dos órdenes de magnitud en un tiempo de 8-12 horas cuando se emplean los catalizadores de vinilideno **III** (*reacciones 2 y 3*) y **IV** (*reacciones 8 y 9*), en tanto que empleando el catalizador **V** lo hace de 8-24 horas (*reacciones 14-16*), hasta que se alcanza el equilibrio teniendo pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$ y rendimientos > 94% (*reacciones 4-6* con **III**; *11 y 12* con **IV**; *17 y 18* con **V**).

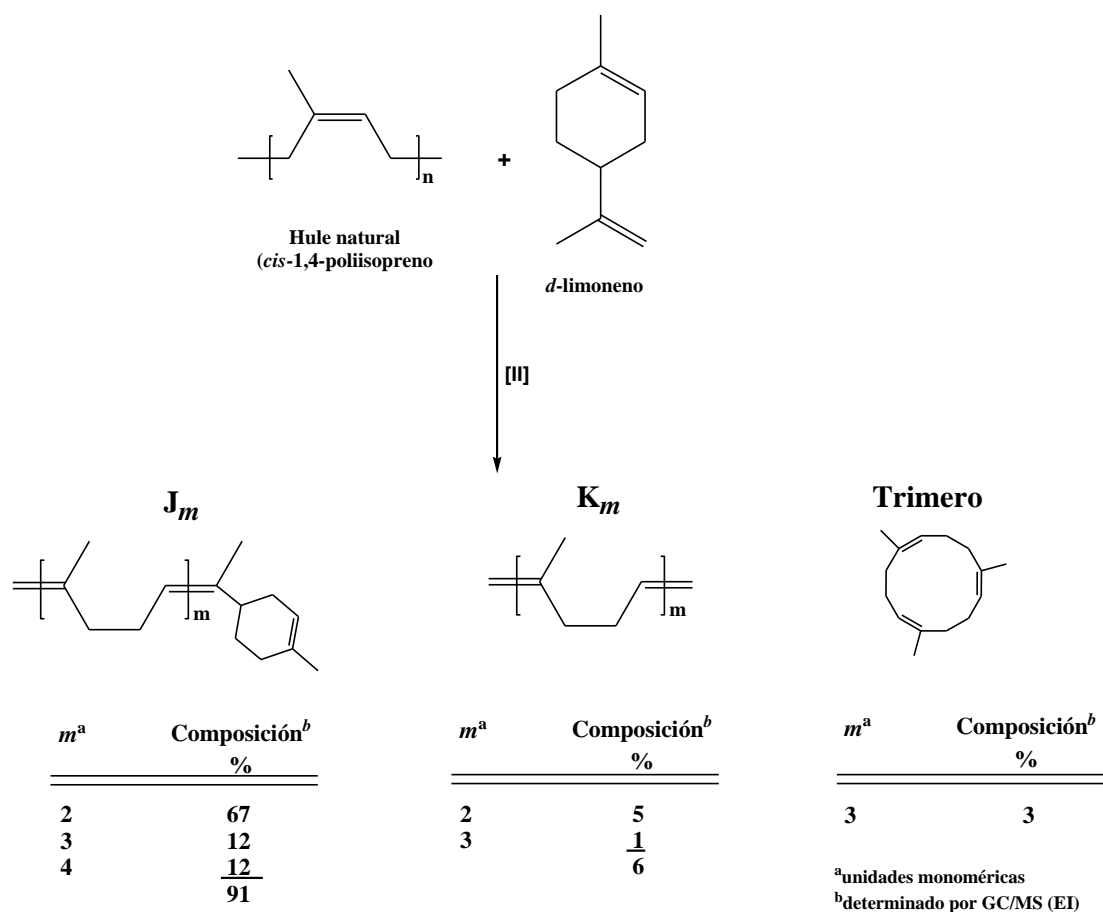
Tabla 17. Degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina en función del tiempo (relación molar [HN]:[ATC]=1:1 y [HN]/[catalizador **III**, **IV**, **V**] = 250 a una temperatura de 80°C).

No	Cat	Tiempo h	Rend ^b (%)	M_w^c (teórico)	M_n^e (GPC)	PDI ^e (GPC)
Hule natural^a					1.7*10⁶	1.5
1	III	3	96	204	109,872	2.2
2	III	8	95	204	85,492	2.1
3	III	12	95	204	25,219	2.2
4	III	24	96	204	9,185	2.0
5	III	36	94	204	7,232	2.0
6	III	52	97	204	7,105	1.9
7	IV	3	96	204	151,398	2.1
8	IV	8	96	204	98,728	2.2
9	IV	12	94	204	38,264	1.9
10	IV	24	95	204	9,896	2.1
11	IV	36	94	204	8,298	2.1
12	IV	52	96	204	8,149	2.0
13	V	3	97	204	230,451	2.0
14	V	8	95	204	98,264	1.9
15	V	12	95	204	42,289	2.1
16	V	24	96	204	12,398	1.9
17	V	36	96	204	9,577	2.1
18	V	52	96	204	9,479	2.0

^aHN de Guatemala. ^bRendimientos de los productos aislados. ^c M_w teórico basado en la conversión completa del HN y ATC. ^d M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC está unida al final de la cadena oligomérica. ^e El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio en la composición y rendimiento de los oligómeros aislados obtenidos en la degradación del HN vía metátesis cruzada con el *d*-limoneno (**Tabla 16**, *reacción 20*). Se comprobó por análisis GC/MS (EI) que los productos de oligómeros están constituidos por unidades de isopreno con terpenos en forma de grupos terminales, lo que demuestra que el *d*-limoneno participa en degradación del HN.

La composición y el rendimiento de los productos de oligómeros se muestran en el **Esquema 39**, donde la serie de productos fueron: J_m con $m=2, 3$ y 4 unidades del isopreno (91%), seguido por la serie de productos K_m con $m=2, 3$ (6%). Asimismo fue detectado el trímico cíclico *trans, trans, trans*-1,5,9-dodecatrieno con un rendimiento del 3%.



Esquema 39. Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la metátesis cruzada del HN con *d*-limoneno.

La **Figura 28** presenta el espectro de masas del producto J_m con $m=2$ obtenido durante la degradación de metátesis. La formación de oligómeros con grupos de terpenos terminales, en ambos lados no fueron detectados. El análisis de los productos de metátesis cruzada demostró que la reacción procede con una alta selectividad hacia los productos con monoterpenos como grupos terminales J_m . Estos resultados confirman que la reacción de degradación del HN en presencia del *d*-limoneno como ATC, conduce a la formación de un intermediario menos sustituido en un estado de transición. El estudio computacional de un compuesto modelo el (*Z*)-3-metil-2-penteno, empleando los catalizadores de rutenio-alquilideno reveló que el centro activo metal-carbeno secundario es el principal intermediario activo en esta reacción, debido a la formación del estado de transición menos impedido estéricamente [86]. El **Esquema 40**, muestra el paso de iniciación en la metátesis del (*Z*)-3-metil-2-penteno, empleando los catalizadores de rutenio-alquilideno. De esta manera, los resultados obtenidos de las reacciones de degradación del HN y SBR son una confirmación verdadera del hecho de que la energía de activación en reacciones de metátesis con olefinas trisustituidas es más alta con el catalizador de rutenio-alquilideno de primera generación (VI) que con el catalizador de alquilideno de segunda generación (VII).

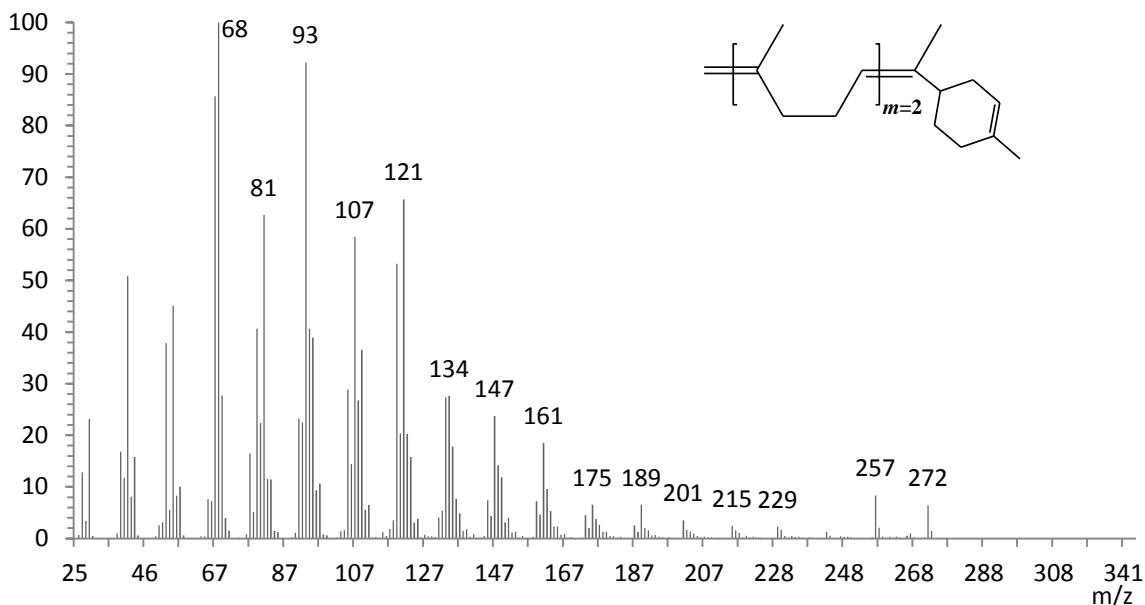
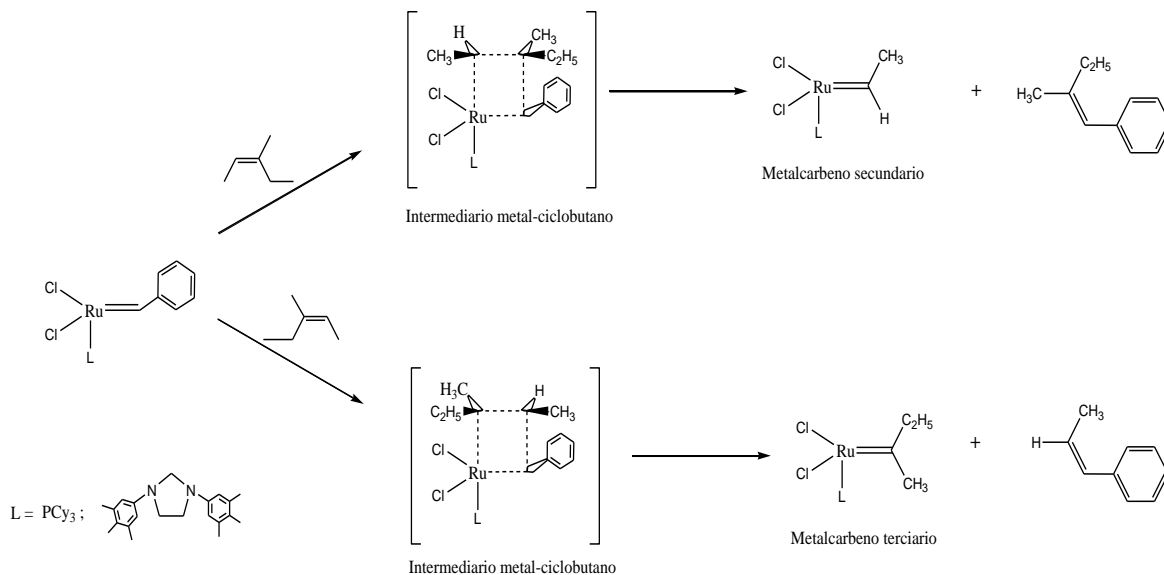


Figura 28. Espectro de masa del producto J_m con $m=2$ ($m/z=272$, 67%) obtenido de la degradación del HN con *d*-limoneno.

El intermediario metal-ciclobutano altamente sustituido, mostrará la energía de activación elevada comparada con los intermediarios no sustituidos o menos sustituidos. La degradación vía metátesis cruzada del HN está acompañada por reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica, para formar el trimero cíclico *trans, trans, trans*-1,5,9-dodecatrieno ($C_{15}H_{24}$, $M=204$) con un rendimiento del 3%. Este hecho ha sido corroborado por estudios computacionales y experimentales, donde la formación del trímero cíclico *trans*, es el más termodinámicamente favorecido entre todas las demás moléculas cíclicas [140, 144].



Esquema 40. Paso de iniciación en la metátesis del (*Z*)-3-metil-2-penteno empleando los catalizadores de rutenio-alkilideno.

VI

BIOPOLÍMEROS A BASE DE POLÍNORBORNILENO INDUSTRIAL (NORSOREX) MODIFICADO CON ACEITE DE AGUACATE.

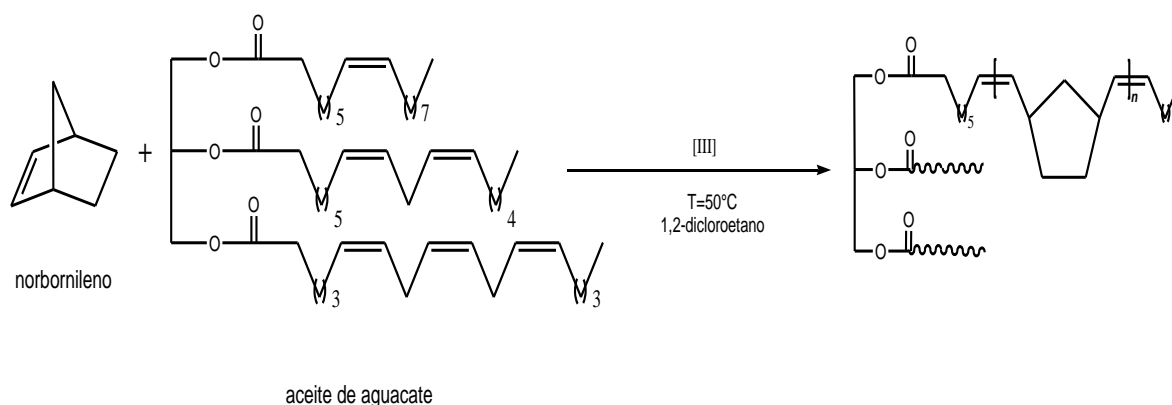
Ha llamado la atención a nuestro grupo de investigación la preparación de nuevos biopolímeros a base de aceites vegetales modificados, los cuales son materiales atractivos debido a su compatibilidad con el medio ambiente.

El uso de aceites vegetales como materia prima renovable para la síntesis de monómeros y materiales poliméricos, tiene un gran interés en la industria, basada en los problemas en materia de sostenibilidad del medio ambiente. Se ha considerado a los aceites vegetales como una clase importante de recursos renovables, debido a su disponibilidad y a sus numerosas aplicaciones. Hoy en día, la mayoría de los polímeros disponibles comercialmente como el polietileno, propileno, PET, entre otros, se derivan de los recursos no renovables, y representan aproximadamente el 7% de todo el petróleo y gas utilizado a nivel mundial [150]. Con el agotamiento continuo de los aceites fósiles, y la preocupación del medio ambiente, hay una necesidad de desarrollar materiales poliméricos a partir de recursos renovables. Recientemente, se han venido preparando biopolímeros a base de aceites vegetales, polisacáridos (principalmente de celulosa y almidón) y proteínas [151].

Los aceites vegetales sin ser modificados, se han empleado para preparar polímeros bio-renovables por métodos de polimerización térmica o catiónica [152, 153]. Además, se ha reportado que a partir de aceites vegetales modificados con ácido acrílico, sometidos a una polimerización por radicales libres, se obtiene un biopolímero con buenas propiedades térmicas y mecánicas [154]. Los aceites vegetales modificados a base de polioles son monómeros, que pueden reaccionar con diisocianato para obtener elastómeros de poliuretanos. Por otro lado, debido a que los aceites vegetales contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono, pueden participar en las reacciones de metátesis. Se ha reportado que los aceites vegetales como el aceite de soya y de ricino modificados con derivados de norbornileno funcionalizados, son monómeros que participan en la reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo [155, 156].

Esta investigación reporta la síntesis de polímeros de norbornileno modificado con aceite de aguacate a partir de la reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP). El aceite de aguacate fue empleado como un agente de transferencia de cadena (ATC), y el catalizador utilizado fue el complejo de rutenio-vinilideno $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$ (III).

El **Esquema 41**, representa la reacción vía ROMP del polinorbornileno modificado con aceite de aguacate.



Esquema 41. Polimerización vía ROMP del norbornileno y su modificación con el aceite de aguacate vía metátesis cruzada.

Los resultados obtenidos durante la síntesis del biopolímero norbornileno-aceite de aguacate se muestran en la **Tabla 18**. El aceite de aguacate fue empleado como un ATC en la reacción vía ROMP del norbornileno. Se emplearon diferentes relaciones molares [norbornileno]/[ATC] con la finalidad de estudiar la incorporación del aceite de aguacate en el polinorbornileno (*reacciones 2-8*). El catalizador empleado en estas reacciones de polimerización fue el vinilideno **III** a una relación $[C=C]/[Ru] = 1000$.

Tabla 18. Polimerización vía ROMP del norbornileno en presencia del aceite de aguacate (ATC) empleando el catalizador de vinilideno **III**. ($T=50^{\circ}C$, $[C=C]/[Ru]=1000$).

No.	[Norb] ^a [ATC]	Conc ^b (M)	Tiempo (h)	Rend ^c (%)	M_n ^d (GPC)	PDI ^d (GPC)	Incorporación de aceite ^e (%)
1	-	1	5	98	95,829	1.6	-
2	1:1	1	12	65	35,510	1.9	10
3	2:1	1	1	20	28,857	1.4	3
4	2:1	1	5	31	32,321	1.8	6
5	2:1	1	12	89	39,255	1.7	15
6	2:1	1	24	91	40,063	1.8	15
7	10:1	1	12	93	50,600	1.6	5
8	50:1	1	12	89	78,301	1.4	4

^a relación molar [Norbornileno]/[ATC]. ^b concentración molar, el disolvente fue 1,2-dicloroetano, ^c Rendimiento de los productos aislados. ^d M_n determinado por GPC utilizando como eluyente el THF y el PS monodisperso como estándar. ^e Porcentaje aceite incorporado a la cadena del polinorbornileno, determinado por ¹H-RMN.

En la **Tabla 18** se observa que el aceite de aguacate se incorporó en un 10% (**PNB-10**) y 15% (**PNB-15**) en el polinorbornileno al emplear relaciones molares de [norbornileno]/[ATC]= 1:1 y 2:1 respectivamente (*reacciones 2, 5 y 6*); mientras que empleando relaciones molares [norbornileno]/[ATC]= 10:1 y 50:1 su incorporación fue sólo del 5 (**PNB-5**) y 4 % (**PNB-4**) respectivamente (*reacciones 7 y 8*). El porcentaje de incorporación del aceite de aguacate fue determinado por análisis de $^1\text{H-RMN}$.

La **Figura 29** muestra los espectros de $^1\text{H-RMN}$ del biopolímero norbornileno-aceite de aguacate a diferentes relaciones molares [norbornileno]/[ATC] (*reacciones 1, 2, 7 y 8*). Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ muestran las señales de los dobles enlaces C=C que corresponden al polinorbornileno unido a las cadenas del triglicérido del aceite de aguacate presentes en $\delta = 5.35\text{-}5.32$ ppm (*trans*) y $5.21\text{-}5.16$ ppm (*cis*), y las señales características del aceite de aguacate localizadas en $\delta = 4.32\text{-}4.27, 4.17\text{-}4.11$ ppm que corresponden a los protones unidos a los ésteres del triglicérido, $\text{H}_2\text{-C-O-C=O}$.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio en la incorporación del aceite de aguacate en el polinorbornileno en función del tiempo. El aceite de aguacate actuó como un ATC en la reacción de metátesis cruzada con el polinorbornileno. La **Tabla 18** muestra que en tiempos de 1 a 5 horas, con la relación molar [norbornileno]/[ATC] = 2:1, sólo fue posible tener un 3 y 6% de incorporación de aceite de aguacate con rendimientos del 20-31% (*reacciones 3 y 4*, respectivamente) llegándose al equilibrio con una incorporación del 15% en tiempos de 12-24 horas y rendimientos mayores al 89% (*reacciones 5 y 6*).

El peso molecular del biopolímero norbornileno-aceite de aguacate, fue determinado por análisis de GPC, mostrando un orden de magnitud de $M_n \times 10^4$ (*reacciones 1-8*). Los resultados mostraron que el peso molecular disminuyó en las reacciones de metátesis vía ROMP del norbornileno con el aceite de aguacate, debido a que este último actuó como un ATC. El polinorbornileno (**PNB**) y los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate, mostraron tener polidispersidades entre 1.6 a 1.9, mostrando sus curvas de distribución de peso molecular promedio por GPC en la **Figura 30**.

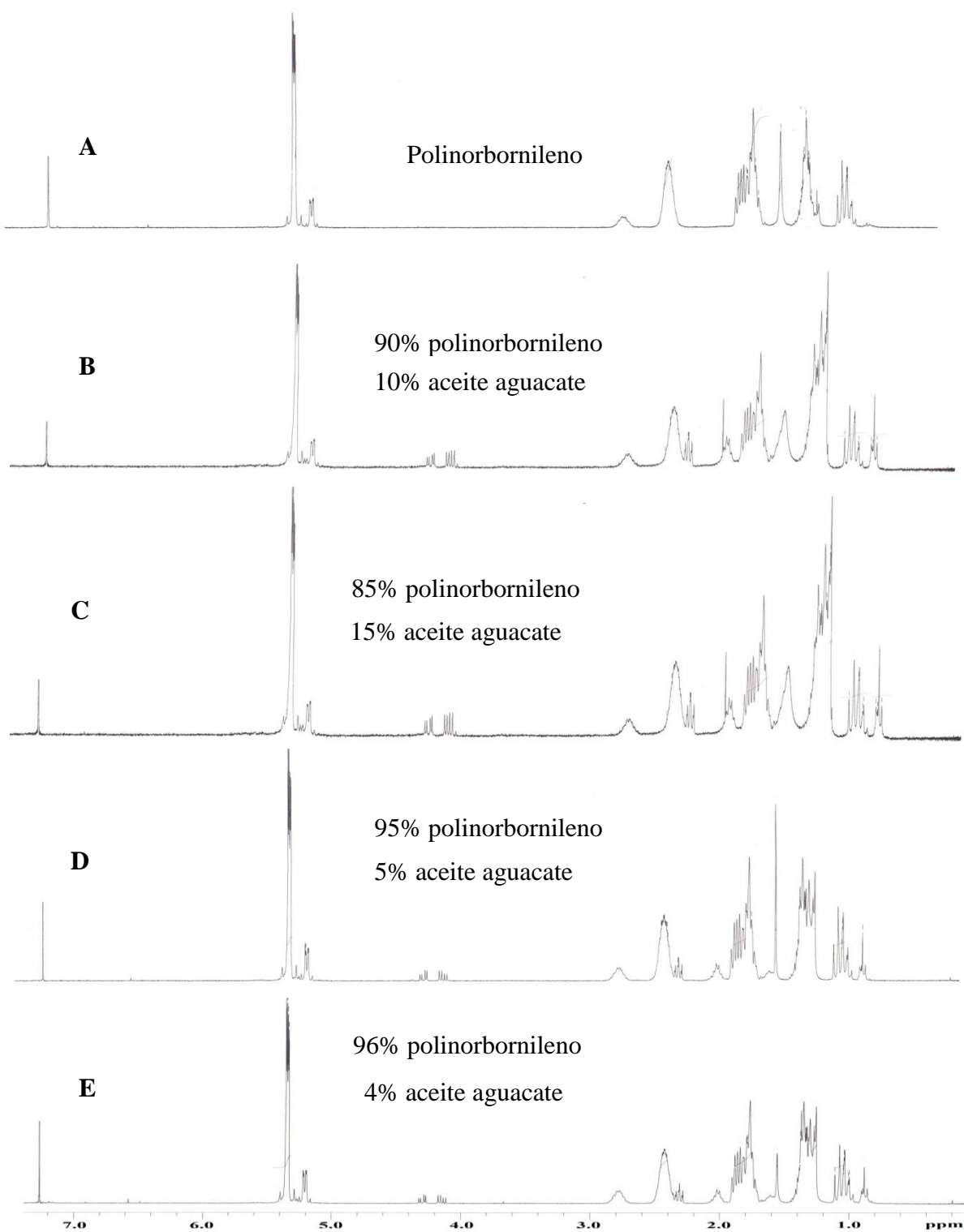


Figura 29. Espectros ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) del polinorbornileno (**A**) y biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate con relaciones molares de [norbornileno]/[ATC]= 1:1, 2:1, 10:1 y 50:1 (**B**, **C**, **D** y **E**, respectivamente).

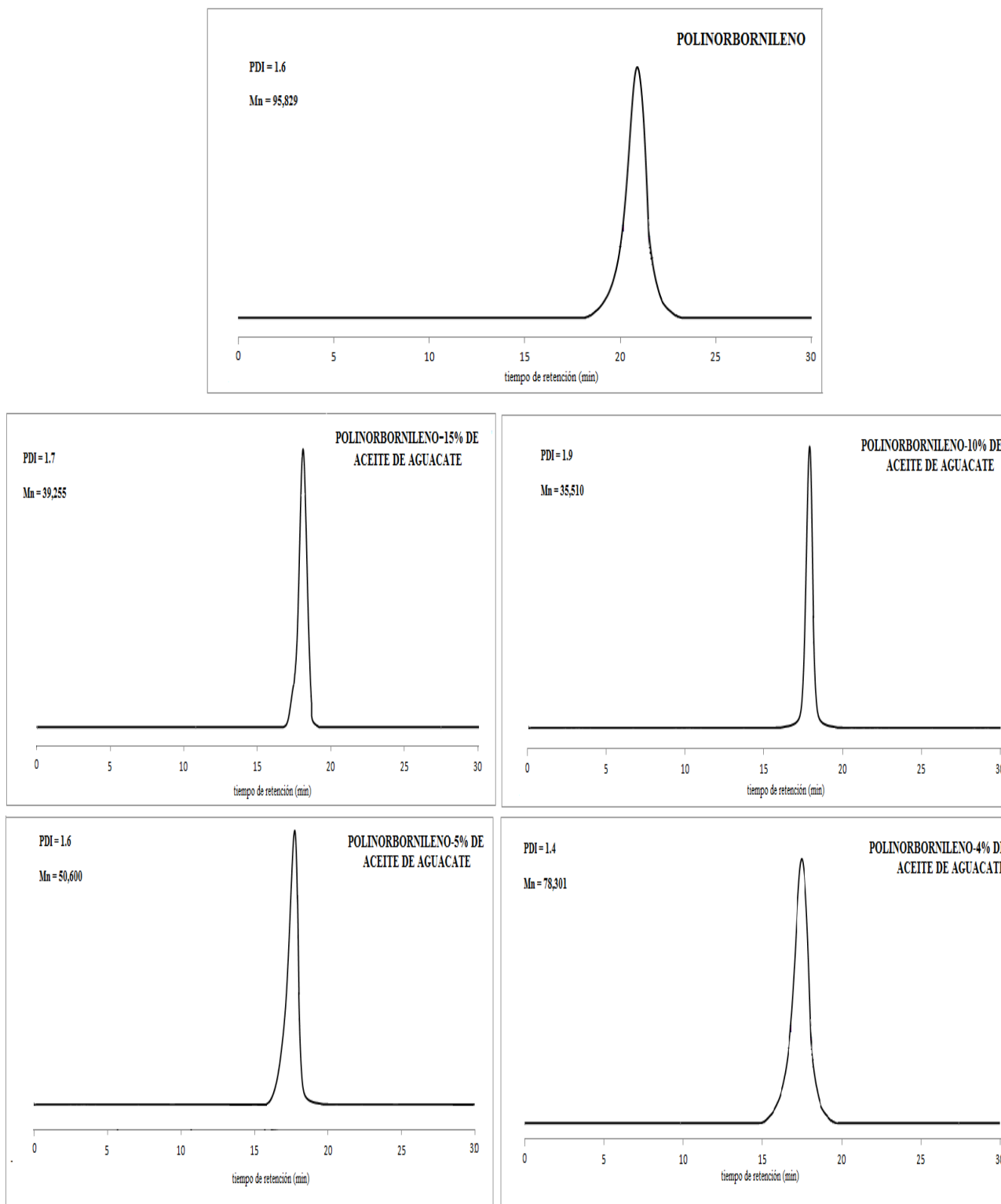


Figura 30. Cromatogramas de GPC de los biopolímeros obtenidos en las reacciones vía ROMP del norbornileno en presencia del aceite de aguacate.

La **Tabla 19** muestra las propiedades térmicas y mecánicas de los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate con relaciones molares [norbornileno]/[ATC] = 2:1 (**PNB-15**), 10:1 (**PNB-5**) y 50:1 (**PNB-4**). Se observa, que la temperatura de transición vítrea (T_g) del polinorbornileno es de 31°C y esto disminuye ligeramente al incorporarse el aceite de aguacate. Esto puede ser explicado, por la incorporación de las largas cadenas del triglicérido del aceite que tiene grupos ésteres (-O-C=O) y grupos metilenos (-CH₂) haciendo a la macromolécula más flexible. La **Figura 31** presenta la tendencia de las T_g 's de estos materiales poliméricos.

Tabla 19. Propiedades térmicas y mecánicas de los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate ([M] = 1 molar (1,2-dicloroetano), [C=C]/[Ru]=1000, T=50°C, t = 12 hrs).

Material	$\frac{[Norb]}{[ATC]}$ ^a	Rend ^b (%)	M_n ^c (GPC)	PDI ^c (GPC)	T_g ^d (°C)	T_d ^e (°C)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
PNB	-	98	95,829	1.6	31	411	67.37	0.88
PNB-15	2:1	89	39,255	1.7	27	385	3.96	11.59
PNB-5	10:1	87	50,600	1.6	29	390	42.13	0.55
PNB-4	50:1	90	78,301	1.4	29	392	58.95	0.77

^a relación molar [Norbornileno]/[ATC]. ^b Rendimiento de los productos aislados. ^c M_n determinado por GPC utilizando como eluyente el THF y el PS monodisperso como estándar. ^d T_g , temperatura de transición vítrea (determinado por análisis termomecánico (TMA)). ^e T_d , temperatura de descomposición: temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso (determinado por análisis 140ermogravimétrico (TGA)).

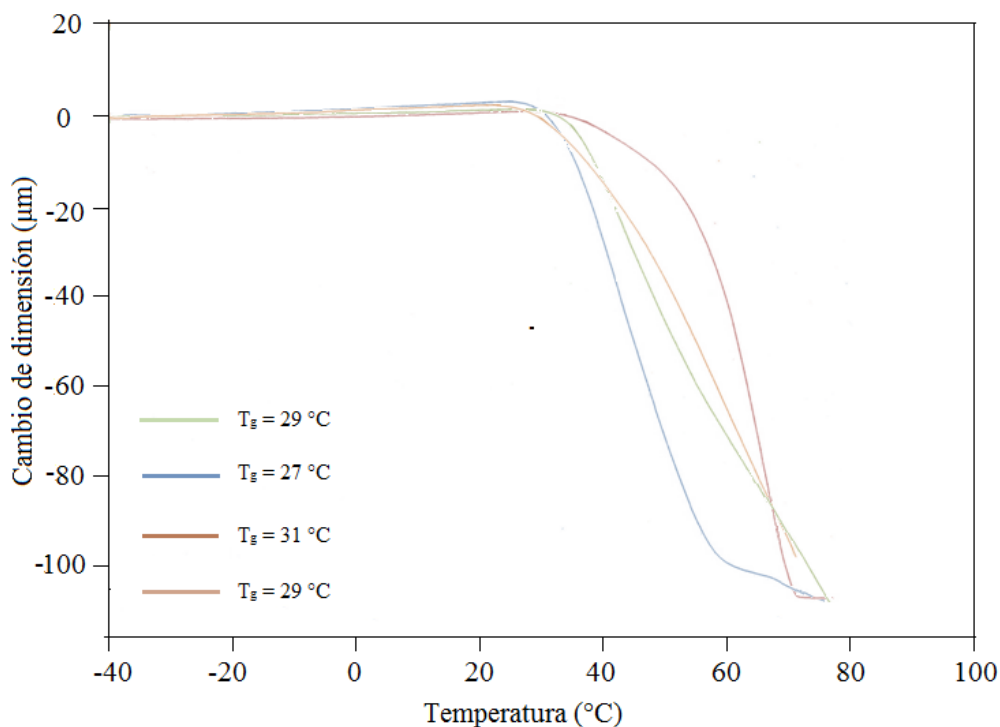


Figura 31. Tendencia de la temperatura de transición vítrea (T_g) para el polinorbornileno y los biopolímeros de norbornileno-aceite de aguacate.

La estabilidad térmica de los biopolímeros sintetizados, se estudió a partir del análisis termogravimétrico. Los biopolímeros mostraron buena estabilidad térmica al ataque de descomposición. La tendencia de la temperatura de descomposición (T_d) de los biopolímeros presentaron valores ligeramente menores, 385°C (**PNB-15**), 390°C (**PNB-5**) y 392°C (**PNB-4**), respectivamente, comparados al polinorbornileno (411°C).

Las propiedades mecánicas de los biopolímeros fueron determinadas por un ensayo de tracción. La **Tabla 19** muestra que el **PNB** tiene un módulo de Young = 67.37 MPa el cual va disminuyendo ligeramente con la incorporación del aceite de aguacate a un 4% y 5% (*reacciones 3 y 4*). El biopolímero con un 15% de incorporación de aceite **PNB-15** tuvo un módulo de Young con un orden de magnitud menor comparado al **PNB** de 3.96 MPa y una resistencia a la tensión de 11.59 MPa (*reacción 2*). El biopolímero **PNB-15** fue empleado para la preparación de una membrana para la separación de gases a diferentes presiones y; más adelante será explicado.

La **Figura 32** muestra el patrón de difracción de rayos-X del biopolímero **PNB-15**. El **PNB-15** muestra un patrón de difracción con picos alrededor de los 9.6, 18 y 19 grados en la escala 2θ , que indican la formación de regiones cristalinas asociadas a la incorporación del aceite.

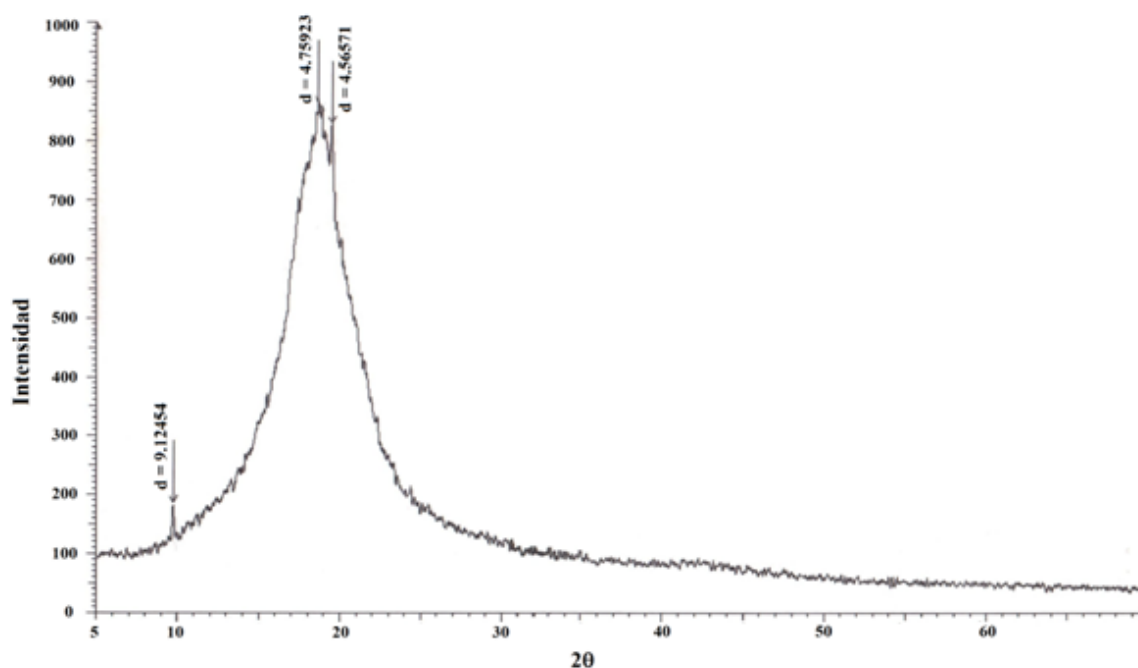


Figura 32. Patrón de difracción de rayos-X del biopolímero **PNB-15** con un contenido de un 15% de aceite de aguacate en el polinorbornileno.

VI.1 PERMEABILIDAD DE GASES

La separación de gases empleando membranas poliméricas, ha llegado a ser importante en la industria química, por ejemplo en la recuperación del metano del biogás, la separación o purificación de gases donde se obtiene helio del gas natural, así como el enriquecimiento de oxígeno y nitrógeno a partir del aire para la combustión industrial y para prevenir la oxidación, respectivamente. El material de la membrana y su morfología son factores que determinan críticamente su funcionamiento los polímeros, aplicables en membranas, deben ser materiales altamente permeables y selectivos. En la fabricación de membranas, se encuentran diversos tipos de materiales, tales como: las polisulfonas, poliimidas, polinorbornilenos, y policarbonatos y muestran ser atractivos al transporte de gases [145, 146]. Trabajos reportados sugieren que los polinorbornilenos y sus derivados son candidatos a la preparación de membranas para separar mezclas de gases obteniendo buenas propiedades de permeabilidad. Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se han sintetizado con polinorbornilenos modificados con aceite de aguacate y soya, lo cual es una alternativa para la obtención de biopolímeros aplicables a la separación de gases.

Esta investigación estuvo además basada en realizar mediciones para las propiedades de transporte en diferentes gases para el biopolímero de norbornileno-aceite de aguacate con un 15% de incorporación (**PNB-15**). Se determinaron los coeficientes de permeabilidad (P) y difusión (D) para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, a una temperatura de 35°C y presiones de 2, 5, 7.5 y 10 atm. Los coeficientes de solubilidad (S) fueron calculados a partir de la ecuación $P = D \cdot S$. El tiempo de retardo (θ) que se define como el tiempo que tarda un gas en recorrer un espesor de la membrana fue calculado empleando la siguiente ecuación: $\theta = l^2/6D$ (l = espesor de la membrana).

Las propiedades de transporte de la membrana biopolimérica son mostrados en la **Tabla 20**. Los coeficientes de permeabilidad fueron determinados con el objetivo de obtener información de la permselectividad en función a este material.

En la **Tabla 20** se observa que conforme aumenta la presión para los gases O₂ y CO₂, la permeabilidad y la solubilidad disminuyen ligeramente; esto se debe a que en el estado vítreo (por debajo de su T_g), la solubilidad es una función decreciente de la presión y que comúnmente se interpreta en términos del modelo de modo dual [147]. Se observa además, que la permeabilidad disminuye en el siguiente orden a 2 atm.: $P(\text{He}) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) > P(\text{CH}_4)$.

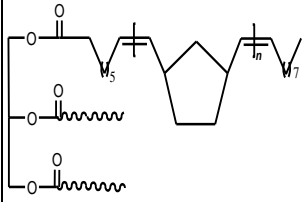

Tabla 20. Propiedades de transporte en la membrana biopolimérica norbornileno-aceite de aguacate (15%) (**PNB-15**) a una temperatura de 35°C (tiempo de retardo (θ), coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S)).

Gas	Presión atm.	P Barrer	D*10 ⁷ cm ² /s	θ Seg	S*10 ³ cm ³ (STP)/cm ³ cmHg
He	2	12.76	88.30	1.88	0.14
N ₂	2	1.10	1.48	112.61	0.74
CH ₄	2	0.94	0.68	245.09	1.38
O ₂	2	1.25	0.51	326.79	2.45
	5	0.56	0.65	256.41	0.87
	7.5	0.34	0.42	396.82	0.81
CO ₂	2	5.02	1.11	150.15	4.50
	5	2.83	1.06	157.23	2.67
	10	1.36	0.73	228.31	1.86

P [=] Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)*cm/(cm²*s*cmHg)

Por otro lado, las propiedades de transporte del **PNB-15** fueron comparadas con las propiedades del polinorbornileno (**PNB**) reportadas en la literatura [147, 148], estos resultados mostrados en la **Tabla 21**. Para el **PNB**, no se reportan propiedades de transporte del gas He debido a que este tiene un tiempo de retardo muy corto y por tanto no permite su determinación. El biopolímero **PNB-15** muestra que la constante de permeabilidad (P) del gas He es la más alta comparada al resto de los gases. El biopolímero **PNB-15** presentó coeficientes de permeabilidad ligeramente menores y coeficientes de difusión (D) mayores comparados con el **PNB**, excepto para el O₂, en donde D es mayor con la membrana **PNB**.

Tabla 21. Valores de las propiedades de transporte (P, S y D) para las membranas de polinorbornileno y el biopolímero de norbornileno-aceite de aguacate. T = 35°C.

Estructura	Membrana	Constantes	He	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
	PNB-15^a	P S*10 ³ D*10 ⁷	12.76 0.14 88.30	1.25 2.45 0.51	1.10 1.48 0.734	0.94 0.68 1.38	5.02 1.11 4.50
	PNB	P S*10 ³ D*10 ⁷	- - -	2.80 1.90 1.50	1.40 3.30 0.44	2.50 6.90 0.36	15.40 9.60 1.60

P [=] Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)*cm/(cm²*s*cmHg); S*10³[=] cm³(STP)/cm³*cmHg; D*10⁷[=] cm²/s.

^aBiopolímero de norbornileno con una incorporación del 15% de aceite de aguacate

Los coeficientes de difusión del **PNB-15** tienen el siguiente orden: $D(\text{He}) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{N}_2) > D(\text{O}_2)$, mientras que la membrana del **PNB** no sigue esta tendencia, ya que el O_2 es el que se difunde más rápido comparado con el N_2 y CH_4 . Por otro lado, los valores del coeficiente de solubilidad fueron determinados en relación al coeficiente de permeabilidad y difusión. El O_2 es el gas más soluble en la membrana biopolimérica, el He y CH_4 son los menos solubles.

Las membranas poliméricas, comúnmente son empleadas para separar el oxígeno y nitrógeno del aire; el metano del biogás y la separación del helio del gas natural en la industria química. La capacidad que tiene una membrana polimérica para separar una mezcla de gases, es obtenida a partir de un factor de separación ideal $\alpha(A/B)$ y su eficiencia de permselectividad para el transporte del gas A con respecto al gas B está definido como: $\alpha(A/B) = P(A)/P(B)$ [149]. Se determinó la permselectividad del CO_2 con respecto al CH_4 , N_2 y O_2 para la membrana **PNB-15** y fue comparada con el **PNB**. Los resultados mostraron que la membrana biopolimérica exhibió valores similares de permselectividad del CO_2 con respecto al CH_4 y O_2 ; y valores similares del O_2 con respecto al N_2 comparado con el **PNB**, tal como lo muestra la **Tabla 22**. Sin embargo, la membrana **PNB-15** no resultó ser tan selectiva a la permeabilidad del CO_2 con respecto al N_2 y a la permeabilidad del CH_4 con respecto al N_2 ; teniendo un orden de magnitud menor relacionado a la membrana **PNB**.

Tabla 22. Coeficientes de permselectividad para las membranas **PNB-15** y **PNB**.

Membrana	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$
PNB-15^a	5.34	4.56	4.01	1.13	0.85
PNB	6.16	11.00	5.50	2.00	1.78

^a Biopolímero de norbornileno con una incorporación del 15% de aceite de aguacate

Utilizando la ecuación de permselectividad ($\alpha(A/B) = P(A)/P(B)$), es posible factorizar el coeficiente de permselectividad mediante dos contribuciones:

1. Contribución de la selectividad de la difusión definida por:

$$\alpha_D(A/B) = \frac{D(A)}{D(B)}$$

2. Contribución de la selectividad de la solubilidad definida por:

$$\alpha_S(A/B) = \frac{S(A)}{S(B)}$$

Estas contribuciones de la selectividad y difusión van a permitir determinar que factor es el que predomina en la separación de gases.

En las *Tablas 23* y *24* se muestran los factores de selectividad y difusión del **PNB-15** y el **PNB**. El factor de selectividad de la difusión del CO₂ con respecto al CH₄, N₂ y O₂ fueron de $\alpha_D = 3.3, 6.1$ y 8.8 respectivamente (*Tabla 23*), los factores de selectividad de la solubilidad fueron de $\alpha_S = 1.6, 0.8$ y 0.5 respectivamente (*Tabla 24*). Con estos resultados se observa que $\alpha_D > \alpha_S$ para el CO₂ en relación al los gases CH₄, N₂ y O₂; por lo tanto la contribución de la selectividad a la difusión es el que predomina en el factor de separación de estos gases. Lo anterior sugiere que el proceso de difusión es el responsable de la permselectividad de la membrana **PNB-15** hacia el CO₂. Por otra parte se observa que el factor de selectividad de la difusión para **PNB-15** es mayor comparado al **PNB** para el CO₂ en relación al N₂ y O₂ y, para el O₂ en relación al N₂. Asimismo el factor de selectividad de la solubilidad es ligeramente mayor en **PNB-15** que en el **PNB** para el gas CO₂ en relación al CH₄ y, para el gas O₂ en relación al N₂.

Tabla 23. Factor de selectividad de la difusión para las membranas **PNB-15** y **PNB**.

Membrana	$\alpha_D(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha_D(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha_D(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	$\alpha_D(\text{O}_2/\text{N}_2)$
PNB-15^a	3.3	6.1	8.8	6.1
PNB	4.4	3.6	1.1	3.4

^a Biopolímero de norbornileno con una incorporación del 15% de aceite de aguacate

Tabla 24. Factor de selectividad de la solubilidad para las membranas **PNB-15** y **PNB**.

Membrana	$\alpha_S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha_S(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha_S(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	$\alpha_S(\text{O}_2/\text{N}_2)$
PNB-15^a	1.6	0.8	0.5	1.7
PNB	1.4	2.9	5	0.6

^a Biopolímero de norbornileno con una incorporación del 15% de aceite de aguacate

VI.2 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN DEL BIOPOLÍMERO DE NORBORNILENO CON ACEITE DE AGUACATE (PNB-15)

Se realizaron pruebas de biodegradación de las películas de polinorbornileno con diferentes porcentajes de incorporación de aceite de aguacate, con la finalidad de conocer el porcentaje de biodegradación en función del tiempo; para ello se utilizó la composta elaborada con residuos orgánicos.

Se probó la biodegradación en el polinorbornileno (**PNB**) y los biopolímeros de norbornileno modificados con aceite de aguacate en porcentajes de 15, 5 y 4% (**PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4**, respectivamente) como lo muestra la *Tabla 25*. Por cada muestra se prepararon 11 películas utilizando la técnica de casting (en cloroformo) y se midieron sus espesores con un micrómetro digital, tomando tres mediciones de cada muestra y calculando el promedio aritmético.

La composta fue formada con desechos orgánicos de residuos orgánicos. Las muestras de biodegradación contenidas, en la materia orgánica, fueron degradadas en un medio aeróbico (presencia de oxígeno) por medio de la reproducción masiva de bacterias aerobias termófilas que están presentes en forma natural, en cualquier lugar. La composta preparada es conocida como composta aerobia activa o en frío ya que no hay control de la temperatura y los procesos son naturales a temperatura ambiente. En este proceso biológico intervienen la población microbiana como las bacterias actomicetos y los hongos que son responsables de la mayor actividad de la biodegradación. Los principales productos de la degradación de composta por un medio anaerobio son el dióxido de carbono y agua.

Las pruebas de biodegradación consistieron en introducir las películas en recipientes con composta (elaborada con residuos orgánicos), estas películas tuvieron que ser enterradas para asegurar una biodegradación en toda el área de las muestras. Se tomó como muestra estándar al polinorbornileno sin aceite de aguacate (**PNB**). Los biopolímeros a biodegradarse fueron los polinorbornilenos con una incorporación del 15% (**PNB-15**), 5% (**PNB-5**) y 4% (**PNB-4**) de aceite. Los recipientes con la muestra y composta fueron sellados con papel aluminio manteniéndose en un lugar fresco a condiciones de temperatura y presión estándares. En la *Tabla 25* se muestra el tiempo que permaneció cada película dentro de la composta. El intervalo en el que se desenterraron las películas fue de 5 a 180 días, entonces, se tomaron fotografías para observar su descomposición. Finalmente, las películas fueron secadas a vacío y pesadas con la finalidad de conocer la pérdida de peso que presentaron después de la biodegradación.

Tabla 25. Pruebas de biodegradación del **PNB** y polinorbornileno modificado con aceite de aguacate **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4**.

Muestra	[norb]:[ATC]	Tiempo Días	Peso final Mg	Mn (GPC)	Muestra	[norb]:[ATC]	Tiempo días	Peso final mg	Mn (GPC)
PNB					PNB-5 <u>5% incorporación de aceite de aguacate</u>				
Espesor = 0.02 mm					Espesor = 0.018 mm				
1	-	0	79.60	95,829	1	10:1	0	82.81	50,600
2	-	5	79.60	95,820	2	10:1	5	82.61	50,570
3	-	15	79.60	95,820	3	10:1	15	82.61	50,502
4	-	30	79.60	95,410	4	10:1	30	81.71	50,098
5	-	45	79.60	95,361	5	10:1	45	81.71	48,553
6	-	60	79.40	94,800	6	10:1	60	81.61	47,696
7	-	75	78.80	94,780	7	10:1	75	80.41	47,370
8	-	96	78.50	92,967	8	10:1	96	78.21	45,961
9	-	117	78.35	92,723	9	10:1	117	77.91	44,780
10	-	138	77.62	90,998	10	10:1	138	76.31	43,463
11	-	159	77.60	90,014	11	10:1	159	75.11	41,281
12	-	180	77.40	89,796	12	10:1	180	74.51	40,700
PNB-15 <u>15% incorporación de aceite de aguacate</u>					PNB-4 <u>4% incorporación de aceite de aguacate</u>				
Espesor = 0.02 mm					Espesor = 0.019 mm				
1	2:1	0	81.35	39,255	1	50:1	0	78.32	78,301
2	2:1	5	79.35	39,001	2	50:1	5	78.00	78,280
3	2:1	15	72.55	38,458	3	50:1	15	77.22	78,101
4	2:1	30	70.15	37,135	4	50:1	30	77.12	77,033
5	2:1	45	68.95	35,510	5	50:1	45	76.62	76,861
6	2:1	60	67.15	31,411	6	50:1	60	76.62	76,412
7	2:1	75	66.15	27,360	7	50:1	75	76.12	75,944
8	2:1	96	65.05	24,180	8	50:1	96	75.72	74,213
9	2:1	117	64.35	22,912	9	50:1	117	75.22	73,963
10	2:1	138	63.05	22,158	10	50:1	138	74.82	73,610
11	2:1	159	61.45	21,759	11	50:1	159	74.32	73,459
12	2:1	180	59.35	18,981	12	50:1	180	73.52	71,210

Se observa en la **Tabla 25**, que en un tiempo de 60 a 180 días el **PNB** perdió sólo 2.2 mg de su peso inicial (79.6mg), por lo que el **PNB** no presentó una variación considerable de pérdida de peso. Sin embargo, las muestras del biopolímero **PNB-15** con un 15% de incorporación de aceite de aguacate tuvieron como resultado una biodegradación en función del tiempo, con una pérdida considerable de peso. El **PNB-15** logró biodegradarse 22 mg de su peso inicial (81.35 mg) en un tiempo de 180 días, en tanto que el **PNB-5** con un 5% de incorporación de aceite, logró una pérdida de 8.3 mg de su peso inicial y el **PNB-4** con un 4% de incorporación de aceite, sólo perdió 4.8 mg con un peso inicial de 78.32 mg. En la **Figura 33** se muestra la tendencia de biodegradación del polinorbornileno y las películas de polinorbornileno modificado con aceite, en función del tiempo.

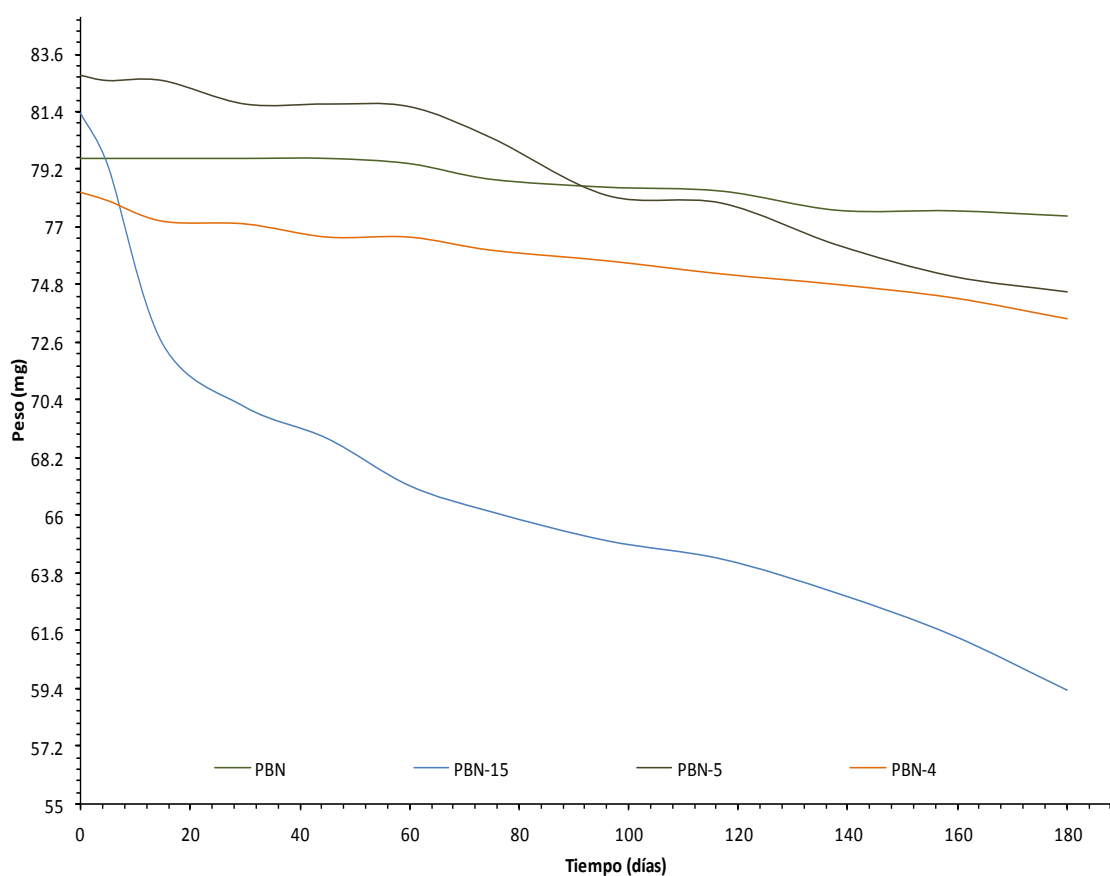


Figura 33. Pérdida de peso del polinorbornileno (**PNB**) y polinorbornileno modificado con aceite de aguacate con un 15%, 5% y 4%, **PNB-15**, **PNB-5** y **PNB-4**, respectivamente; en la biodegradación con composta.

Además, los pesos moleculares del **PNB** y los biopolímeros, fueron determinados por la técnica de GPC. Como se muestra en la **Tabla 25**, el **PNB** con un peso molecular inicial de $M_n = 95,829$, tuvo un peso final de $M_n = 89,796$ en un tiempo de 180 días. Se observa en la

Figura 34 la tendencia de pérdida de peso molecular del **PNB**, el cual es casi lineal. Esta tendencia la siguen los materiales **PNB-5** ($M_n=50,600$ inicial) y **PNB-4** ($M_n=78301$ inicial) mostrando, con pérdidas, un peso molecular de $M_n=40,700$ y $71,210$, respectivamente. El **PNB-15** mostró una considerable pérdida de peso molecular, siendo su M_n inicial de $39,255$ y degradándose hasta $M_n=18,981$, en un tiempo de 180 días.

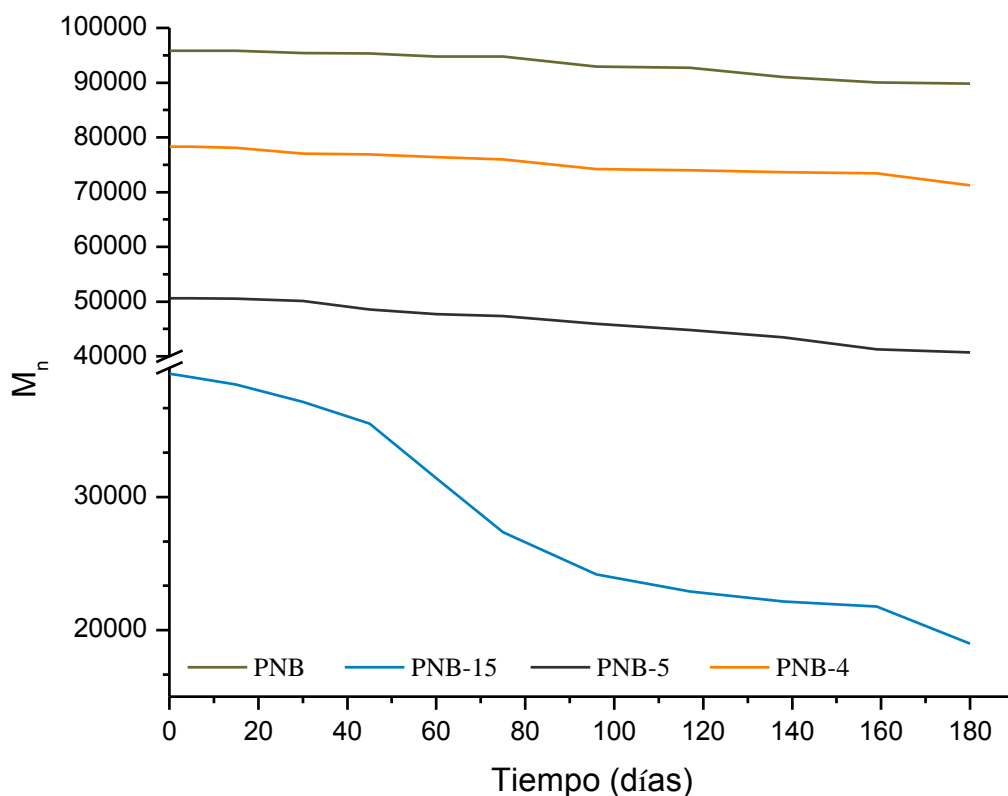
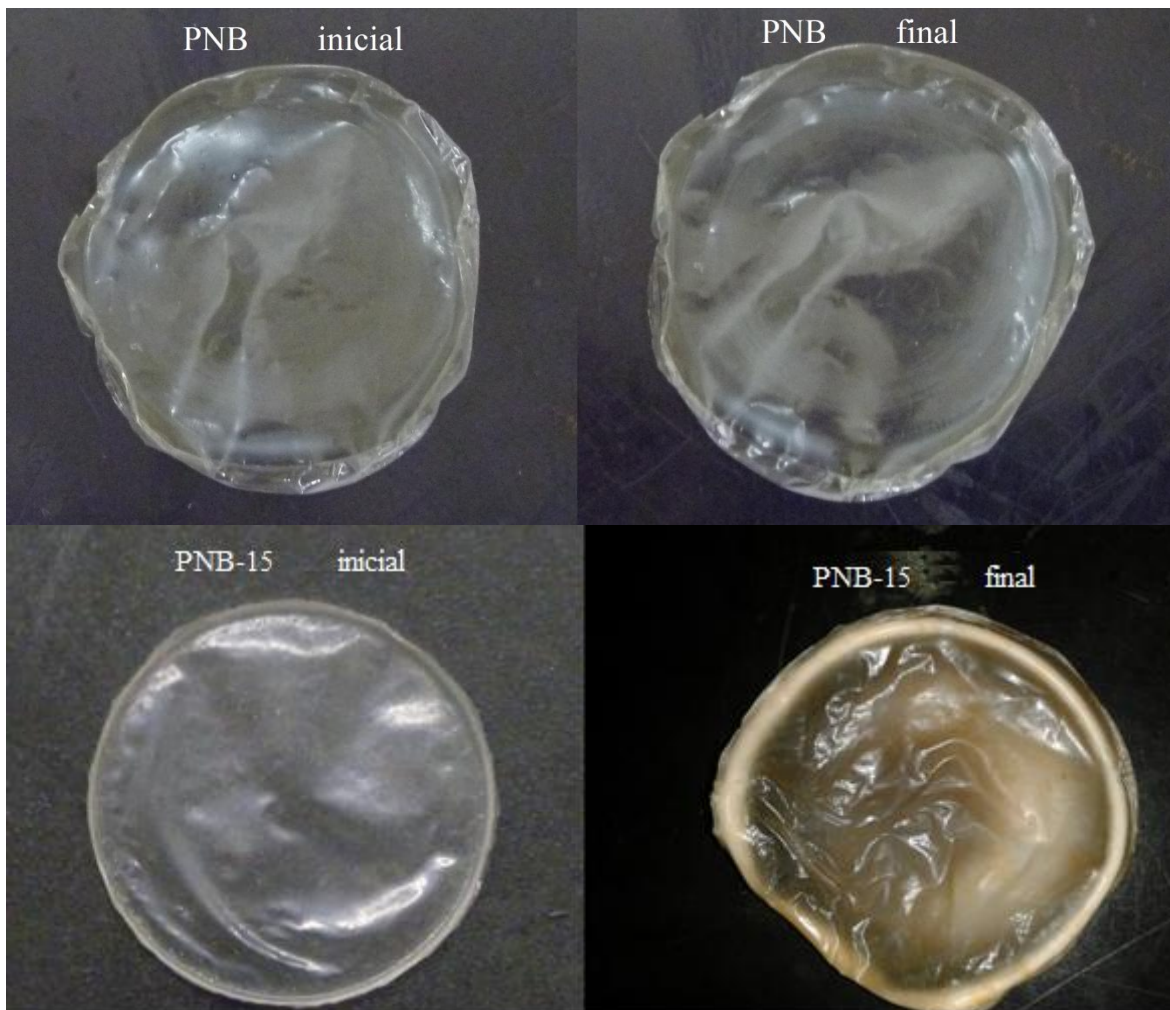


Figura 34. Pérdida de los pesos moleculares obtenidos por GPC, del polinorbornileno (PNB) y el polinorbornileno modificado con aceite de aguacate con un 15%, 5% y 4%, **PNB-15, PNB-5 y PNB-4** respectivamente.

Finalmente, el **Esquema 42**, representa una imagen del polinorbornileno (**PNB**) y el biopolímero de norbornileno con un 15% de incorporación de aceite de aguacate (**PNB-15**) antes ($t=0$) y después ($t=180$ días) de la biodegradación empleando la composta. A medida que pasaba el tiempo, las muestras de **PNB-15**, perdían peso continuamente volviéndose muestras frágiles. Sin embargo el **PNB** no presentó gran pérdida de peso, siendo la muestra final similar a la inicial.



Esquema 42. Fotos antes y después de la biodegradación con composta para el biopolímero **PNB** y **PNB-15**.

VII

CONCLUSIONES

- En la presente investigación se mostró que los derivados de acetilenos terminales fueron muy eficientes precursores de carbeno en la preparación de nuevos complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ (R= aril, ciclohexeno; L= PPh_3 , PCy_3). Estos catalizadores presentan una notable estabilidad hacia el oxígeno y la humedad.
- Los complejos $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ (R= aril, ciclohexeno) mostraron altos rendimientos a del dímero $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$, de derivados de acetilenos terminales y triciclohexilfosfina. Por esta vía de síntesis, fue posible la formación selectiva de los nuevos complejos de vinilideno **IIC**, **III**, **IV** y **V**. Las estructuras cristalinas de los complejos **IIC**, **III**, **IV** y **V** mostraron que las moléculas presentan una estructura piramidal cuadrada distorsionada, donde los ligandos triciclohexylfosfinas y los átomos de cloro forman la base cuadrada de la pirámide, encontrándose en posición del ápice el ligando vinilideno.
- El estudio de la actividad catalítica en la degradación de hules, mostró que los catalizadores de vinilideno con ligandos PCy_3 fueron más activos comparados con los catalizadores con ligandos PPh_3 . Se demostró que los catalizadores de rutenio-vinilideno **IIC**, **III**, **IV** y **V**, sintetizados en esta investigación, son excelentes complejos en las degradaciones vía metátesis del hule natural (HN) y del copolímero estireno-butadieno (SBR). Los aceites vegetales empleados como agentes de transferencia de cadena (ATC's) y como disolventes verdes, empleados en estas reacciones, mostraron ser una alternativa en la química verde para la obtención de productos de alto valor comercial.
 - Las reacciones de degradación del HN y SBR utilizando como ATC al aceite de aguacate, permitieron la formación de los productos triésteres de ácidos grasos y oligómeros; los cuales pueden ser empleados como adhesivos, pinturas y en la obtención de biocombustibles. Los productos de degradación presentaron pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$ y distribuciones de pesos moleculares cercanas a 2, así como rendimientos en el intervalo de 92-97%. Los microbloques de poliestireno que no participaron en la reacción de degradación del SBR pudieron ser recuperados.

- Las reacciones de degradación del HN y SBR utilizando como ATC el *d*-limoneno, contenido en el aceite de mandarina, permitieron la formación de oligómeros con grupos terminales terpenos y con rendimientos en el intervalo de 91-97% y distribuciones de pesos moleculares cercanas a 2. Las reacciones de degradación del SBR mostraron alta selectividad para la formación de oligómeros de la serie G_m (con $m=1-4$ unidades de butadieno) con, pesos moleculares del orden $M_n \times 10^2$; en tanto que los productos de degradación del HN fueron oligómeros con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^3$.
- La polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) del norbornileno modificado con aceite de aguacate utilizando el catalizador vinilideno **III** ha sido efectuada con éxito. Los polímeros obtenidos con una incorporación del 15 % (**PNB-15**), 5% (**PNB-5**) y 4% (**PNB-4**) de aceite de aguacate presentaron pesos moleculares, M_n , que van de 2.8×10^5 a 7.8×10^4 , distribuciones de pesos moleculares que oscilan entre 1.4 y 1.8; así como rendimientos en el rango de 89-93%.
- El biopolímero **PNB-15** mostró una posible aplicación en membranas para la separación de gases He, N₂, O₂, CH₄ y CO₂, mostrando que la contribución de la selectividad a la difusión (α_D) para el CO₂ en relación a los gases CH₄, N₂ y O₂, es la que predomina en el factor de separación, lo que sugiere que el proceso de difusión es el responsable de la permselectividad de la membrana del CO₂.
- La biodegradación con composta, elaborada de residuos orgánicos, de los biopolímeros **PNB-4**, **PNB-5** y **PNB-15** y el polinorbornileno **PNB**, fue llevada a cabo y el **PNB-15**, logró biodegradarse 22 mg de su peso inicial (81.35 mg) en un tiempo de 180 días; mayor comparado con el resto de los biopolímeros y el **PNB**.

REFERENCIAS

- [1] H.S. Eleuterio, *U.S. PATENT* 3,074,918, **1963** (*Chem. Abstr.* **1961**, 55, 84720).
- [2] E.F. Peters, B.L. Evering, *U.S. PATENT* 2,963,447, **1960** (*Chem. Abstr.* **1961**, 55, 29435)
- [3] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott., *Tetrahedron letters*, **1967**, 8, 3327-3329.
- [4] N. Calderón, *Accounts of Chemical Research*, **1972**, 5, 127-132.
- [5] K. J. Ivin and J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press: California, **1997**, Chapters: 1 (pp. 1-5, 7), 17 (pp. 397-401), 16 (pp. 375).
- [6] M. Jorgensen, P. Hadwiger, Madsen, R.; Stütz, A. E.; Wrodnigg, T.M. *Current Organic Chemistry*. **2000**, 4, 565-588.
- [7] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34, 18-29.
- [8] J.C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213, 39-495.
- [9] T. J. Katz, J. Mc Ginnis, *Journal of the American Chemical Society*, **1975**, 97, 1592-1594.
- [10] A. Maureen Rouhi, C&EN Washington, *American Chemical Society*, **2002**, 80, 34-38.
- [11] J. A. N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K.W. Scott, *Journal American Chemical Society*, **1968**, 90, 4133-4140.
- [12] Glenn S. Lewandos, R. Pettit, *Journal American Chemical Society*, **1971**, 93, 7087-7088.
- [13] R. H. Grubbs, T. K. Brunck, *Journal American Chemical Society*, **1972**, 94, 2538-2540.
- [14] R. R. Schrock, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8141-8153.

- [15] R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117-7140.
- [16] C.Fu. Gregory, S.T. Nguyen, R. H. Grubbs, *Journal American Chemical Society*, **1993**, 115, 9858-9859.
- [17] S.T. Nguyen, L.K. Johnson and R. H. Grubbs, *Journal American Chemical Society*, **1992**, 114, 3974-3975.
- [18] P. Yates, B.L. Shapiro, *Journal Organic Chemistry*. **1958**, 23, 759-760.
- [19] G. L. Closs, R.A. Moss, *Journal American Chemical Society*, **1964**, 86, 4042-4053.
- [20] P. Schwab, M.B. France, J.W Ziller, R.H. Grubbs, *Angewandte Chemie International Editon in English*, **1995**, 34, 2039–2041.
- [21] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *Journal American Chemical Society*, **1996**, 118, 100–110.
- [22] S. Chang, L. Jones, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1998**, 17, 3460-3465.
- [23] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1998**, 17, 2758-2767.
- [24] A.J. Arduengo, *Accounts of Chemical Research*, **1999**, 32, 913-921.
- [25] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angewandte Chemie International Editon*, **1998**, 37, 2490-2493.
- [26] W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie International Editon*, **1999**, 38, 262.
- [27] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 2247-2250.
- [28] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R. H. Grubbs, *Organic Letters*, **1999**, 1, 953-956.
- [29] M.I. Bruce, A. G. Swincer, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1983**, 22, 59-128
- [30] R.B. King, and M.S. Saran, *Chemical Communications*, **1972**, 1053-1054.

- [31] R.B. King, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1974**, 239, 171-179.
- [32] C. Bruneau and P.H. Dixneuf, *Accounts of Chemical Research*, **1999**, 32, 311-323.
- [33] R.B. King, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 1533-1541.
- [34] Yasuo Wakatsuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, 689, 4092-4109.
- [35] D. Schneider, H. Werner, *Angewandte Chemie International Edition English*. **1991**, 30, 700-702.
- [36] H. Sakurai, T. Fujii, K. Sakamoto, *Chemistry Letters*, **1992**, 5, 339-342.
- [37] H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics*, 1994, 13, 1089-1097.
- [38] H. Werner, R.W. Lass, O. Gevert, J. Wolf, *Organometallics*, 1997, 16, 4077-4088.
- [39] J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschon, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 412, 617-618.
- [40] M. Baum, N. Mahr, H. Werner, *Chemische Berichte*, **1994**, 127, 1877-1886.
- [41] D.C. Miller, R.J. Angelici, *Organometallics*, **1991**, 10, 79-89.
- [42] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaky, K. Morokuma, *Journal American Chemical Society*, **1994**, 116, 805-811.
- [43] Y. Wakatsuki, H. Yamazaky, N. Kumegawa, T. Satoh, and J.Y. Satoh, *Journal American Chemical Society*, **1991**, 113, 9604-9610.
- [44] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. Gonzalez-Herrero, H. Werner, *Organometallics*, **1996**, 15, 1960-1962.
- [45] M.A. Tlenkopatchev, A. Barcenas and H. Joachin. Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. *5th Pacific Polymer Conference*, **1997**, 451.
- [46] V.G. Maya, A.P. Contreras, M.A. Canseco, M.A. Tlenkopatchev, *Reactive and Functional Polymers*, **2001**, 49, 145-150.

- [47] A.P. Contreras, A.M. Cerda, M.A. Tlenkoparchev, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2002**, 203, 1811-1818.
- [48] H. Katayama and F. Ozawa, *Chemistry Letters*, **1998**, 27, 68-68.
- [49] T. Opstal, F. Verpoort, *Letter*, **2003**, 314-320.
- [50] H. Katayama and F. Ozawa. *Organometallics*, **1998**, 17, 5190-5196.
- [51] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 606, 16-25.
- [52] M. Ulman, R.H. Grubbs, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, 64, 7202-7207.
- [53] C. W. Bielawski, Robert H. Grubbs, *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32, 1-29.
- [54] J. Wolf, W. Stüer, C. Grunwald, H. Werner, P. Schwab, and M. Schulz, *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, 37, 1124-1126.
- [55] Stüer, W., Weberndüorfer, B., Wolf, J. and Werner, H. (**2005**) *Dalton Transactions*, **1796**.
- [56] Louie, J. and Grubbs, R.H. (**2001**) *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 247.
- [57] A. Martínez, S. Gutierrez, M.A.Tlenkopatchev, *Patente MX/a/2012/006858*.
- [58] *Chemical Week*, 20 November **1985**, p. 54.
- [59] *Chemical Week*, 16 October **2002**, p. 16.
- [60] A. Wood, *Chemical Week*, 27 February 2002, p. 40; News Release, ABB Lummus Global, 15 April **2002**.
- [61] N. Alperowicz, *Chemical Week*, 6 March **2002**, p. 16.
- [62] J.C. Mol, *Green Chemistry*, **2002**, 4, 5-13.
- [63] A. Corma, S. Iborra, A. Velty. *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 2411-2502.

- [64] J. C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis.*, **1994**, 90, 185-199.
- [65] J. C. Mol; R. Buffon. *Journal. Brazilian Chemical Society*, **1998**, 9, 1-11.
- [66] T. Jacobs, A. Rybak, M. A. R. Meier, *Applied Catalysis*. **2009**, 353, 32–35.
- [67] R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, P. H. Dixneuf, *Green Chemistry*. **2009**, 11, 152–155.
- [68] A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chemistry*, **2007**, 9, 1356–1361.
- [69] A. Behr, J.P. Gomes, Z. Bayrak, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2011**, 113, 189-196.
- [70] A. Behr, J. P. Gomes, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2011**, 7, 1-8
- [71] R.T. Mathers, K.C. McMahon, K. Damodaran, C.J. Retarides and D.J. Kelley, *Macromolecules*. **2006**, 39, 8982-8986
- [72] J.M. Delancey, M.D. Cavazza, M.G. Rendos, C.J. Ulisse, S.G. Palumbo, R.T. Mathers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 3719-3727.
- [73] S. Gutiérrez and M.A. Tlenkopatchev. *Polymer. Bulletin*. **2011**, 66, 1029-1038
- [74] A. Martínez, M.A. Tlenkopatchev, Metathesis degradation of natural rubber in the presence of avocado and mandarin oils using ruthenium alkylidene catalysts. *In Proceedings of European Polymer Congress EPF 2011 and XII Congress of the Specialized Group of Polymer GEP*, Granada, Spain, 26 June–1 July **2011**; p. 652.
- [75] A. Martínez, S.R Gómez, M.A. Tlenkopatchev, Metathesis degradation of poly(styrene-co-butadiene) in presence of natural oils using Ru-alkylidene catalysts. *International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2011*, Huatulco, México, 16-21 October **2011**.
- [76] A. Matínez, S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, *Molecules*, **2012**, 17, 6001-6010
- [77] S. Gutiérrez, “*Tesis de Doctorado, Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación*”, UNAM, Facultad de Química, **2011** (asesor M. A. Tlenkopatchev).

- [78] D. Teegarden, *Polymer Chemistry*, National Science Teachers Association, Arlington, Virginia, **2004**, pág. 41, 42.
- [79] A. Clesielski, *An Introduction to Rubber Technology*. Rapra Technology Limited, United Kingdom, **1999**, pág. 3-6, 14-17.
- [80] R. Sánchez, “Vulcanización y Formulación de Hules”, **2003**, Ed. Limusa, S.A. de C.V.
- [81] B.S. Richard, *Rubber basics*, 1st ed.; Rapra Technology limited, United Kingdom, **2002**, pág. 77-79, 88 y 111.
- [82] J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich. *The Science and Technology of Rubber*, 3^a edición. Elsevier Academic Press. **2005**, pág. 77,78.
- [83] X Reunión de la Red de Popularización de la Ciencia y la Tecnología en América Latina y el Caribe (RED POP - UNESCO) y IV Taller “Ciencia, Comunicación y Sociedad” San José, Costa Rica, 9 al 11 de mayo, **2007**.
- [84] A. Alimuniar, M.A.Yarmo, M.Z. Rahman, S.Kohjiya, Y. Ikeda, and S. Yamashita, *Polymer Bulletin* **1990**, 23, 119-126.
- [85] Yu.V. Korshak, M.A. Tlenkopatchev, B.A. Dolgoplosk, E.G. Avdeikina, D.F. Kutepov, *Journal of Molecular Catalysis* **1982**, 15, 207-218.
- [86] S. Fomine and M.A. Tlenkopatchev, *Organometallics*, **2010**, 29, 1580-1587.
- [87] S. S. Solanky, I. Campistrón, A. Laguerre, J. Pilard, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206, 1057–1063.
- [88] S. Gutiérrez, M. A. Tlenkoparchev, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **2009**, **S1** (4): 1463-1467.
- [89] N. Kiattavith, K. Hummel, *Polymer Degradation and Stability*, **1993**, 41, 1-3.
- [90] V. Lapinte, L. Fontaine, V. Montebault, I. Campistrón, D. Reyx, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 190, 117-129.
- [91] S. Gutierrez, S.M. Vargas, M.A. Tlenkopatchev, *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 83, 149-156.

- [92] Sh.S. Solanky, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Macromolecular Chemistry Physics*, **2005**, 206, 1057-1063.
- [93] Y. Terado, H. Suizu, M. Takagi, M. Ajioka, S. Hiraoka, M. Sakai, H. Suzuki, R. Shinagawa, S. Ogawa, Y. Kotaki, (Mitsui Chemicals, Inc). Process for producing aliphatic poliéster excellent in stability. U.S. Patent. 6,528,617, 2003.
- [94] E.T.H. Vink, K.R. Rábago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad, P.R. Gruber, *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4, 551.
- [95] J.J.G. Van Soest, K. Benes, D. de Wit, *Polymer*, **1996**, 37, 3543-3552.
- [96] J.J.G. Van Soest, S.H.D. Hulleman, D. de Wit, J.F.G. Vliegthart, *Carbohydrate Polymers*, **1996**, 29, 225-232.
- [97] J.J.G. Van Soest, D. de Wit, J.F.G. Vliegthart, *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 61, 1927-1937.
- [98] P.M. Forsell, J.M. Mikkilä, G.K. Moates, R. Parker, *Carbohydrate Polymers*, **1997**, 34, 275-282.
- [99] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis, *Carbohydrate Polymers*, **2004**, 58, 139-147.
- [100] R.A. De Graaf, A.P. Karman, L.P.B.M. Janssen, *Starch*, **2003**, 55, 80-86.
- [101] M. Huang, J. Yu, X. Ma, *Carbohydrate Polymers*, **2005**, 90, 501-507.
- [102] A.L. Da Roz, A.J.F. Carvalho, A. Gandini, A.A.S. Curvelo, *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 63, 417-424.
- [103] M. Thunwall, A. Boldizar, M. Rigdahl, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 981-986.
- [104] Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe (PROBIP), Final Report, Utrecht/Karlsruhe, October **2004**.
- [105] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angewandte Chemie International Editon*, **2005**, 44, 3358-3393.

- [106] K.J. Edgar, C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall, *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26, 1605-1688.
- [107] A.K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, L.T. Drzal, *Polymer Engineering & Science*, **2003**, 43, 1151-1161.
- [108] E.El. Shafee, *Polymer*, **2003**, 44, 3727-3736.
- [109] R.V. Roy, M. Das, R. Banerjee, A.K. Bhowmick, *Process Biochemistry*, **2006**, 41, 181-186.
- [110] J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, M.Aguilar-Vega, *Polymer*, **2007**, 48, 6546-6553.
- [111] J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, *Polymer Bulletin*, **2008**, 61, 689-697.
- [112] J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M.A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. Aguilar-Vega, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2009**, 130, 162-168.
- [113] J. Vargas, E.S. Colin, M.A Tlenkopatchev, *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 1325-1335.
- [114] A.P. Contreras, "Tesis de Doctorado, UNAM, Instituto de Investigaciones en Materiales (México), **2002** (asesor M. A. Tlenkopatchev).
- [115] P.S. Hallman, T.A. Stephenson and G. Wilkinson, *Inorg Synth.*, **1970**, 12, 237-240.
- [116] I. Pri-Bar, O. Buchman, H.J. Krolh, *Journal Organic Chemistry*, **1980**, 45, 4418-4428.
- [117] K.G. Caulton, *Journal American Chemical Society*, **1974**, 96, 3005-3006.
- [118] R. C. J. Vriends, G. Van Koton, K. Vrieze, *Inorganica Chimica Acta*, **1978**, 26, L29. Richard J. Staples, *Getting crystals your crystallographer will treasure*, **2005**, pág. 1-17.
- [119] F. Gunstone, *Inform*, **2000**, 11, 599.
- [120] C. Boelhouwer and J. C. Mol, *Progress in Lipid Research*, **1985**, 24, 243-267.

- [121] P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer and C. Boelhouwer, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1974**, 51, 389-392.
- [122] S.J. La Placa, J.A. Ibers. *Inorganic Chemistry*, **1965**, 4, 778-783.
- [123] R. H. A. Bosma, F. Van Den Aardweg and J. C. Mol, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1981**, 1132-1133.
- [124] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, U.O. Metzger, M. R. G. Klaas, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, 2206-2224.
- [125] J. Patel, S. Mujcinovic, W. Roy Jackson, A.J. Robinson, A. K. Serelisb and C. Such. *Green Chemistry*, **2006**, 8, 450-454.
- [126] S. T. Nguyen, "Tesis de Doctorado: The desings, syntheses, and applications of well-defined, single component group VIII olefin metathesis catalysts. California Institute of Technology, Pasadena, California, **1995**, págs. 47-49.
- [127] G. Pierre, Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis Today* **2007**, 121, 76-91.
- [128] Mol, J.C. Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils. *Top. Catal.*, **2004**, 27, 97-104.
- [129] Bruneau, C.; Fischmeiser, C.; Miao, X.; Malacea, R.; Dixneuf, P.H. Cross-metathesis with acrylonitrile and applications to fatty acid derivatives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2010**, 112, 3-9.
- [130] A. Rybak, M. A. R. Meier, *Green Chemistry*, **2007**, 9, 1356-1361.
- [131] H. Bilel, N. Hamdi, F. Zagrouba, C. Fischmeister, Ch. Bruneau, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1448-1452.
- [132] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 2411-2502.
- [133] B. Eberhard, *Importance, General Structure, and Biosynthesis. Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany, **2006**; pp 1-3.

- [134] J. Armando, Silvestre and G. Alessandro, Terpenes: *Major Sources, Properties and Applications. Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st ed.; Mohamed N.B.; Alessandro G.; Elsevier; Great Britain, **2008**; pp 17-38.
- [135] R.T. Mathers, K. Damodaran, M.G. Rendos, M.S. Lavrich, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1512–1518.
- [136] A.K. Chatterjee, *In Handbook of Metathesis-Applications in Organic Synthesis*; Grubbs, R.H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**; Volume 2, pp. 246-295.
- [137] K.B. Wagener, R.D. Puts, D.W. Smith, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. **1991**, *12*, 419-425.
- [138] J. Konzelman, K.B.A Wagener, *Macromolecules*. **1995**, *28*, 4686-4692.
- [139] E. Thorn-Csanyi, *Rubber Chemistry and Technology* **1994**, *67*, 786-797.
- [140] E. Thorn-Csanyi, J. Hummer, J.U. Zilles, *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, *15*, 797-800.
- [141] E. Thorn-Csanyi, J.U. Zilles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *190*, 85-100.
- [142] A.M.M. Jorge, "Identificación y cuantificación de los componentes principales del aceite esencial del flavedo (cáscara) de *Citrus reshni* (Mandarina Cleopatra), *Citrus reticulata* (Mandarina común) y *Citrus reticulata Blanco* o *Citrus tangerina* (Mandarina Dancy) por medio de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas". Universidad de San Carlos de Guatemala. Guatemala, **2008**. pp 12-25.
- [143] J.C. Bevington and T.N. Huckerby, *European Polymer Journal*, **2006**, *42*, 1433-1436.
- [144] M.A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromolecular. Theory and Simulations*, **2001**, *10*, 441-446.
- [145] A. Pineda Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, and T. Nakagawa, *Polymer Journal*, **2002**, *34*, 49-53.

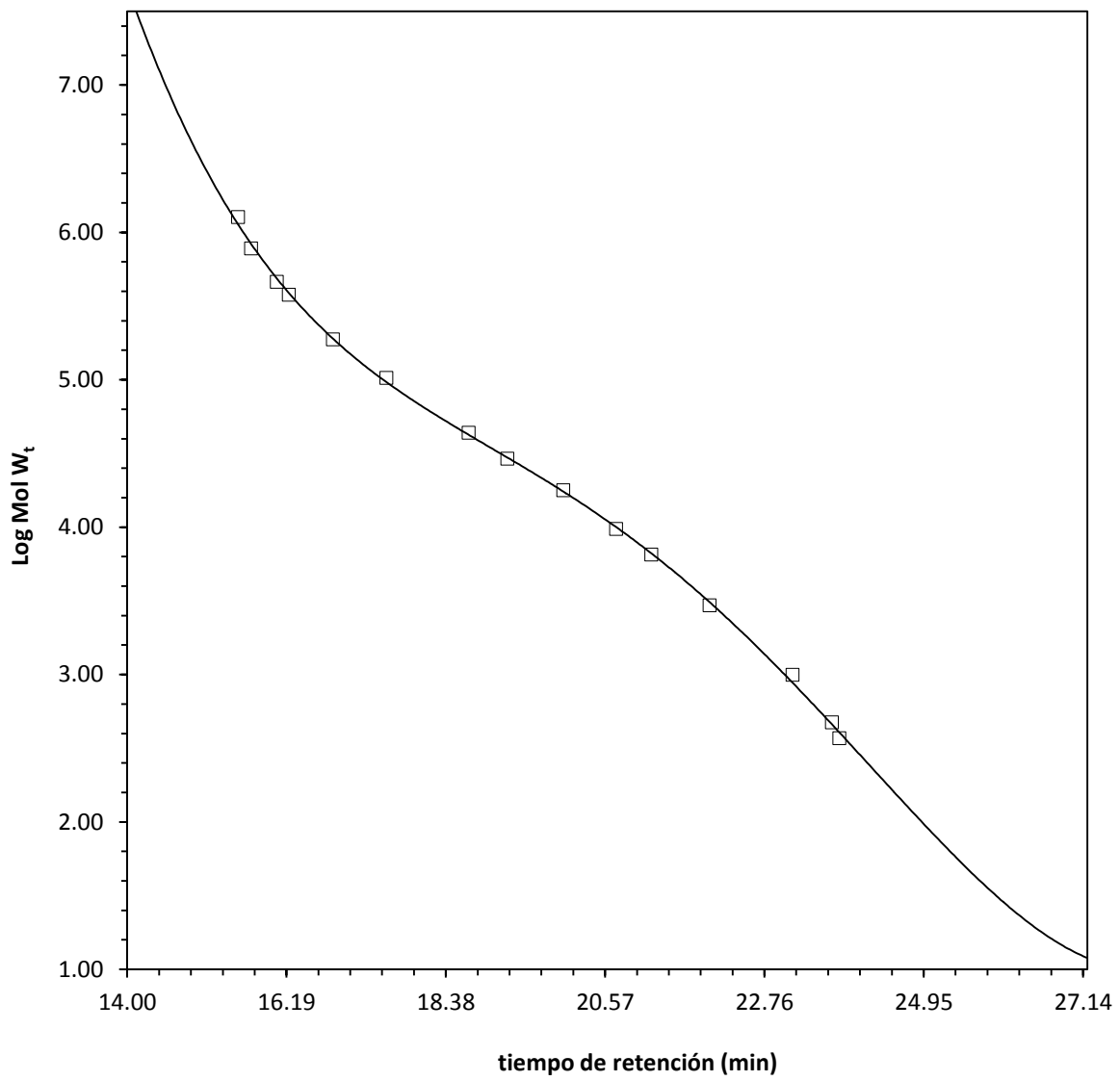
- [146] E.Sh. Finkelshtein, M.L. Gringolts, N.V. Ushakov, V.G. Lakhtin, S.A. Soloviev, Yu.P. Yampol'skii, *Polymer*, **2003**, 44, 2843–2851.
- [147] V.T. Stannet, W.J. Koros, D.R. Paul. H.K. Lonsdale, R.W. Baker, *Advances in Polymer Science*, **1979**, 32, 71.
- [148] Yu. P. Yampolskii, N. B. Beshpalova, E. Sh. Finkelshtein, V. I. Bondar and A. V. Popov, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872.
- [149] K. Ghosal and B. D. Freeman, *Polymers for Advanced Technology*, **1994**, 5, 673-697.

ANEXOS

ANEXO A

CURVA DE CALIBRACIÓN POR GPC

Curva de calibración de estándares de poliestireno.

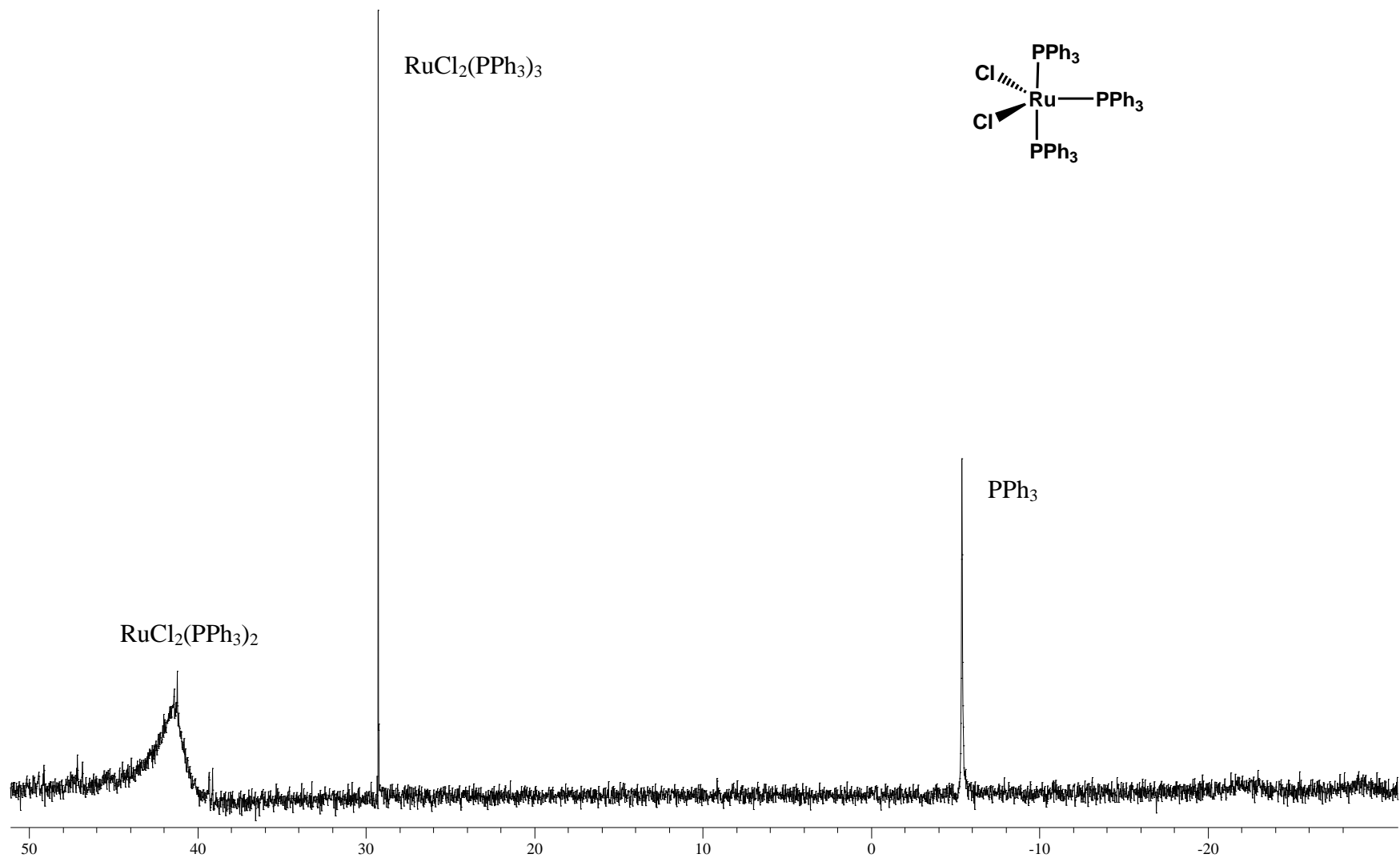


ANEXO B

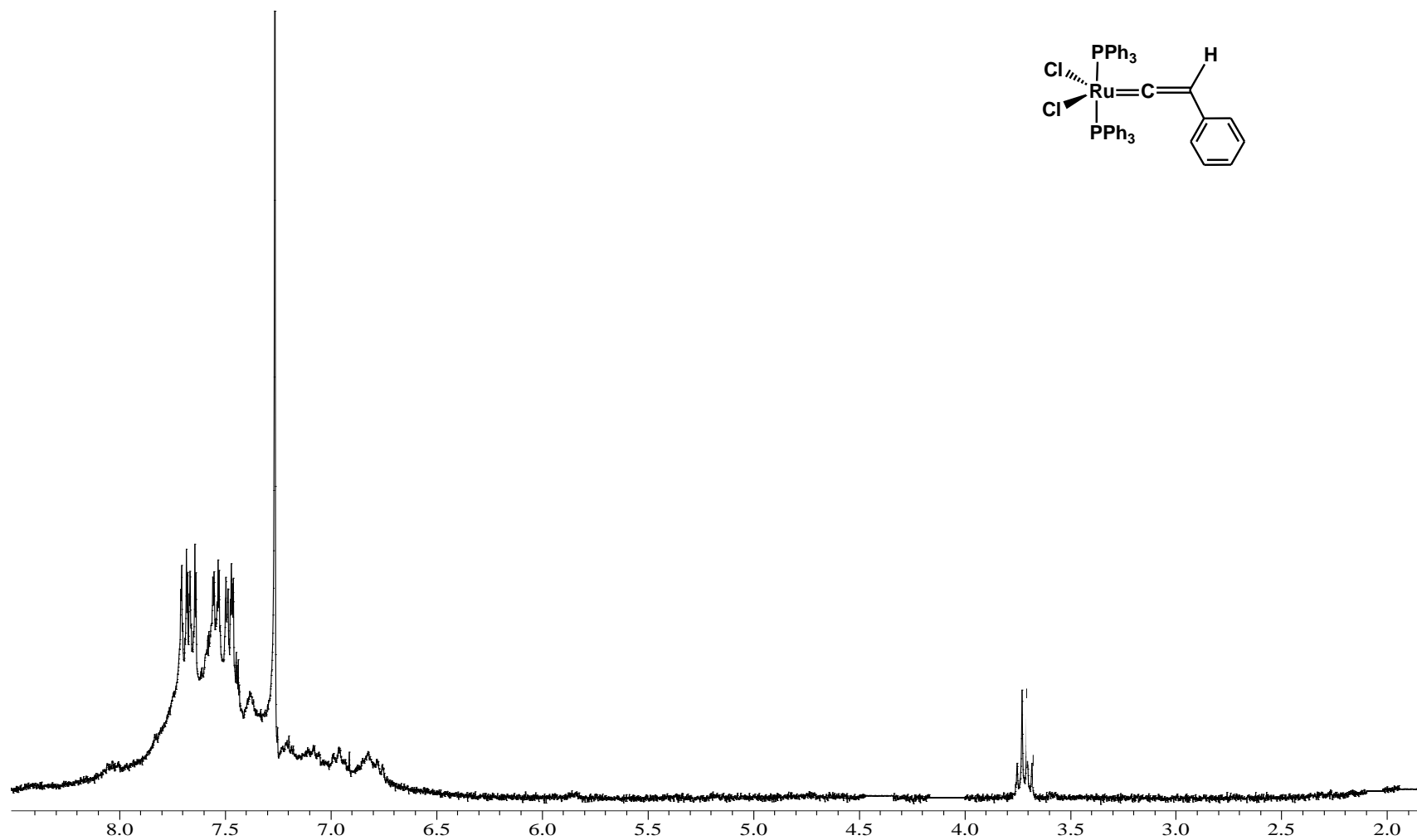
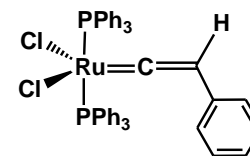
ESPECTROS DE RMN

Espectros de resonancia magnética nuclear para el ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P

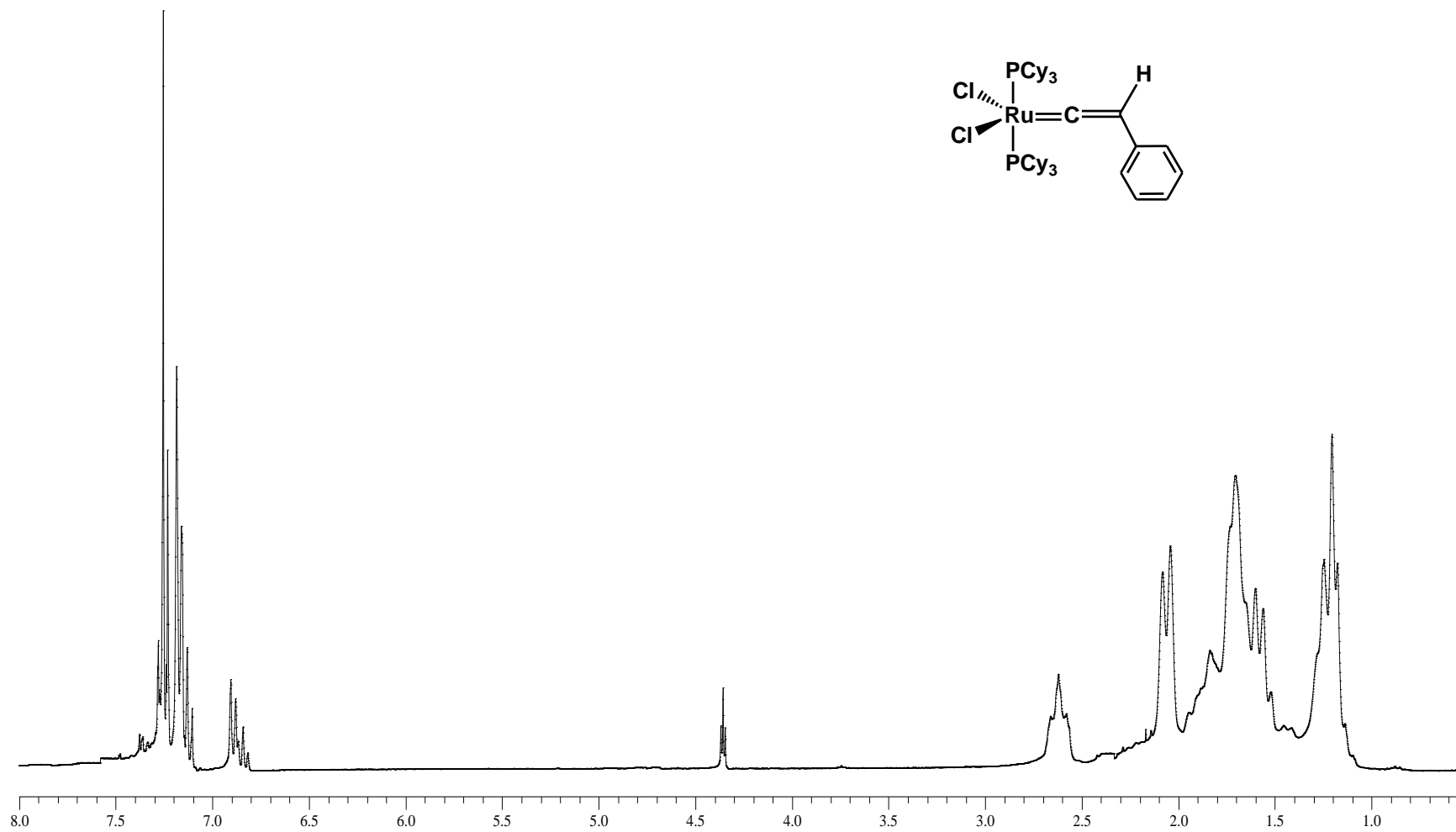
1.	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (I)	166
2.	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIA)	167
3.	$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIIC)	168
4.	$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (IIII)	172
5.	$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)	175
6.	$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (V)	179
7.	Copolímero estireno-butadieno (SBR)	182
8.	Hule natural de Guatemala (HN)	184
9.	Aceite de aguacate	186
10.	Aceite de mandarina	188
11.	<i>d</i> -limoneno	190
12.	Productos de la degradación vía metátesis del SBR y aceite de aguacate	192
13.	Productos de la degradación vía metátesis del SBR y aceite de mandarina	195
14.	Productos de la degradación vía metátesis del HN y aceite de aguacate	197
15.	Productos de la degradación vía metátesis del HN y aceite de mandarina	199
16.	Polinorbornileno (PNB)	201
17.	biopolímero a base de norbornileno modificado con aceite de aguacate vía ROMP (PNB-15)	202



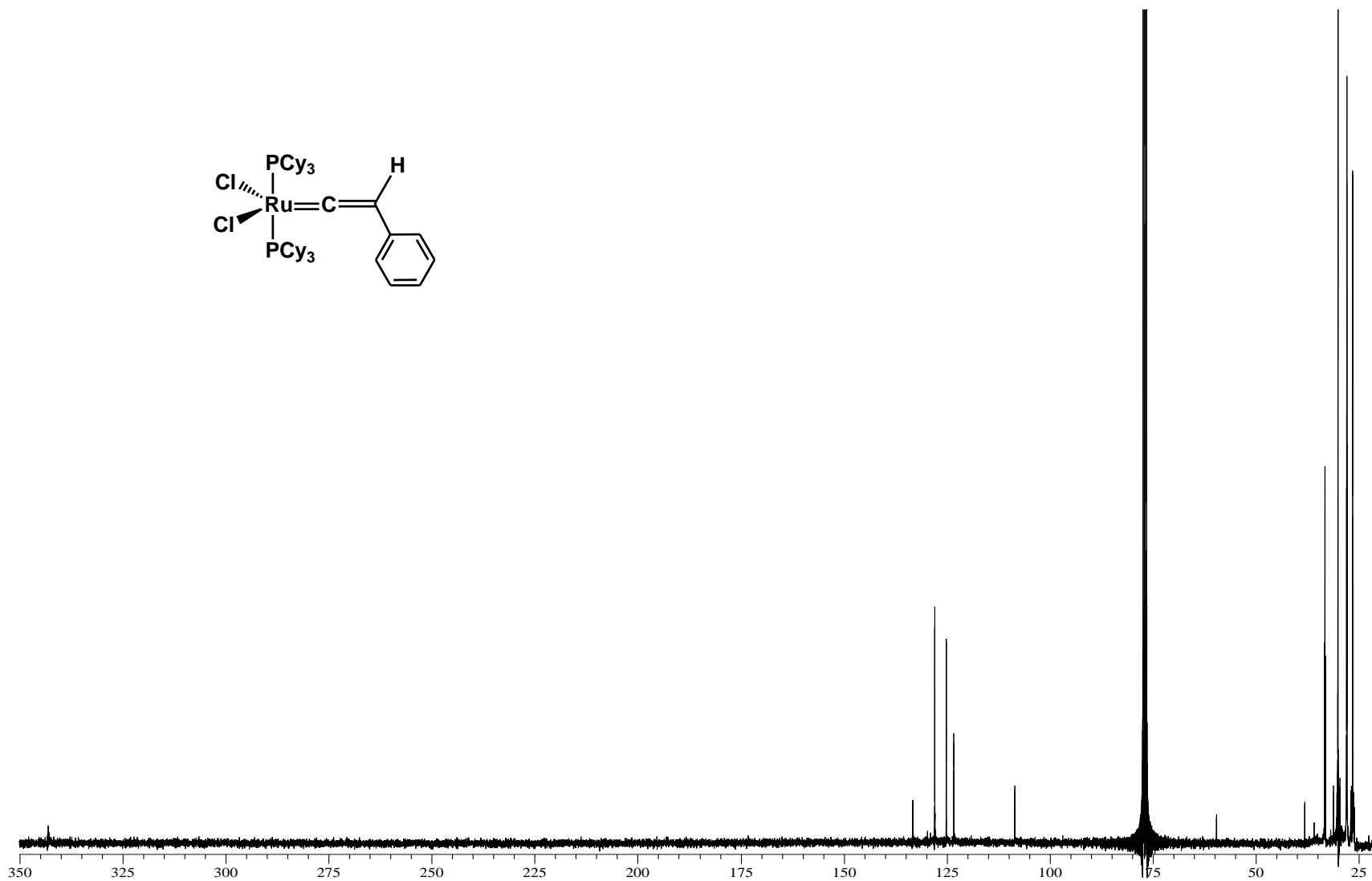
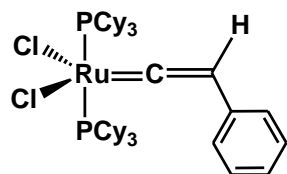
1. Espectro de ^{31}P -RMN (121 MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**I**).



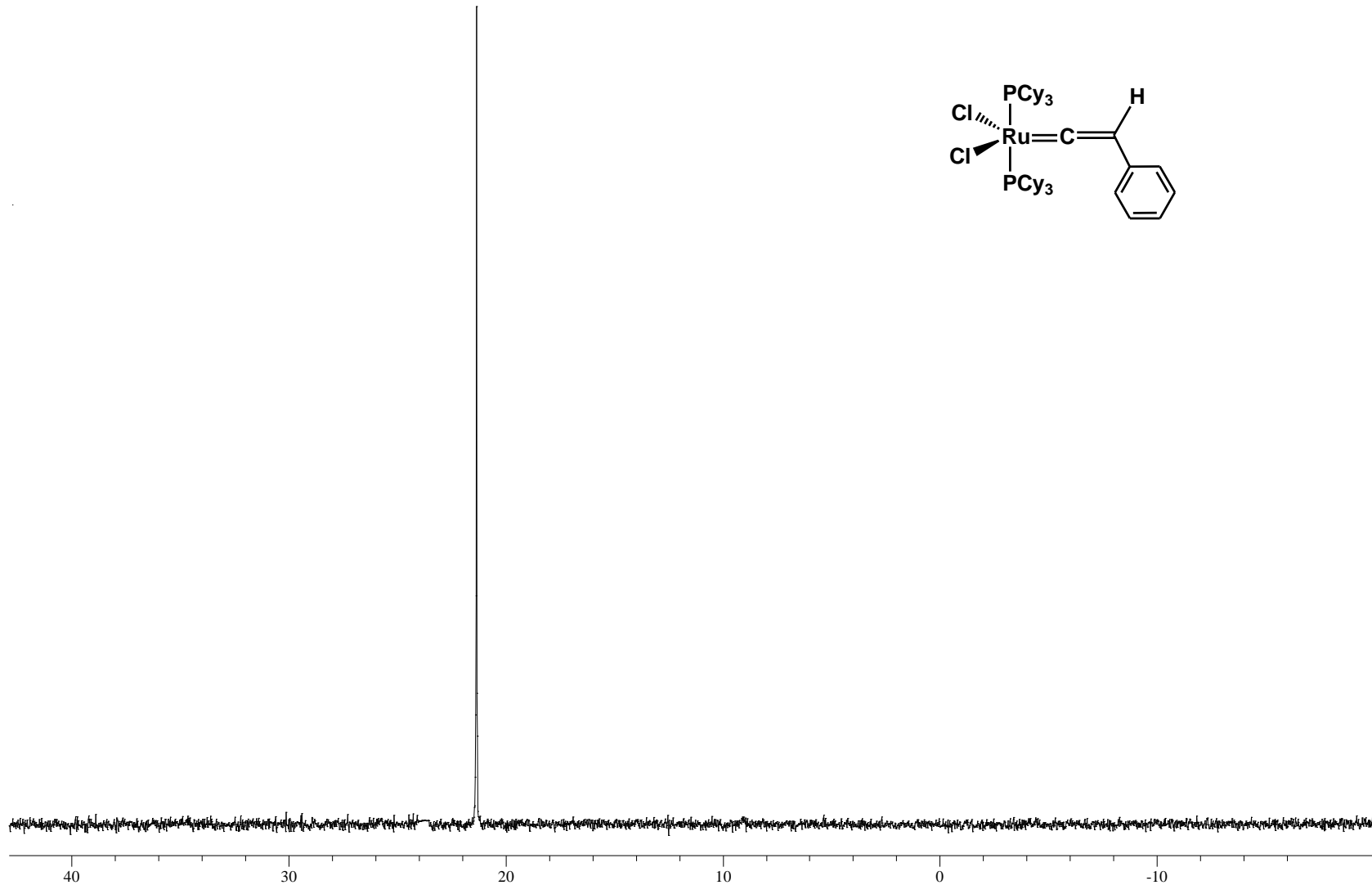
2. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (**IIA**).



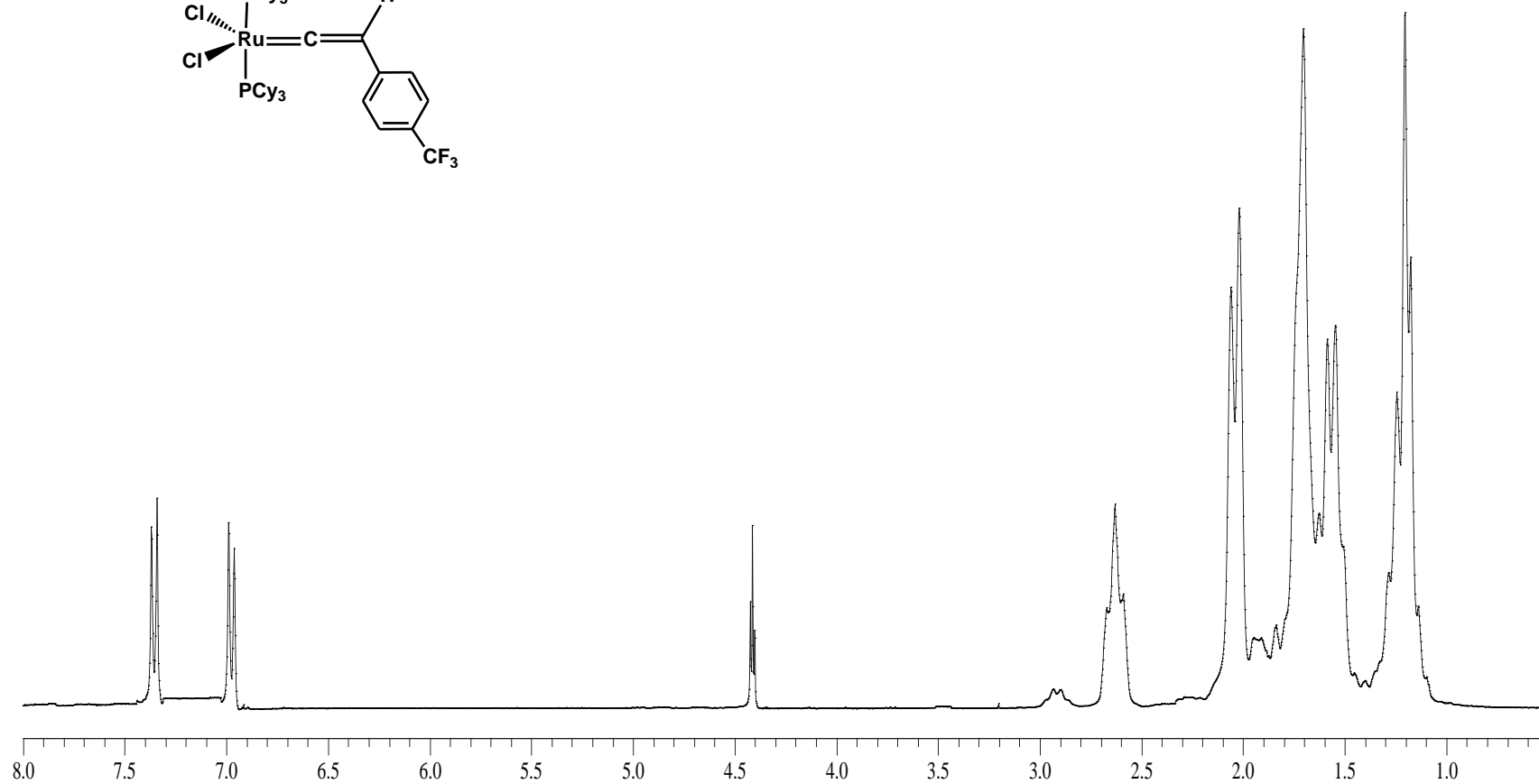
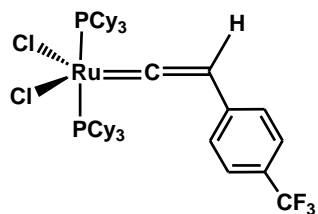
3. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIc)



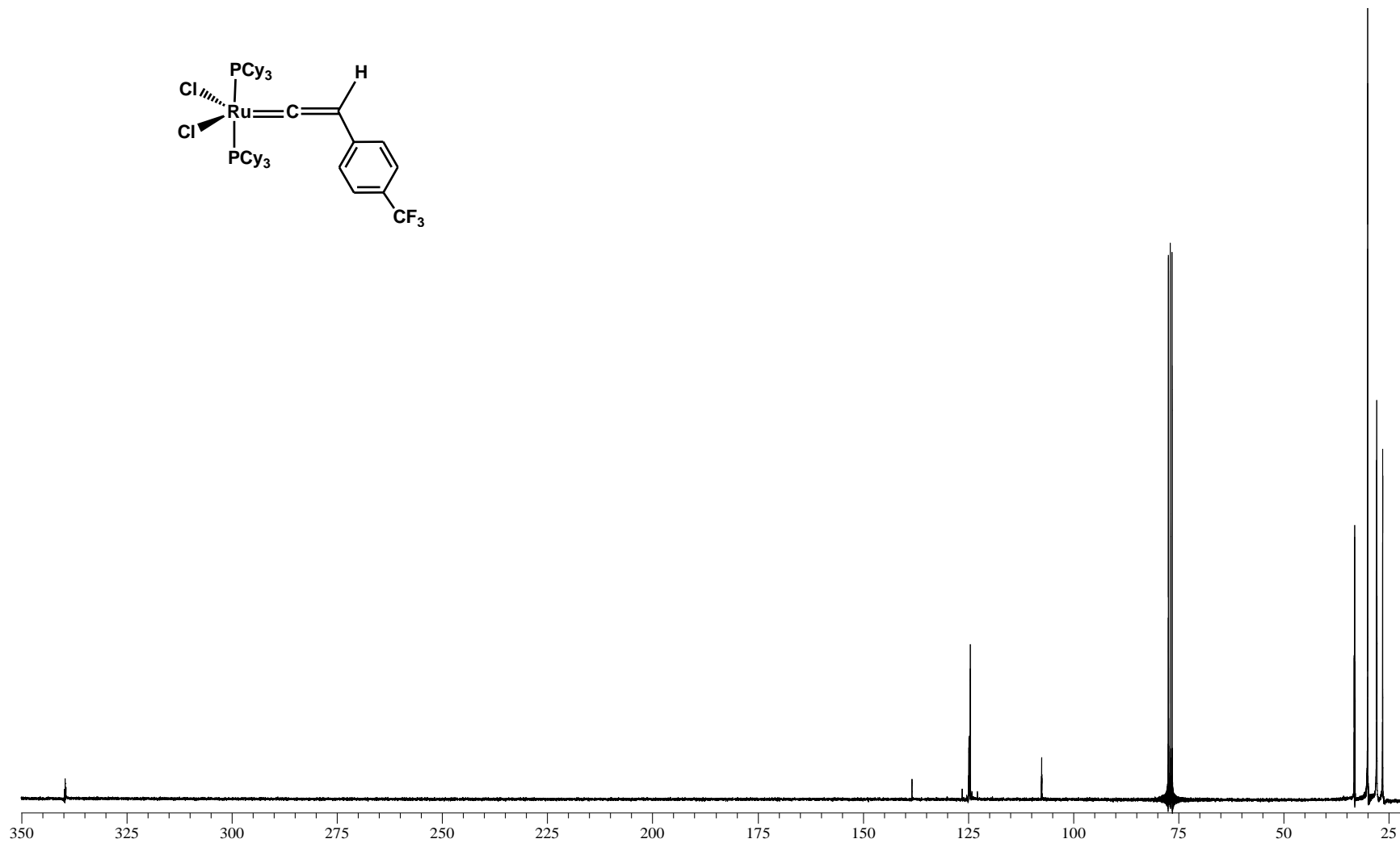
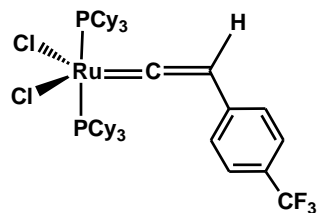
3. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (**IIC**)



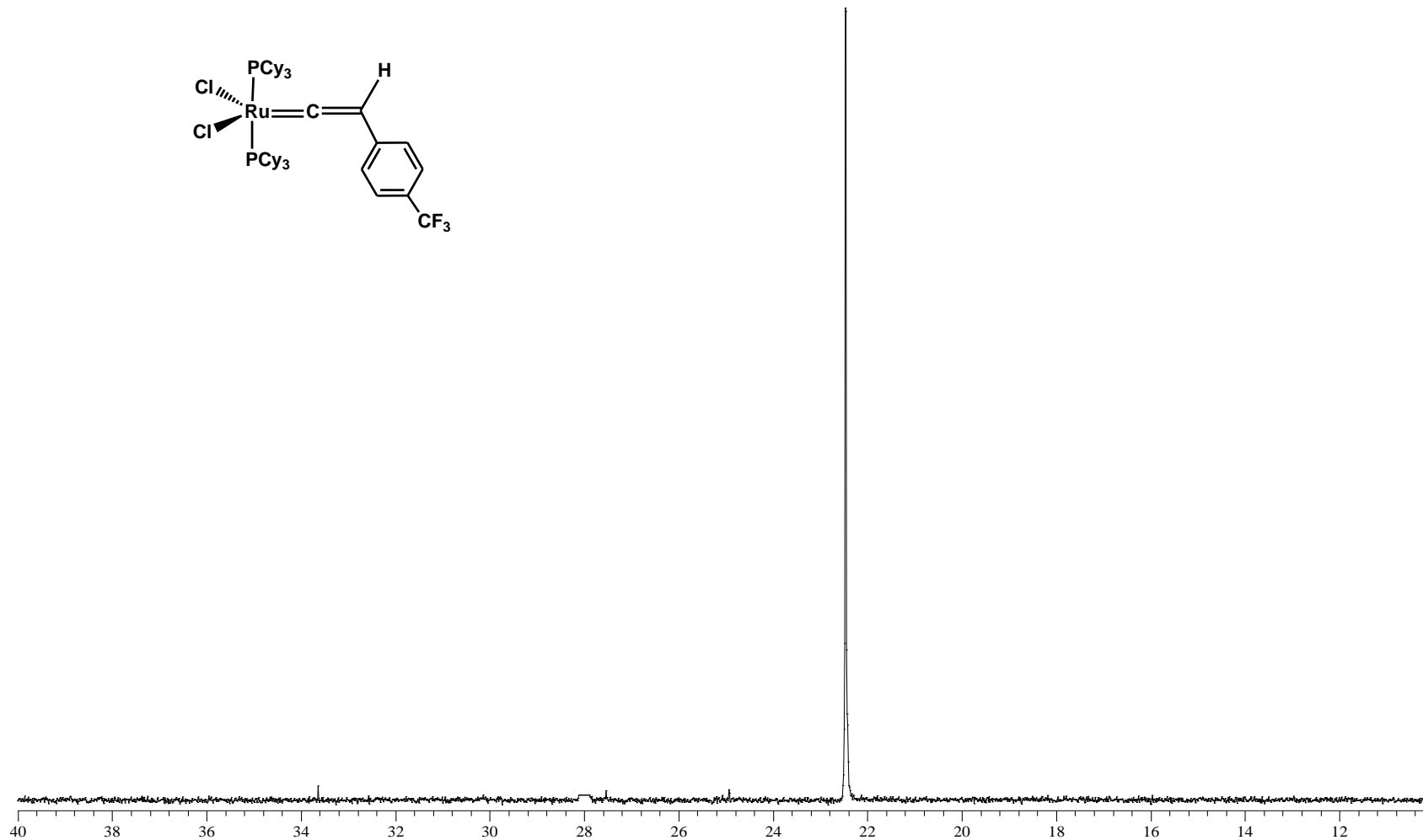
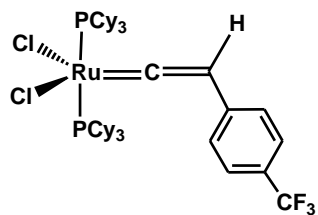
3. Espectro de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, (IIC)



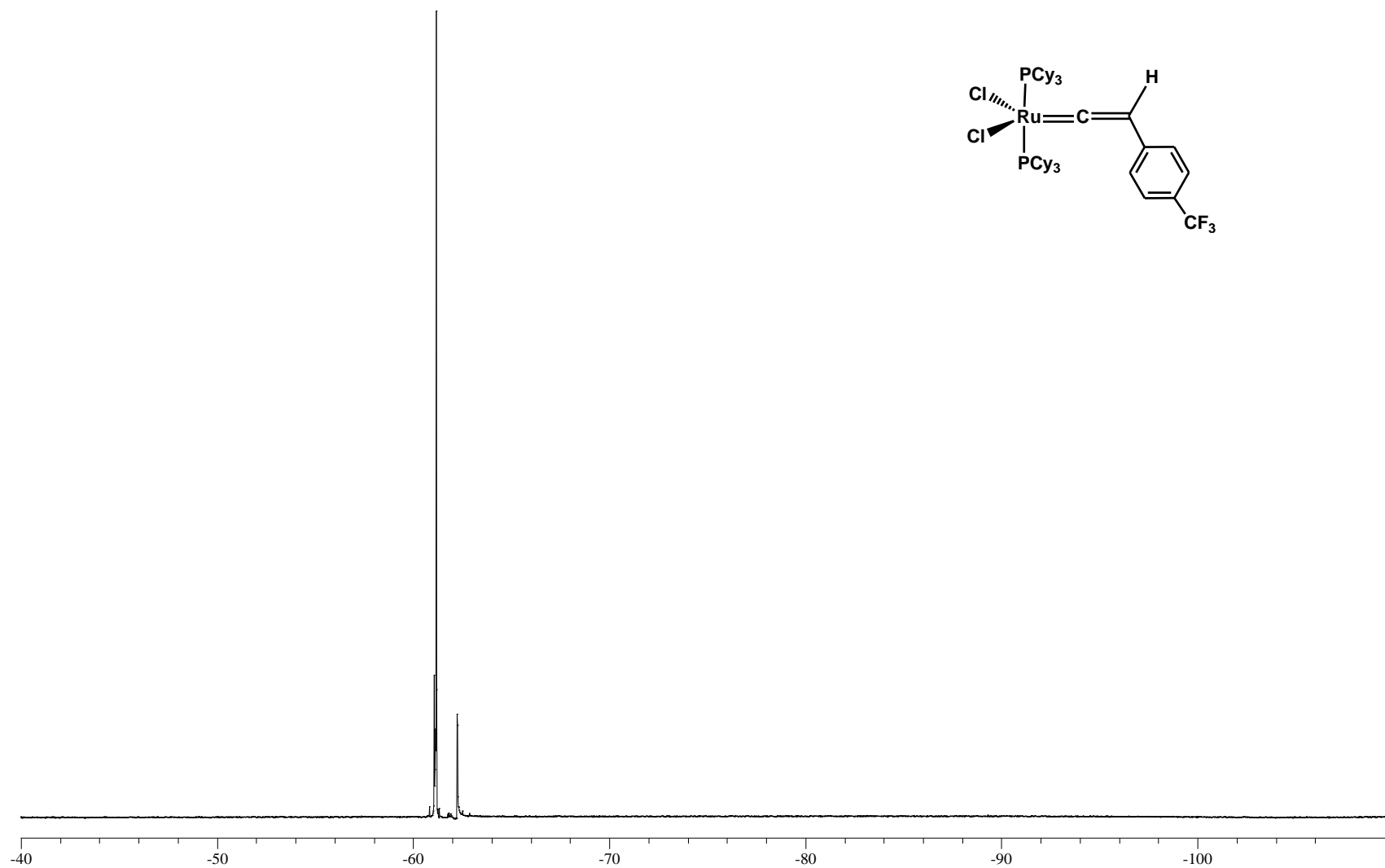
4. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)



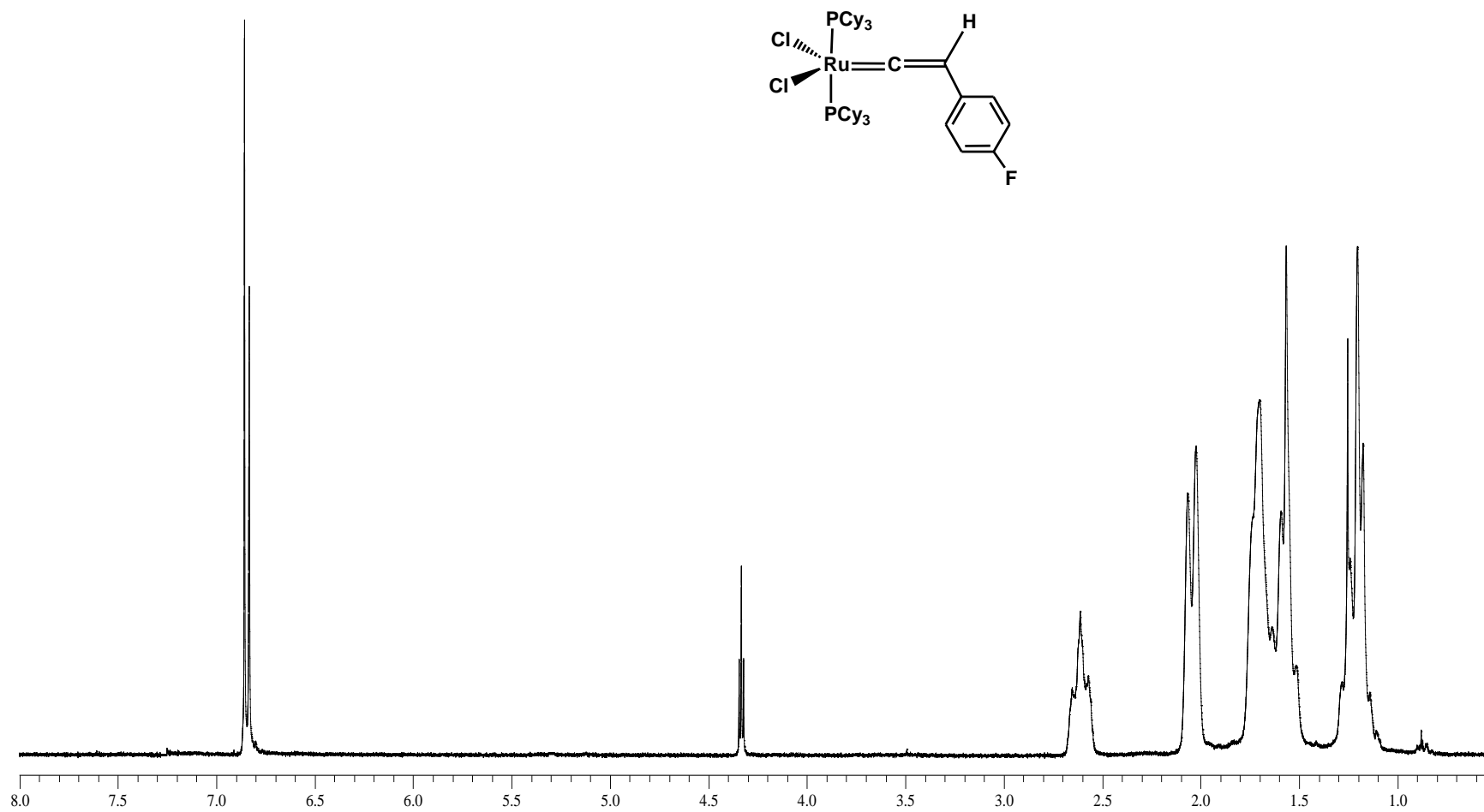
4. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)



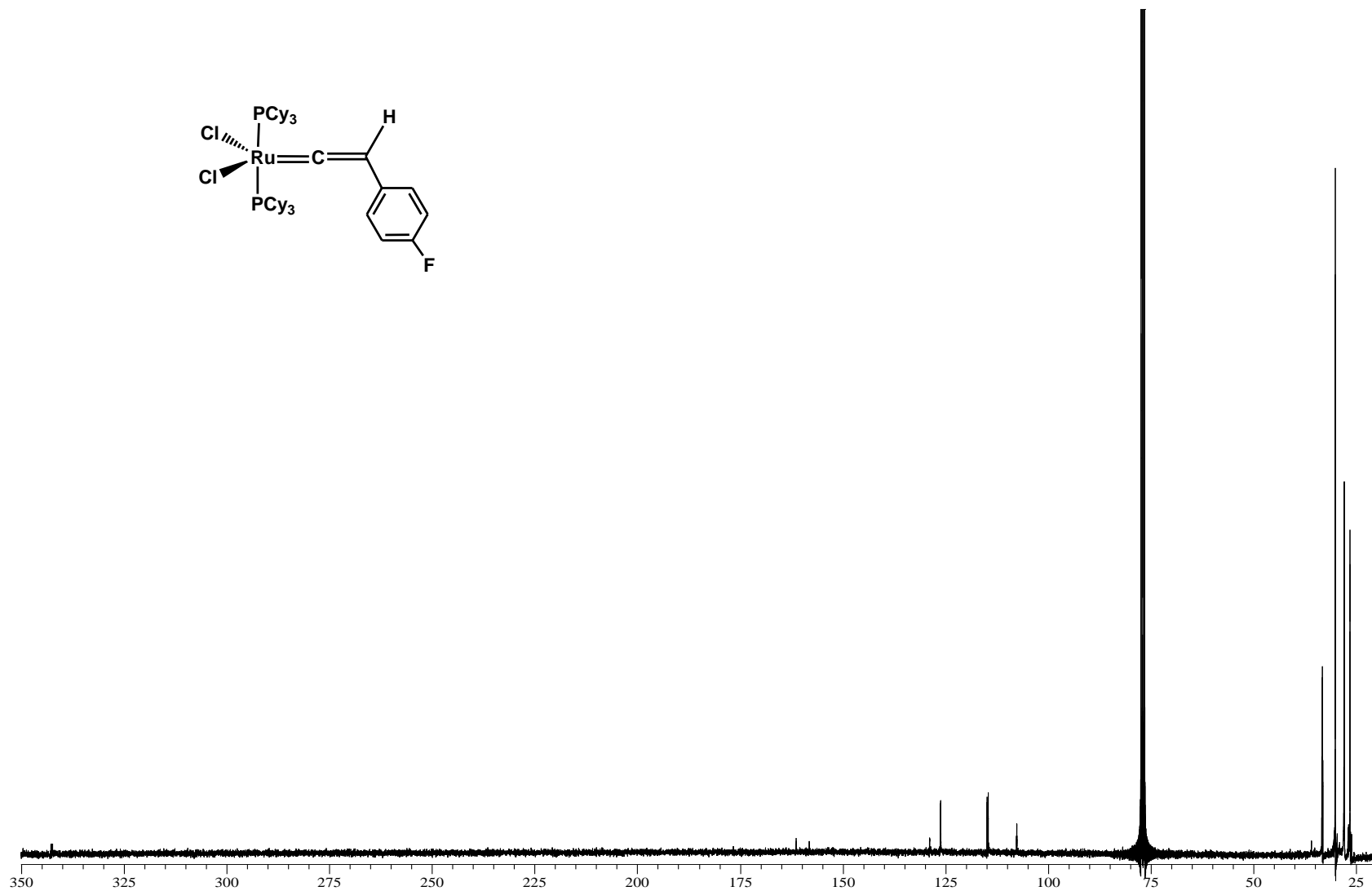
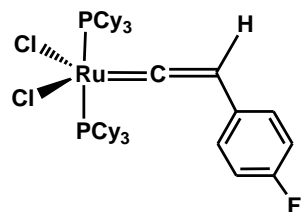
4. Espectro de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)



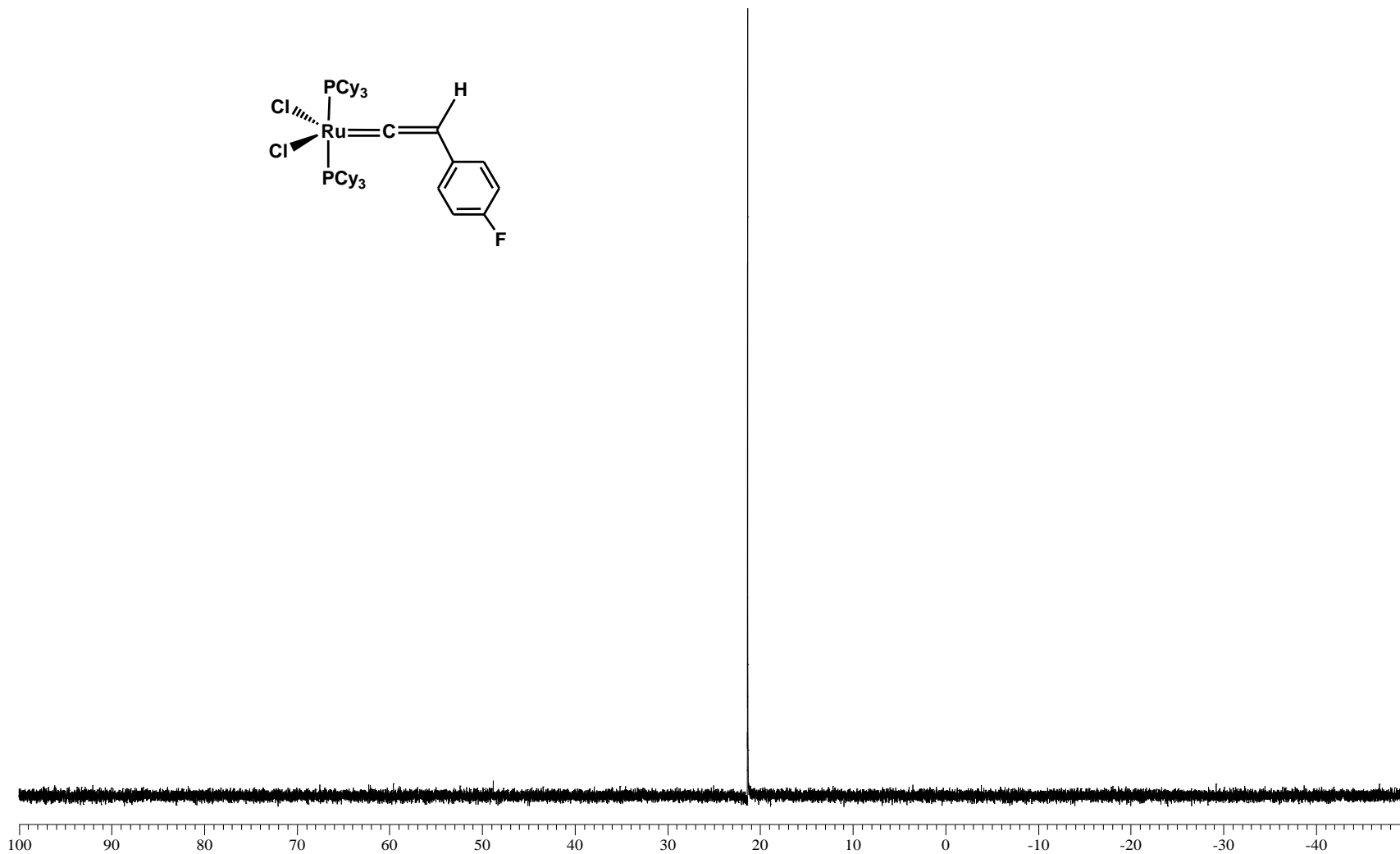
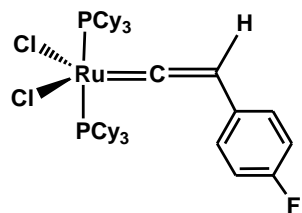
4. Espectro de ^{19}F -RMN (282MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)



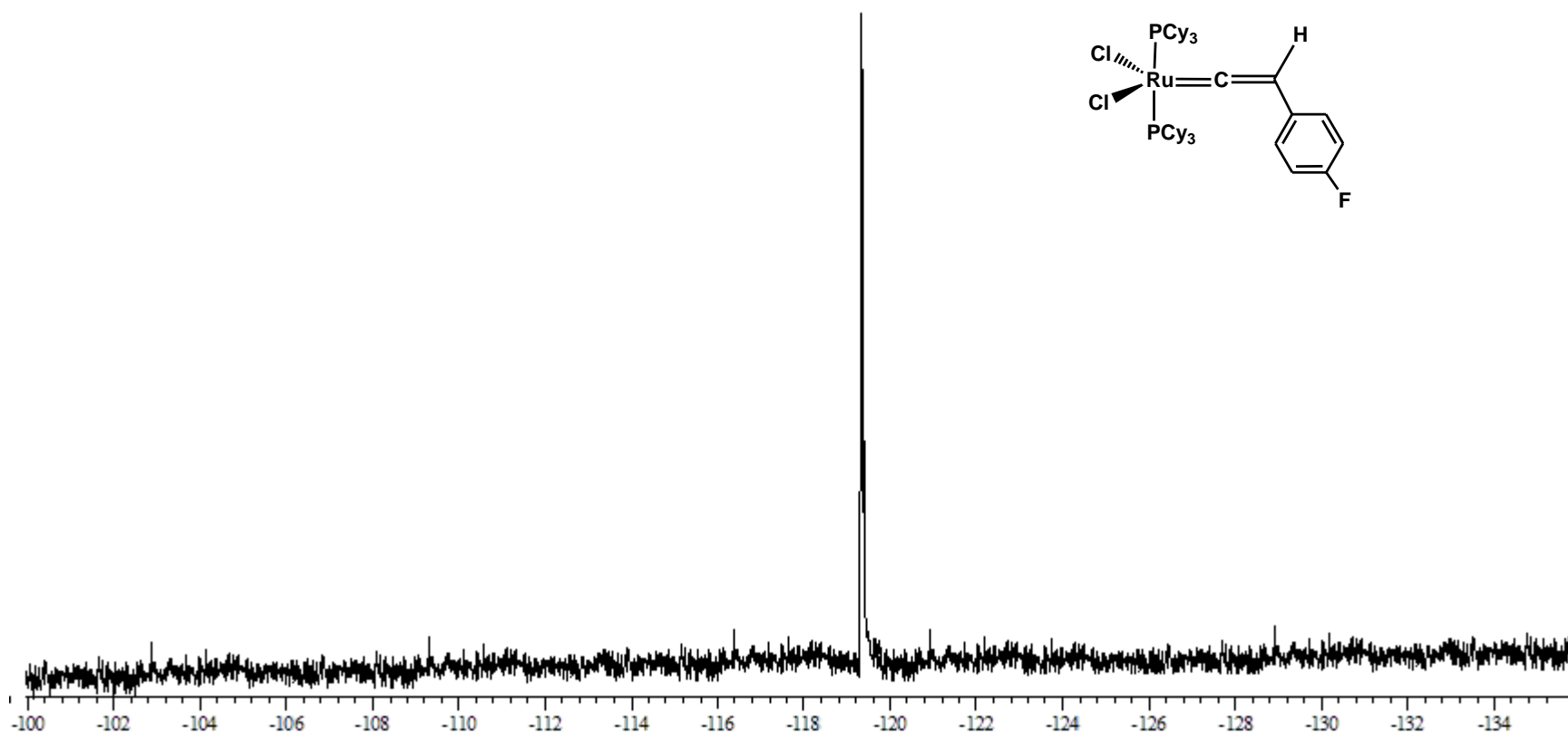
5. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)



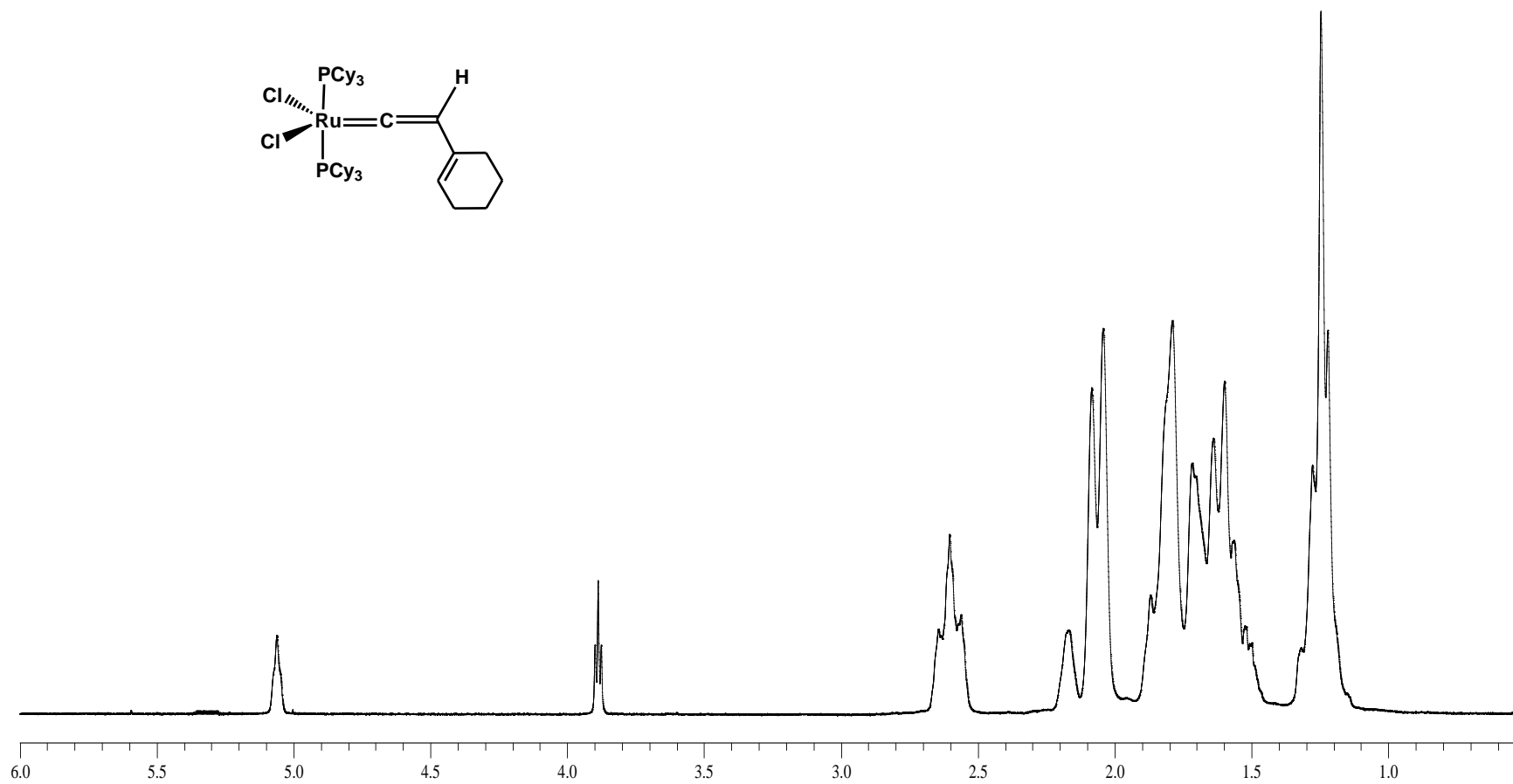
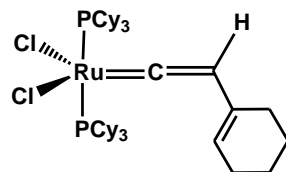
5. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)



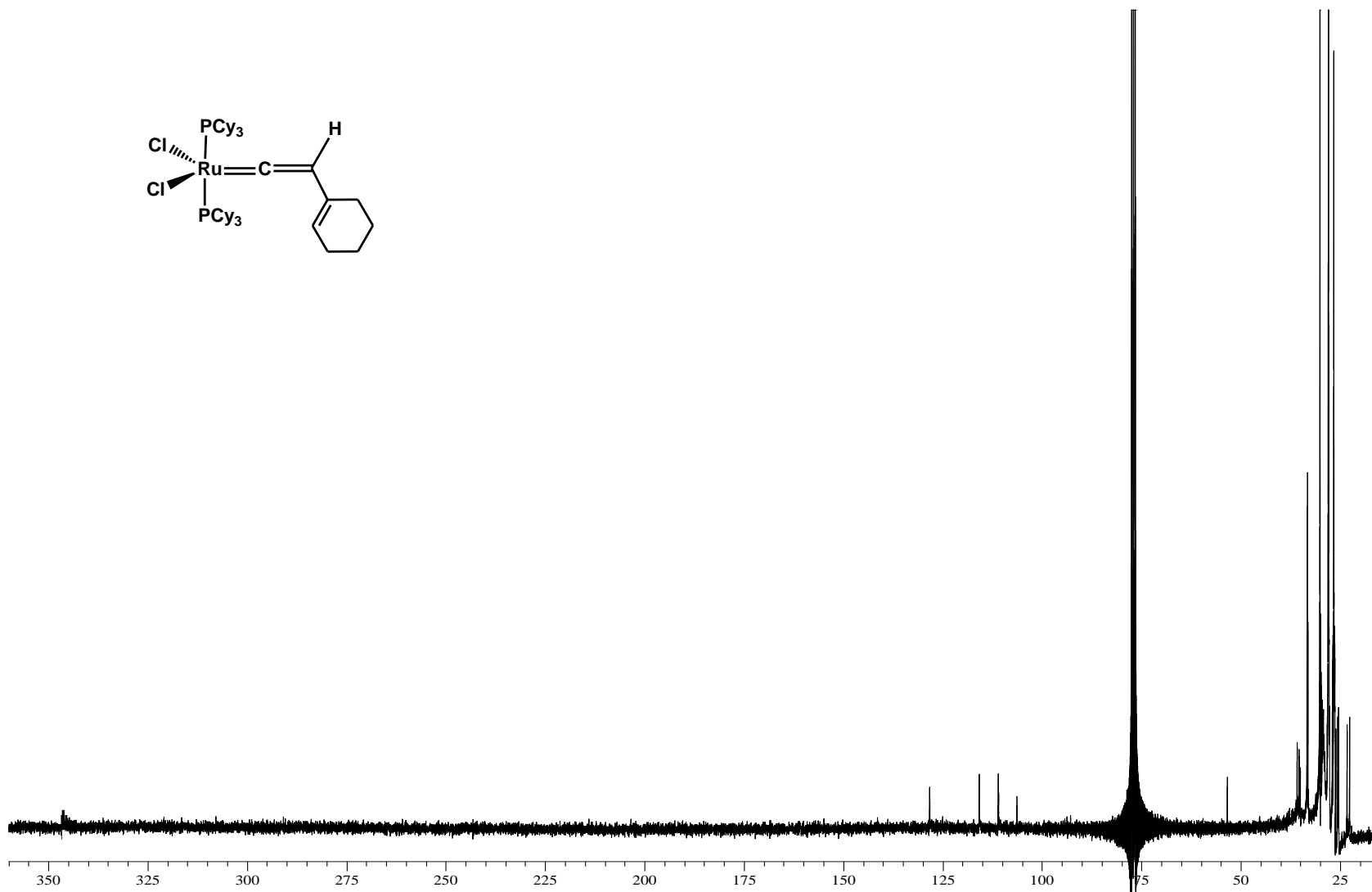
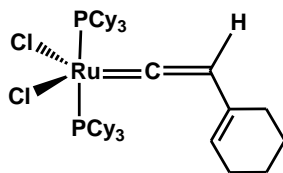
5. Espectro de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)



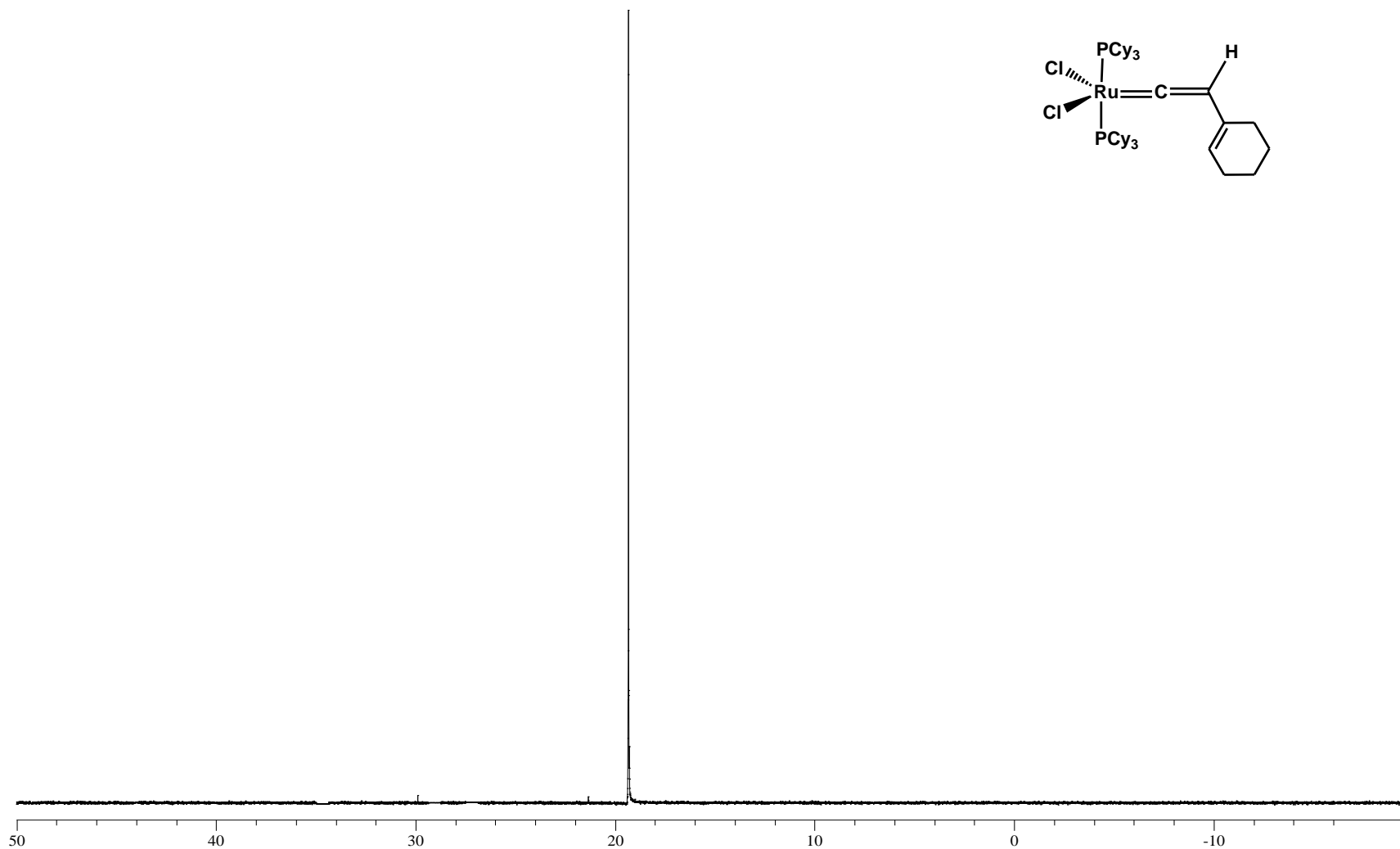
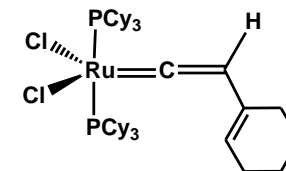
5. Espectro de ^{19}F -RMN (282MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV)



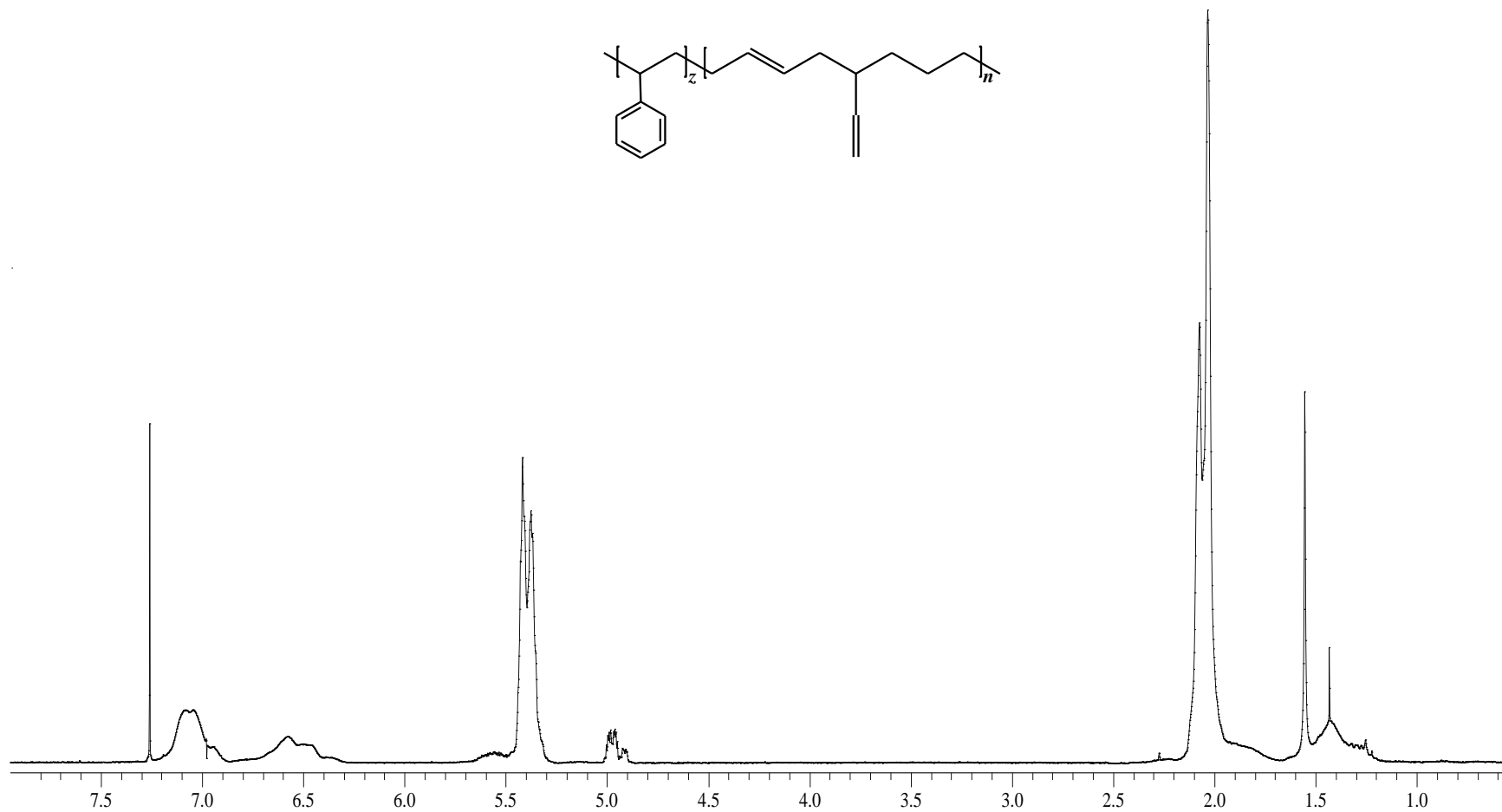
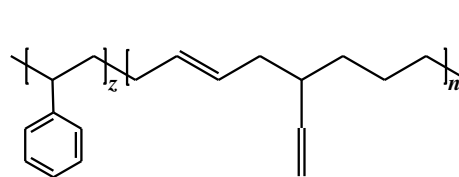
6. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (V)



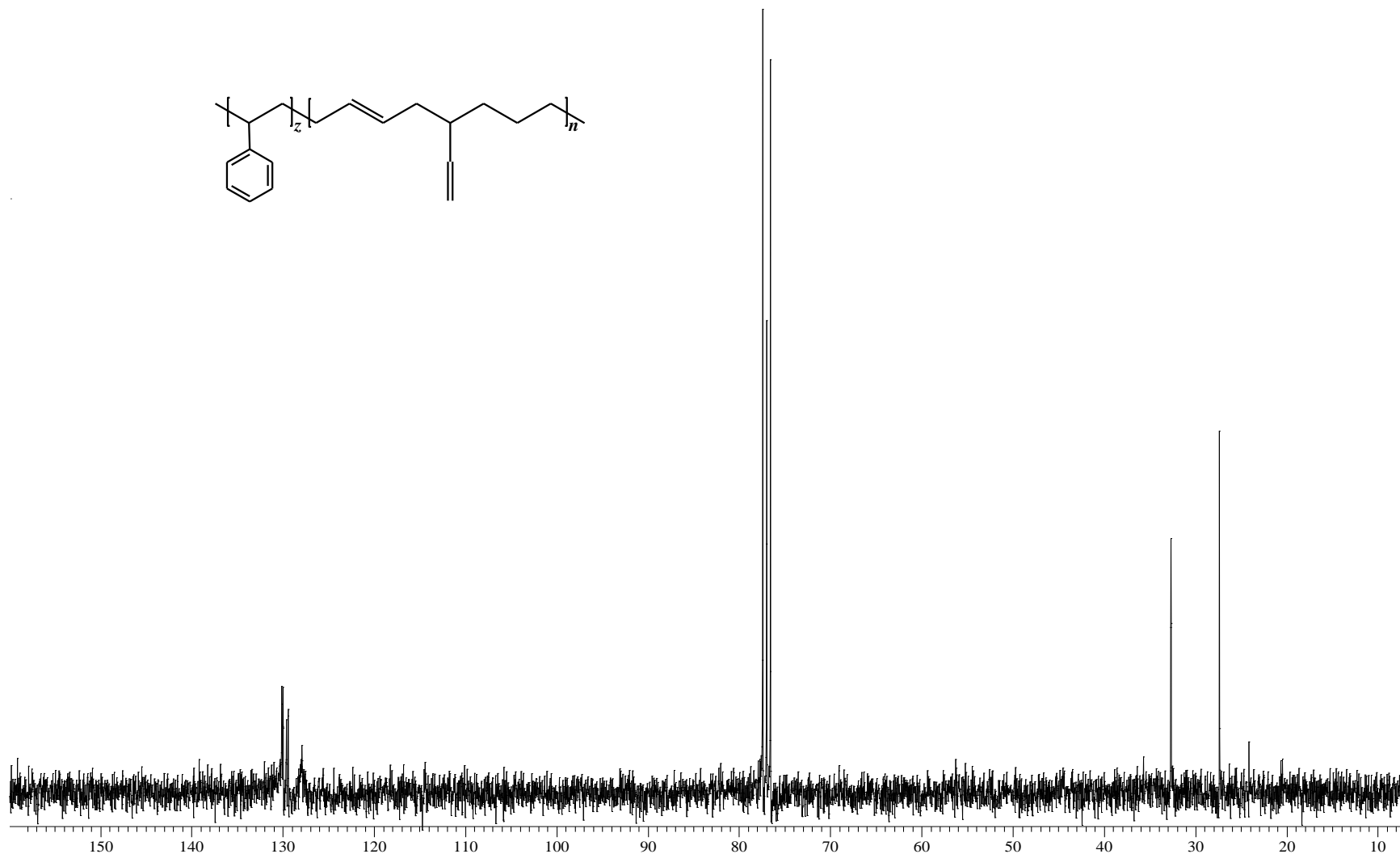
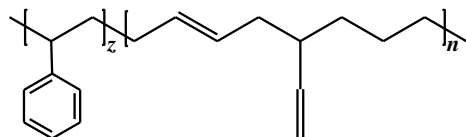
6. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (V)



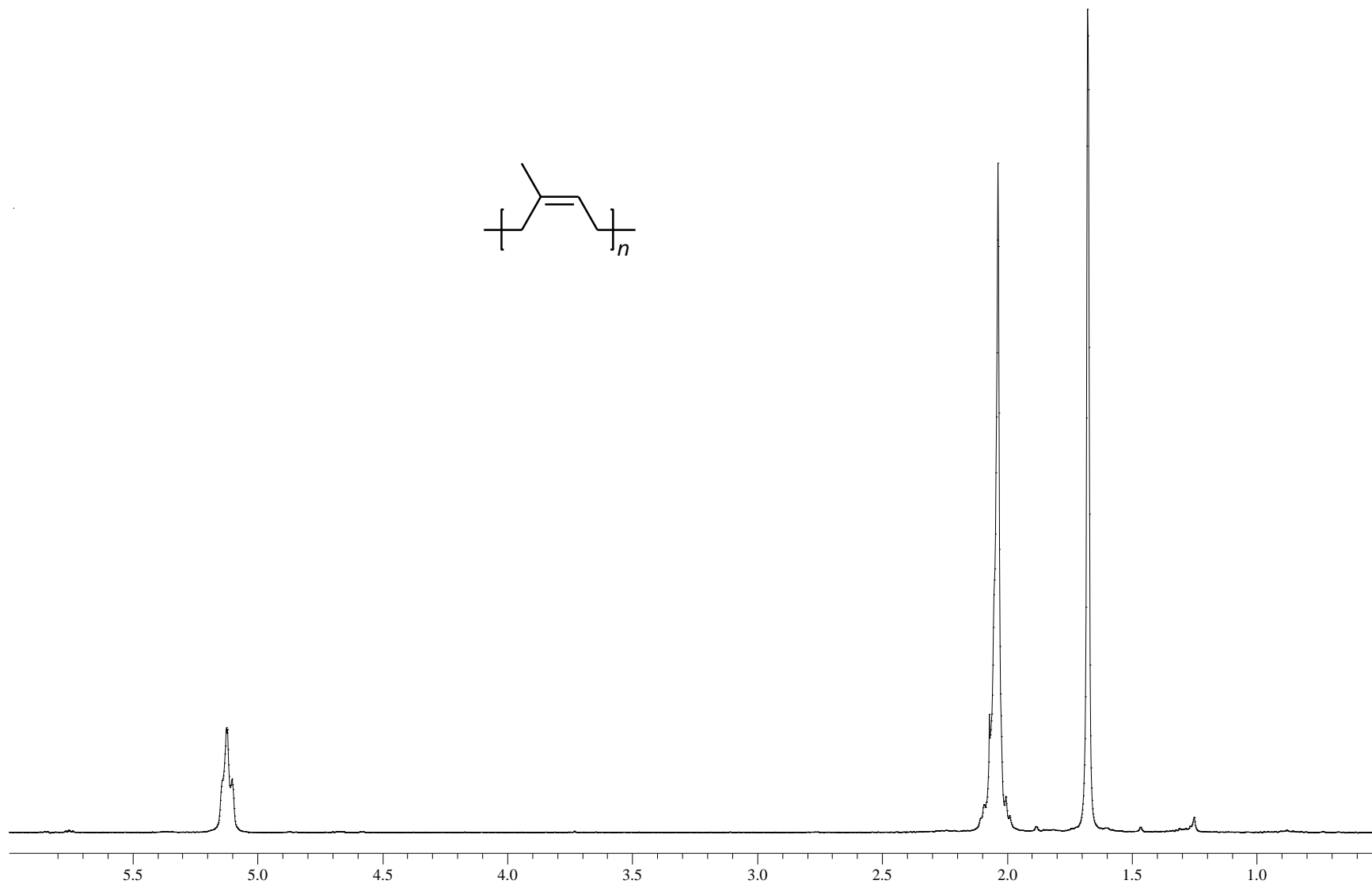
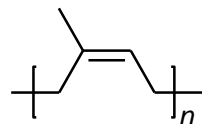
6. Espectro de ^{31}P -RMN (121MHz, CDCl_3 , ppm) del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)$, (V)



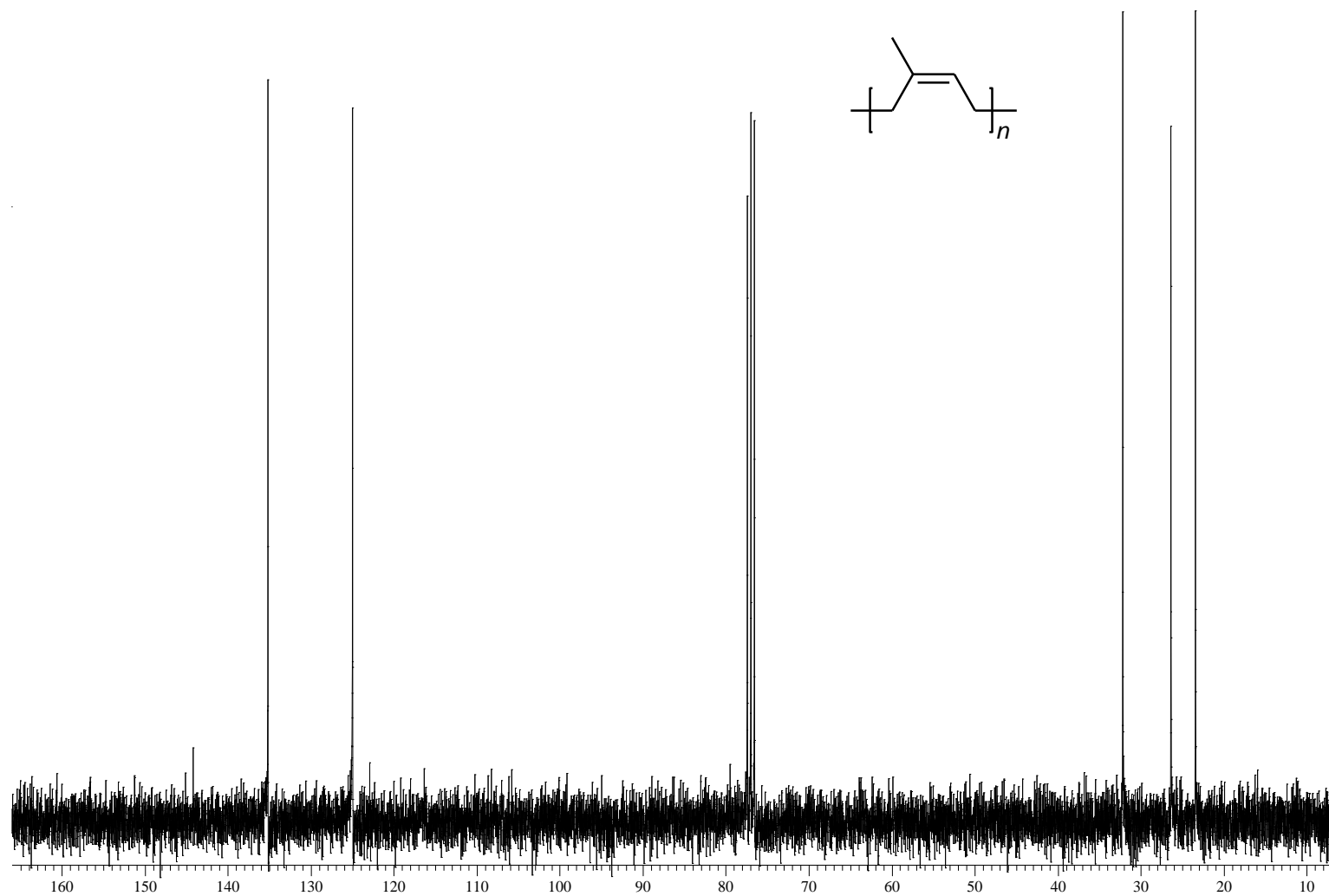
7. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm) del copolímero estireno-butadieno (SBR)



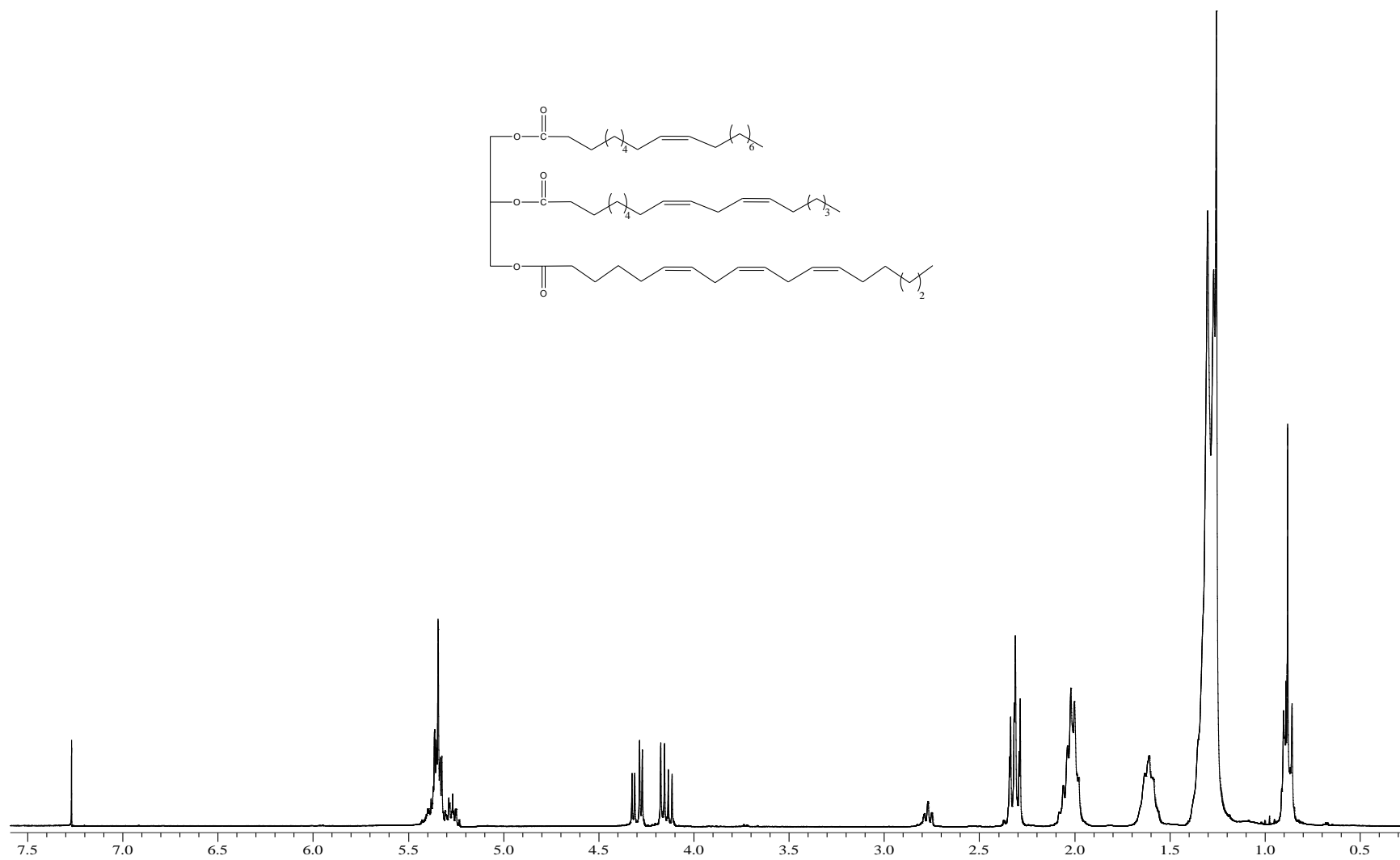
7. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del copolímero estireno-butadieno (SBR)



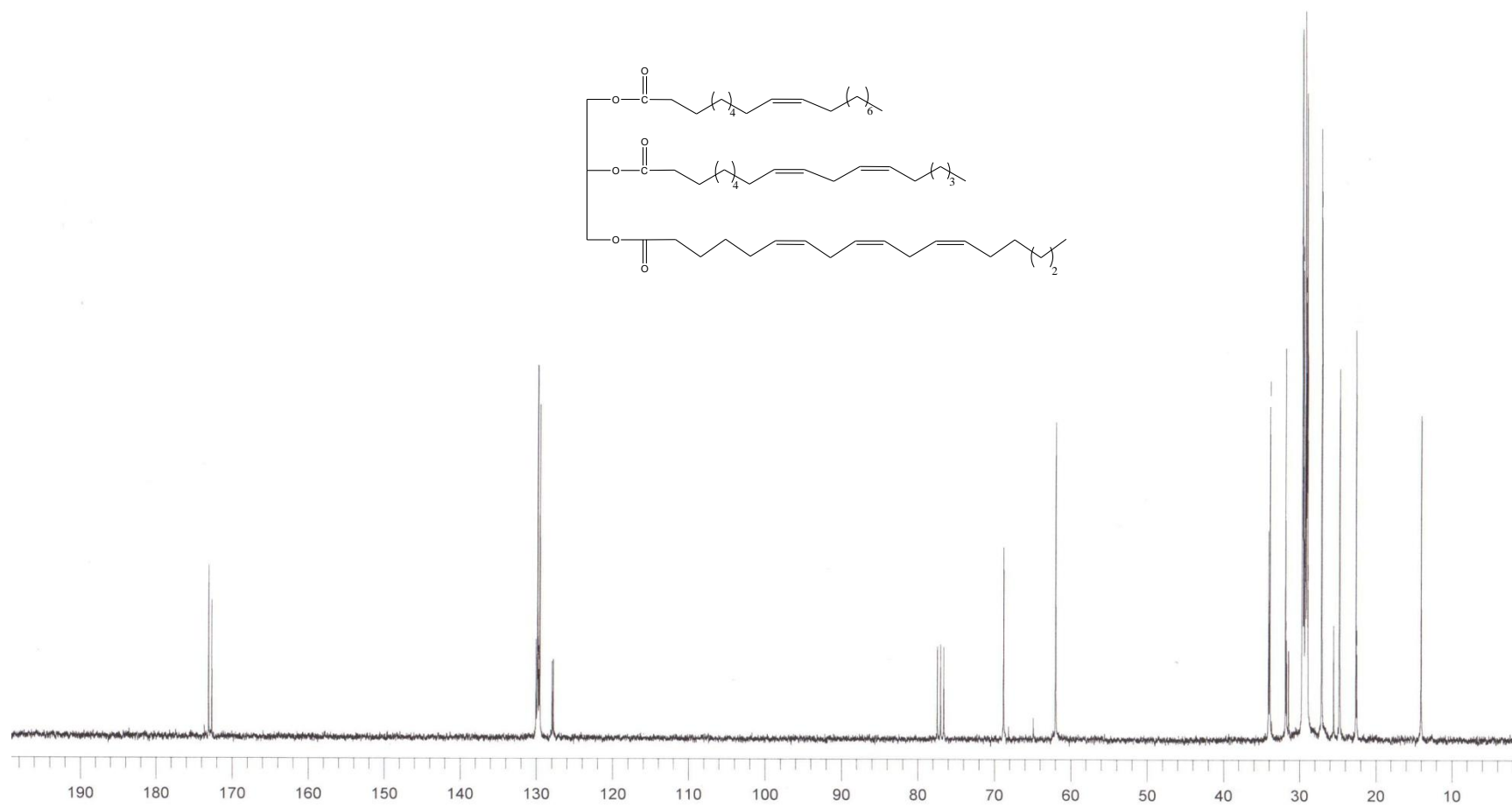
8. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del hule natural de Guatemala (**HN**)



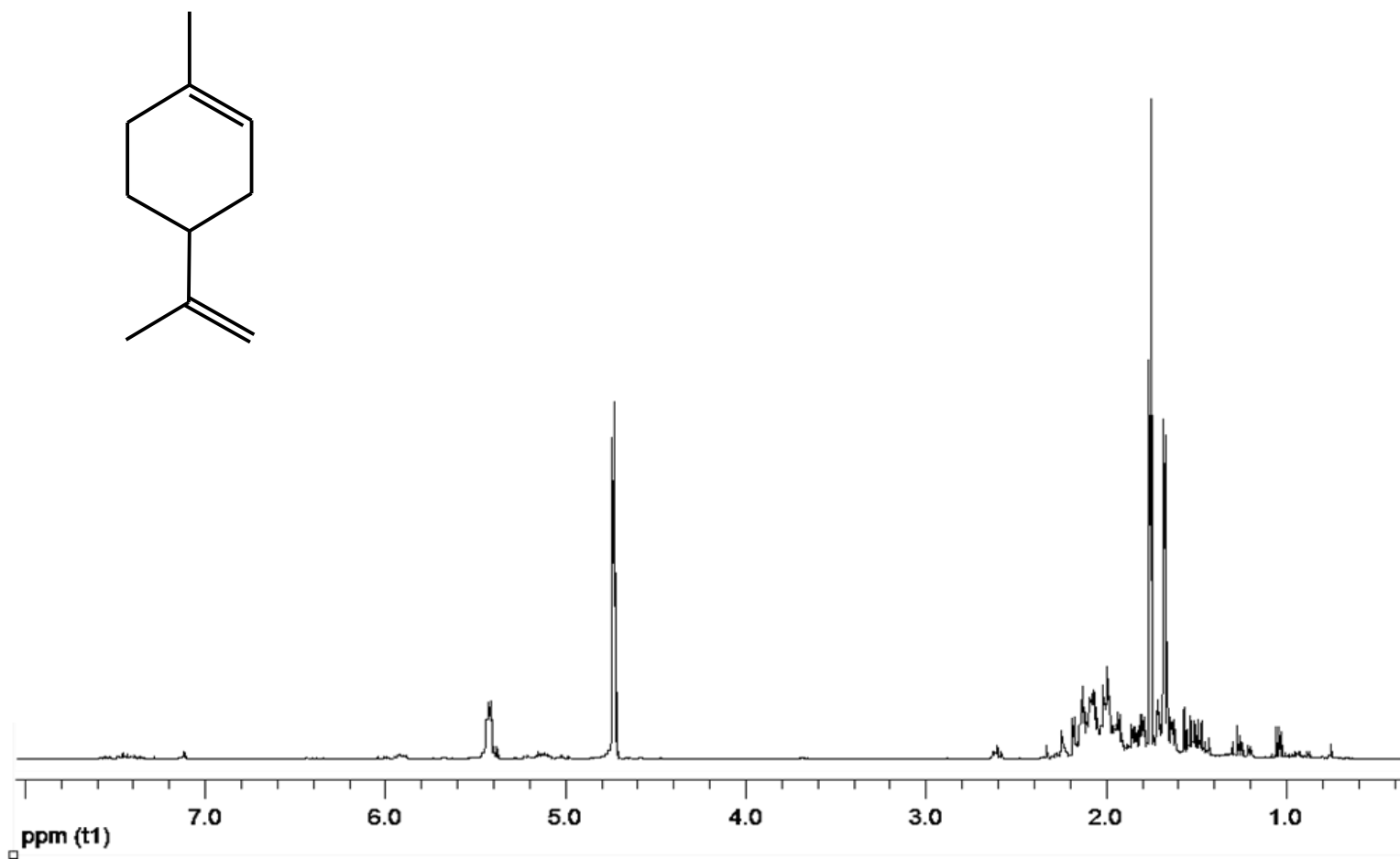
8. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del hule natural de Guatemala (HN)



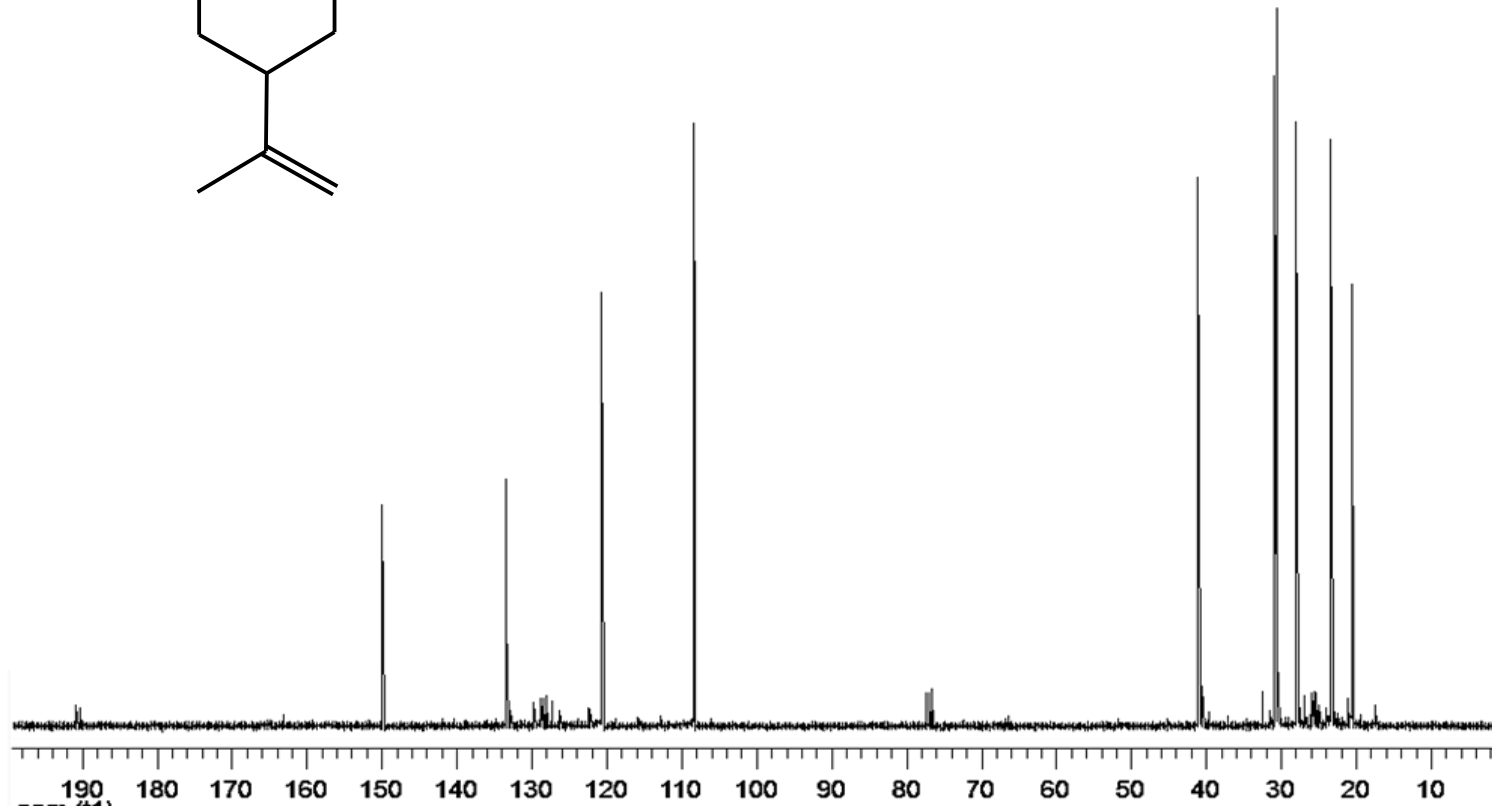
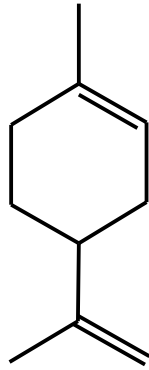
9. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm) del aceite de aguacate



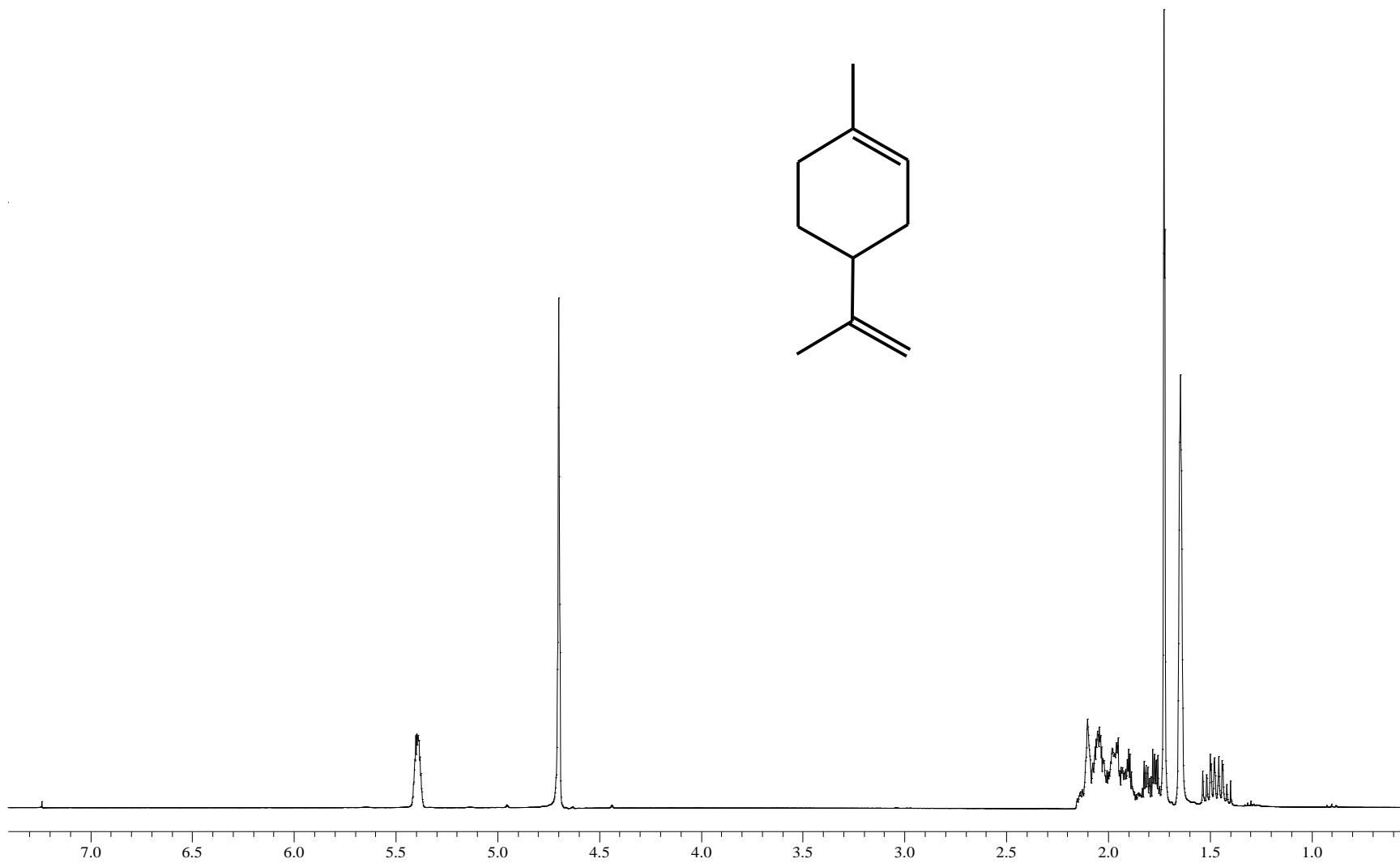
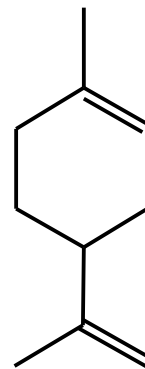
9. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del aceite de aguacate



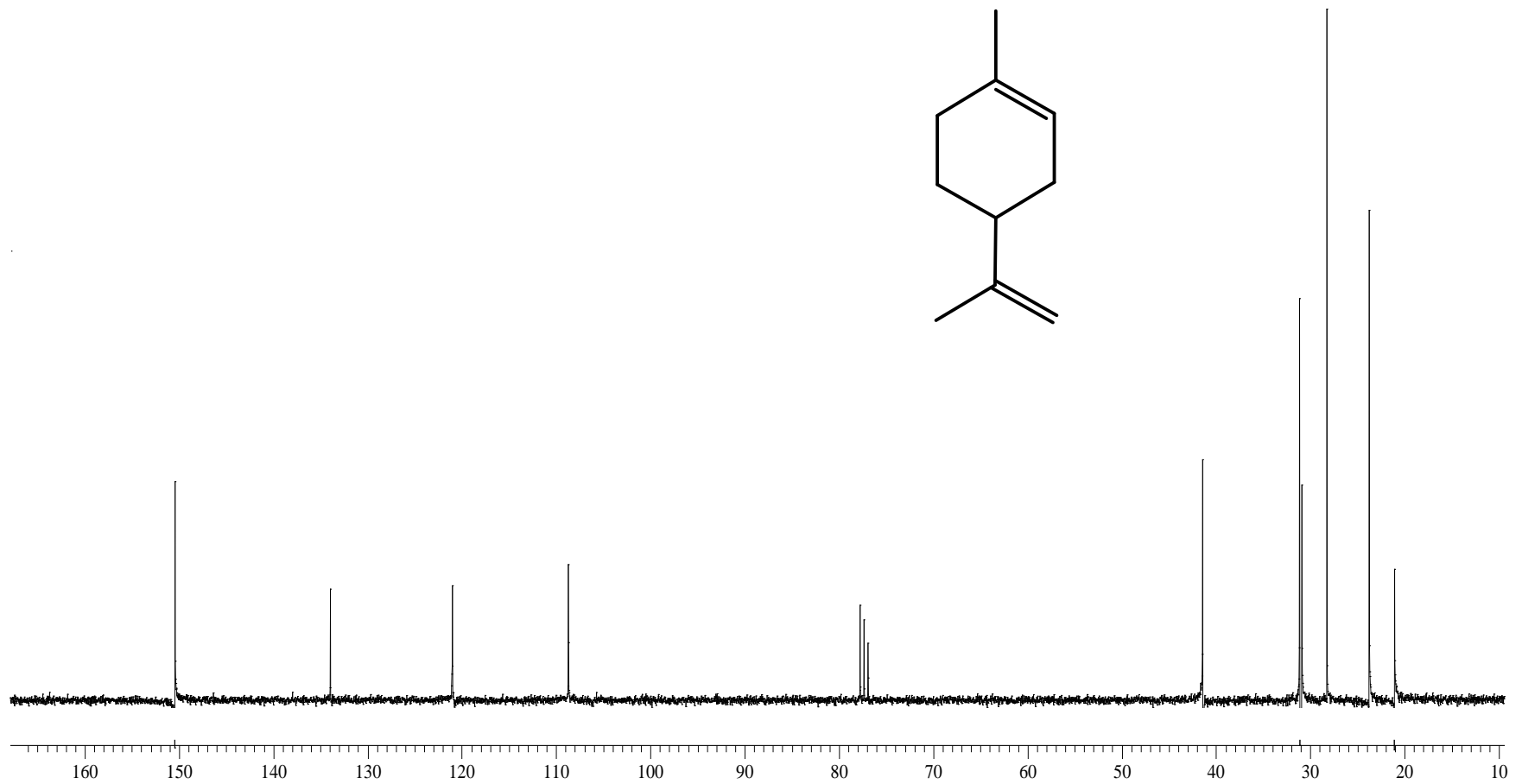
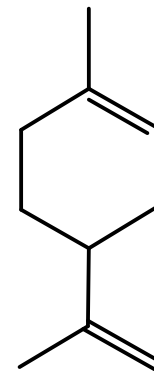
10. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm) del aceite de mandarina



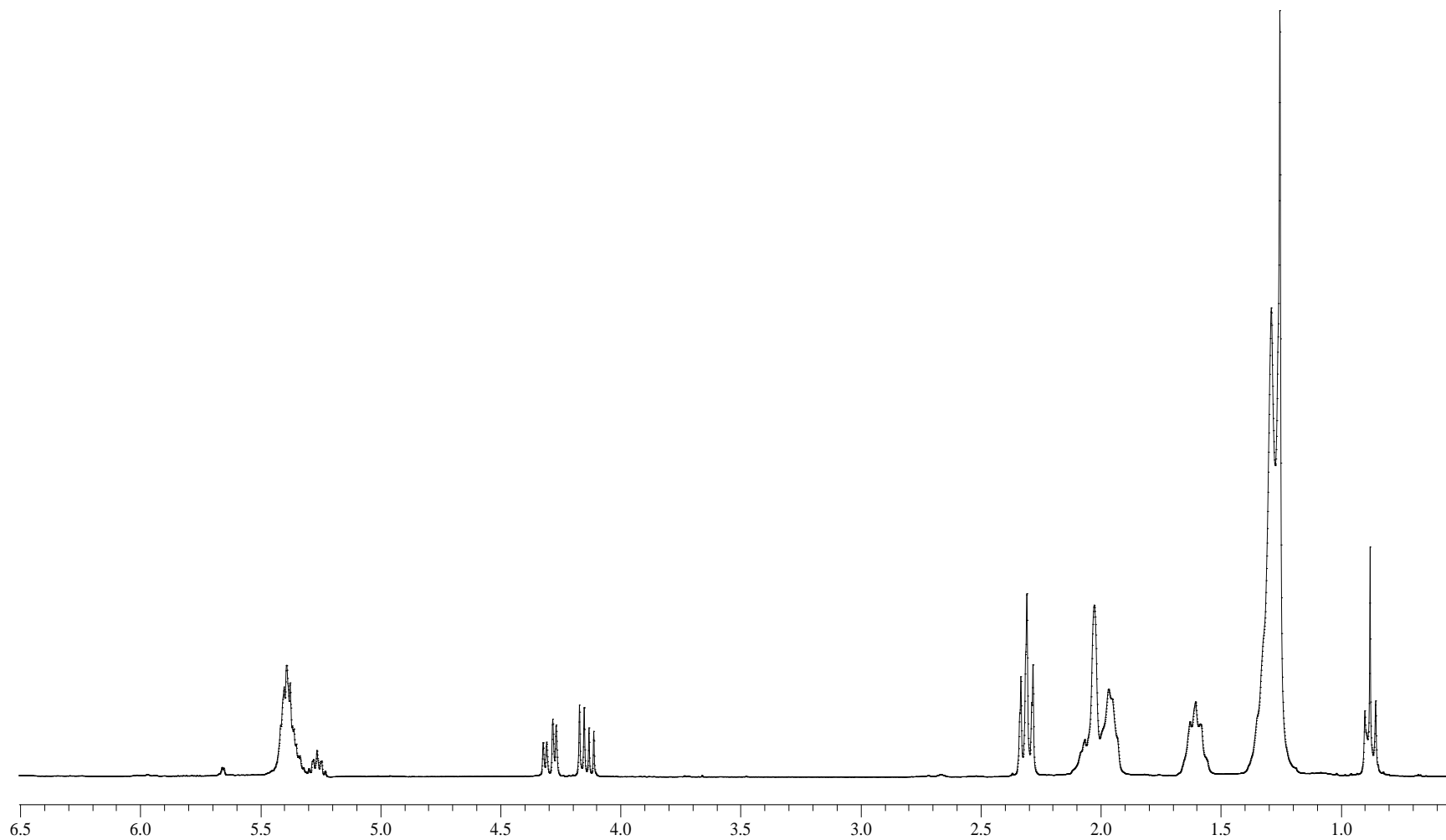
10. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl₃, ppm) para el aceite de mandarina



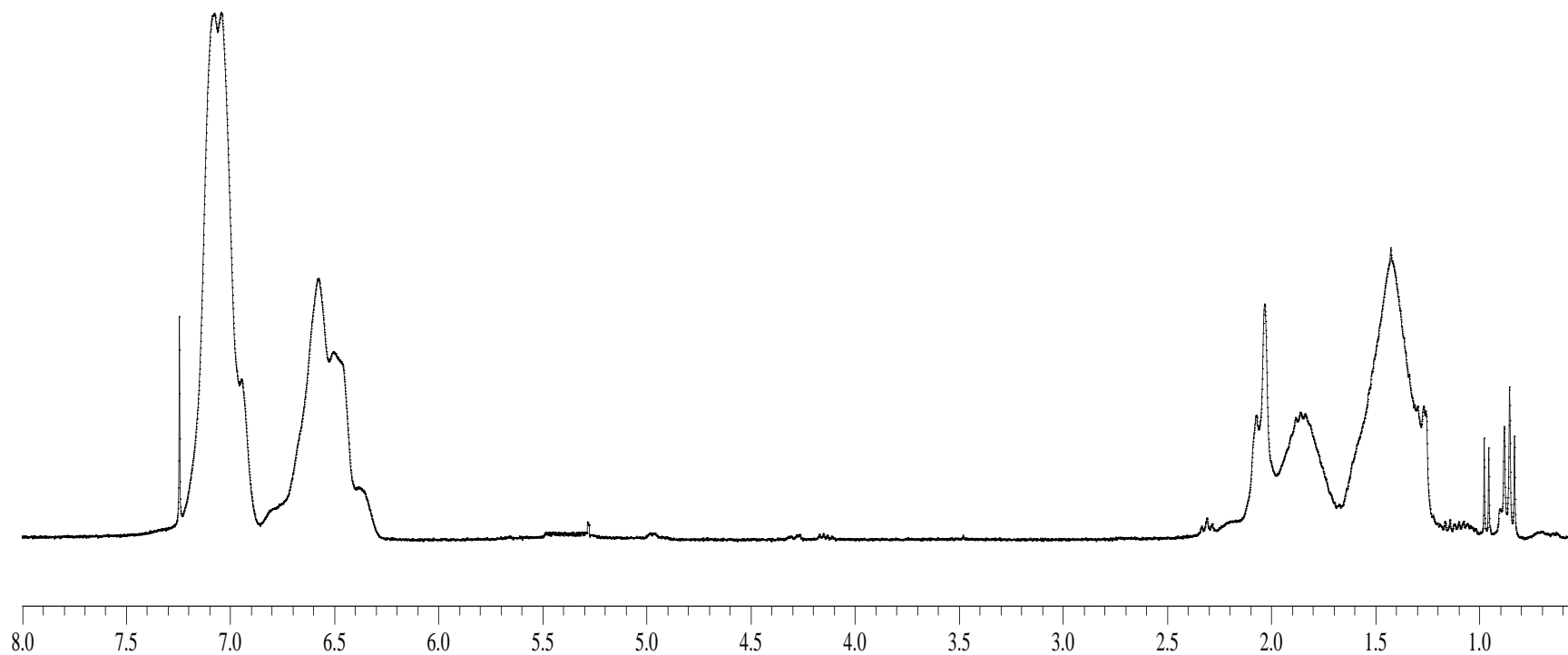
11. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm) del *d*-limoneo



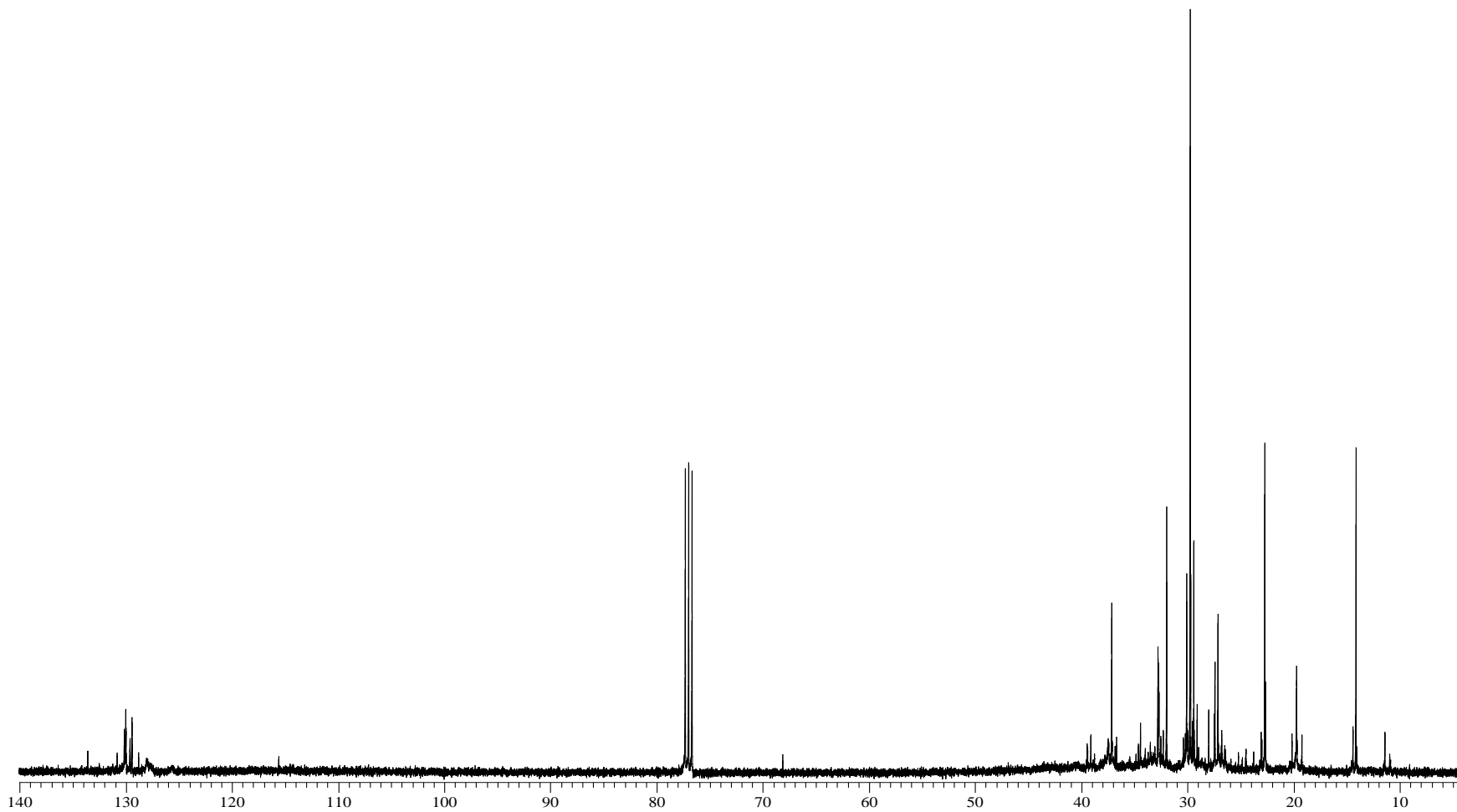
11. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) del *d*-limoneno



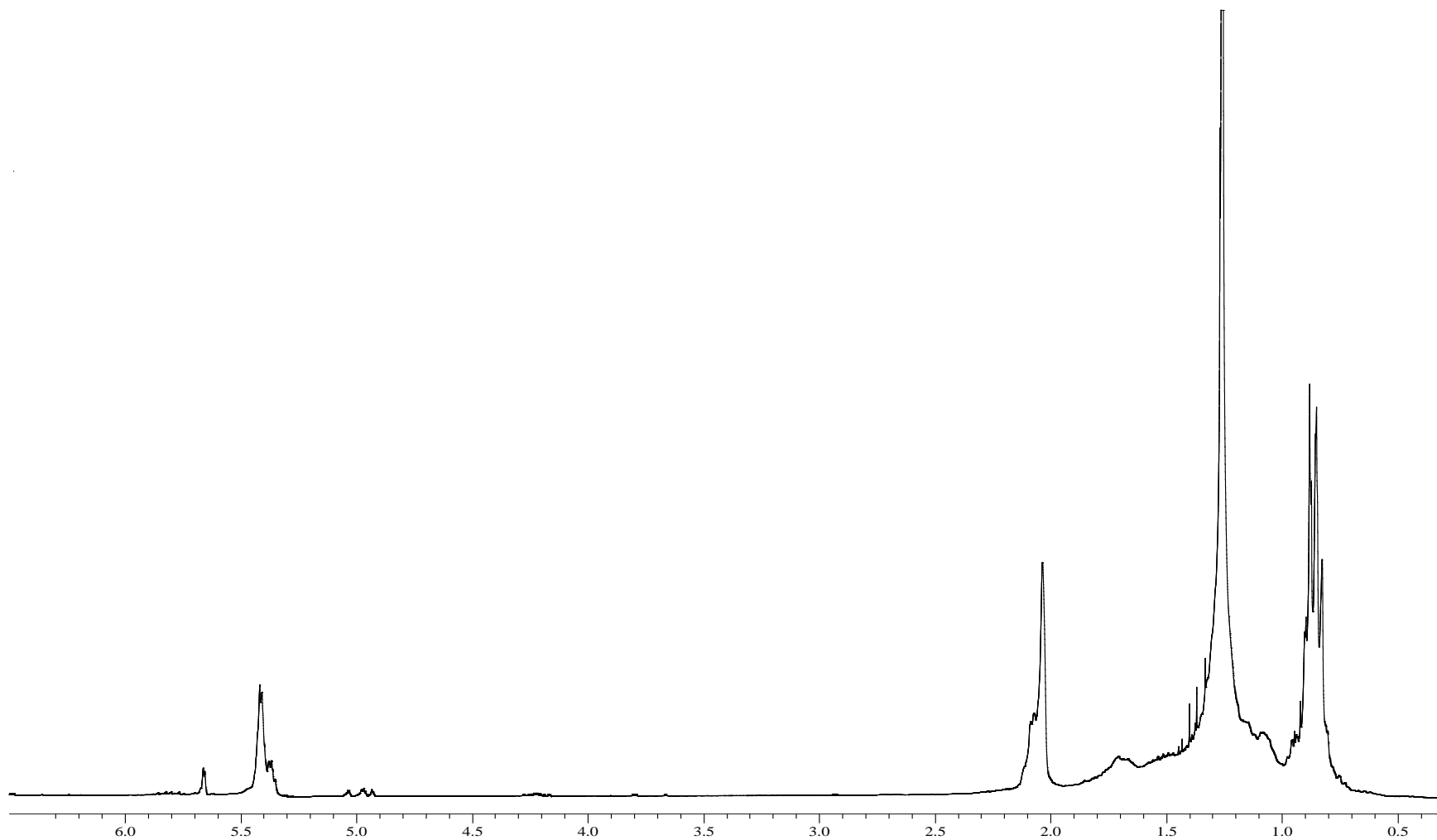
12. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) de los productos de la degradación vía metátesis del SBR y aceite de aguacate: triésteres de ácidos grasos y oligómeros.



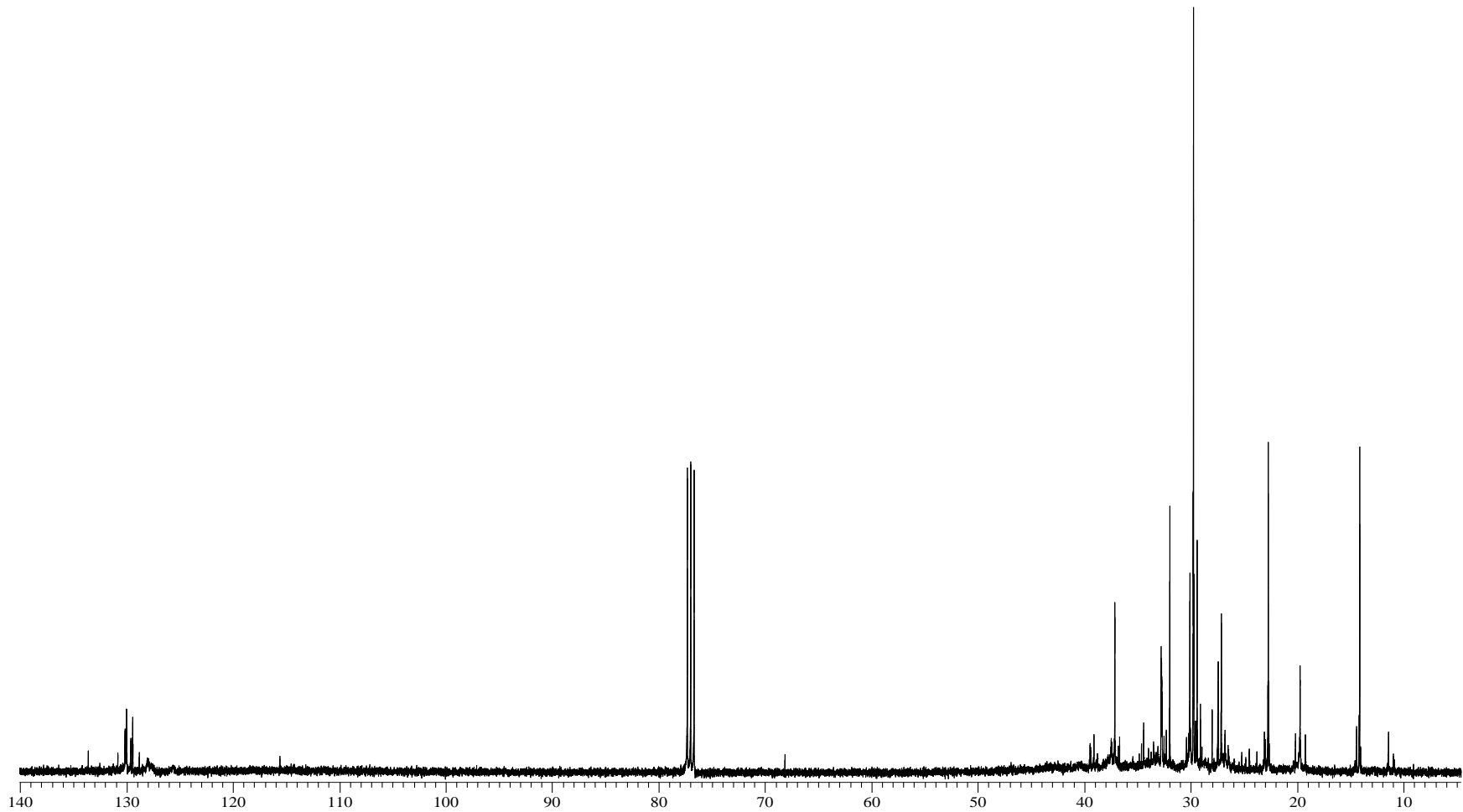
12. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (300MHz, CDCl_3 , ppm) de los microbloques de estireno aislados de la reacción de degradación vía metátesis del SBR y aceite de aguacate.



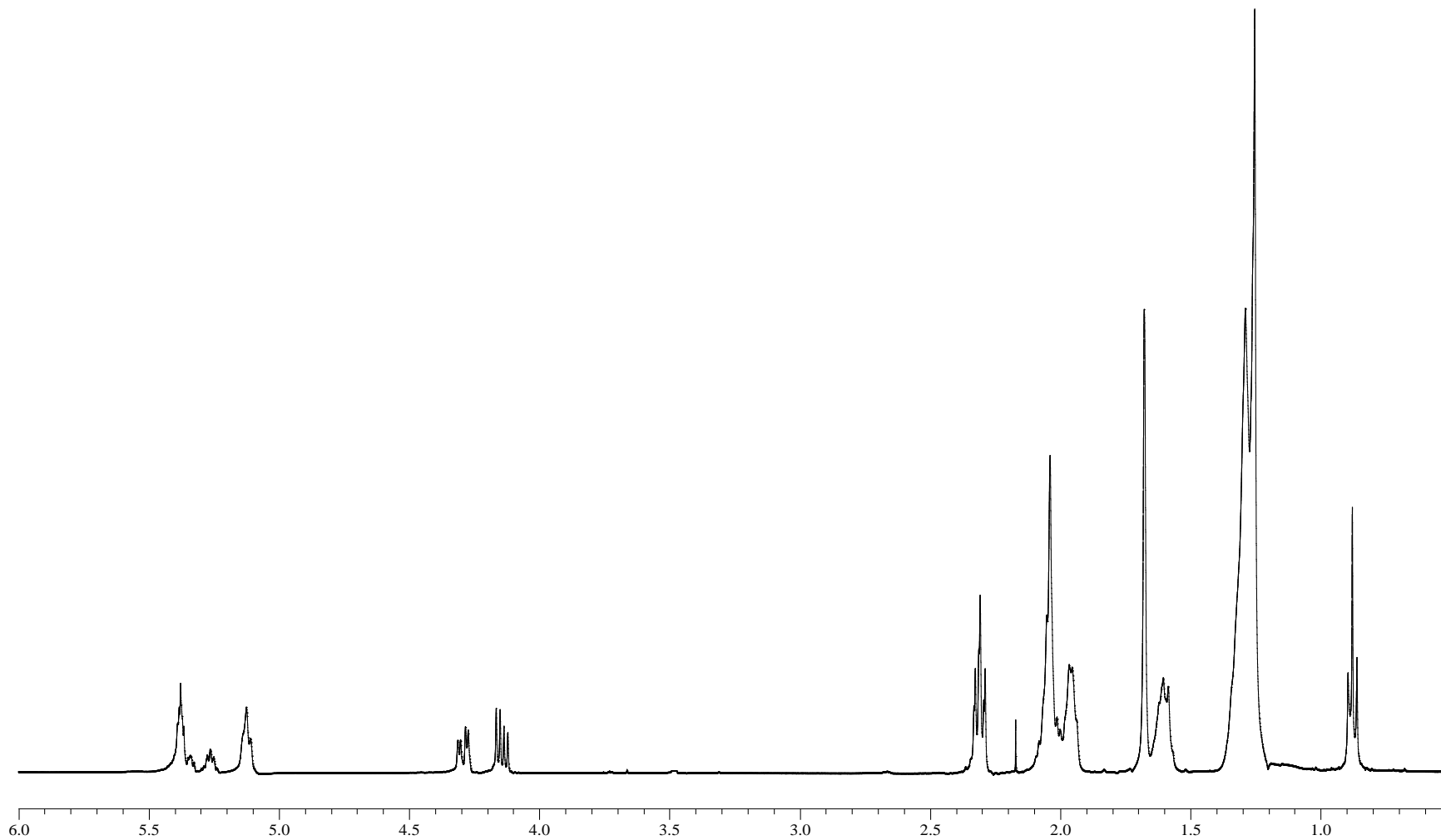
12. Espectro de ¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃, ppm) de los productos de la degradación vía metátesis del SBR y aceite de aguacate: triésteres de ácidos grasos y oligómeros.



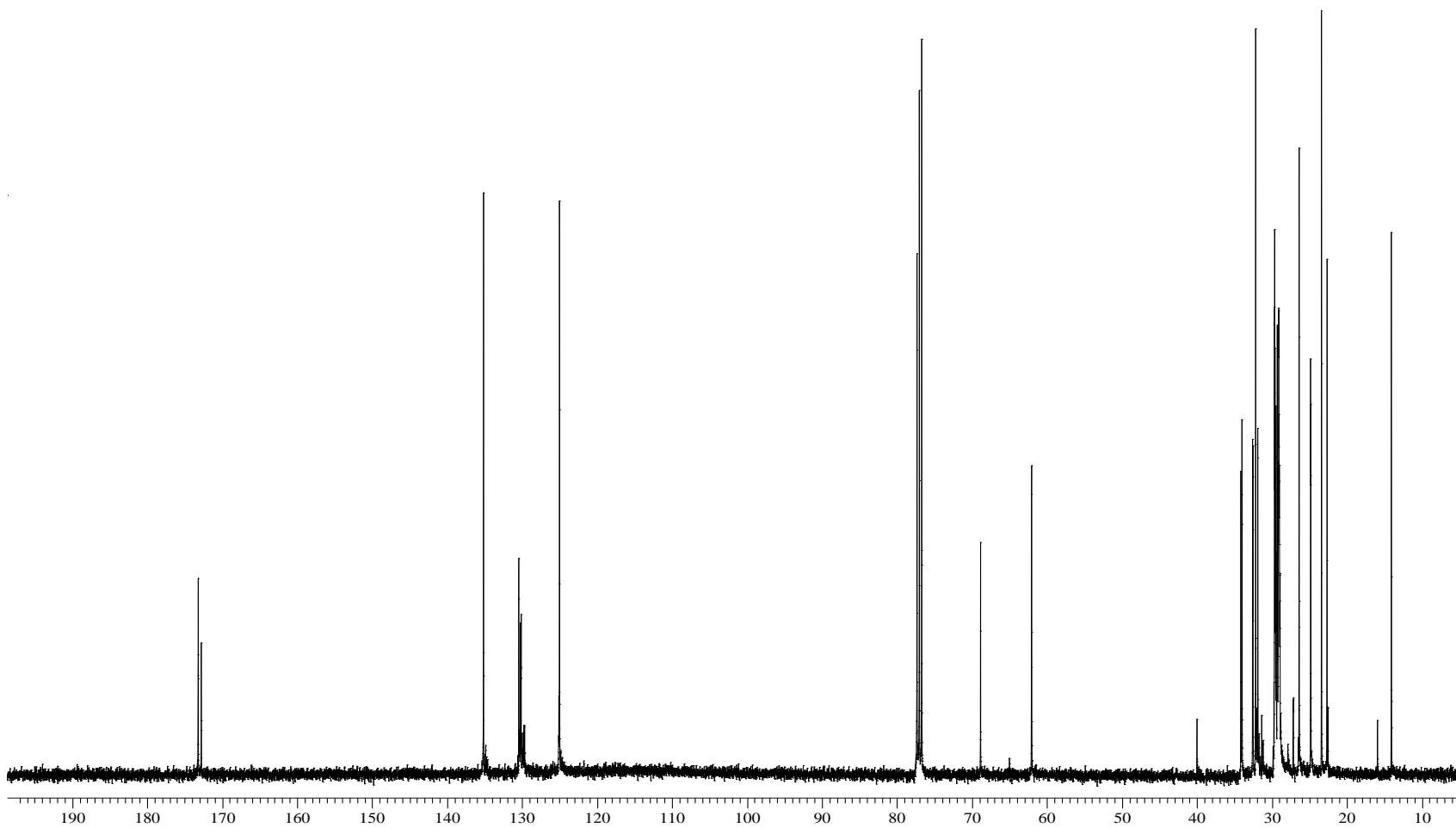
13. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) de los productos obtenidos en la degradación vía metátesis del SBR con aceite de mandarina: oligómeros con grupos terminales terpenos.



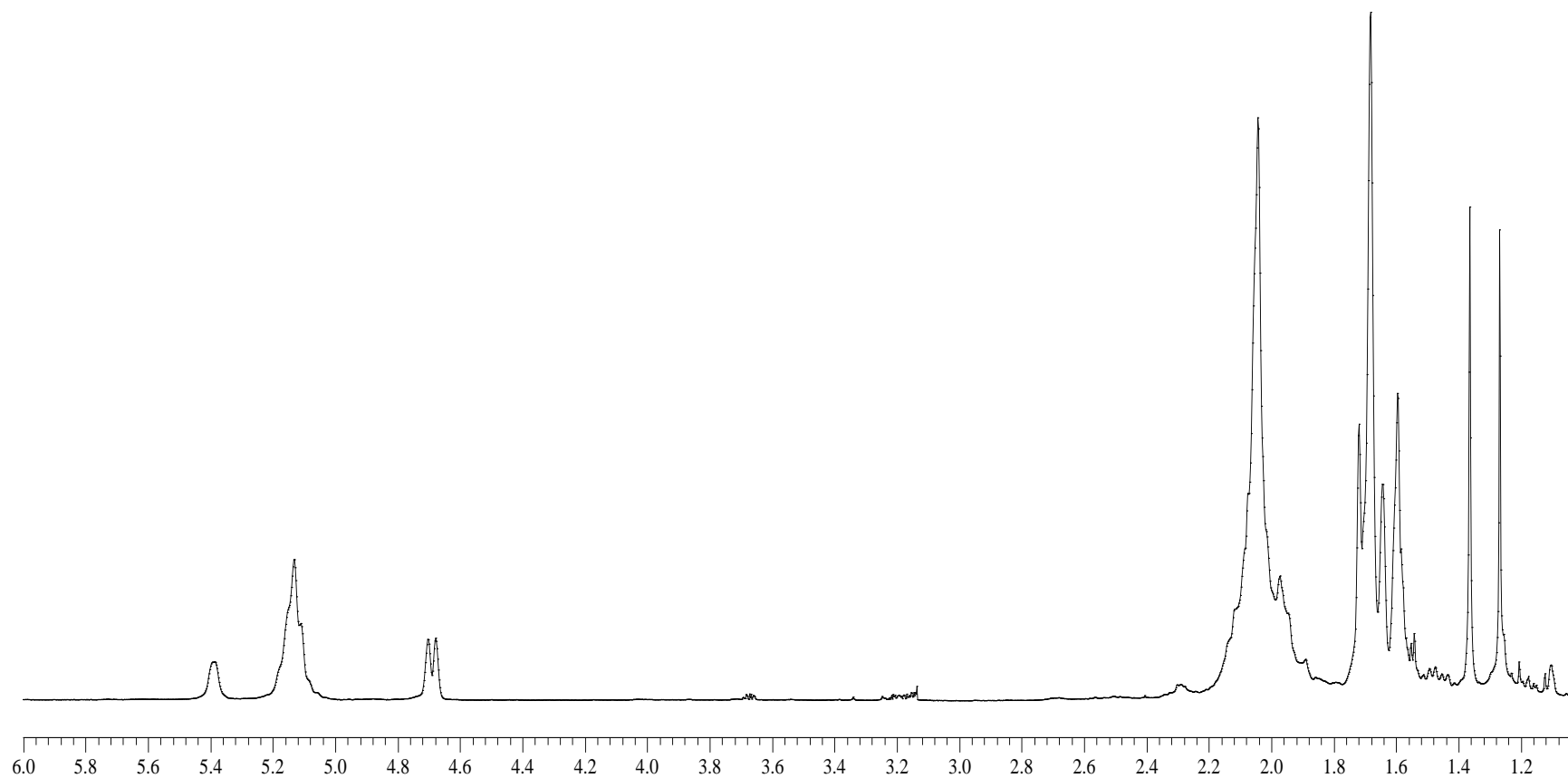
13. Espectro de ¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃, ppm) de los productos obtenidos en la degradación vía metátesis del SBR con aceite de mandarina: oligómeros con grupos terminales terpenos.



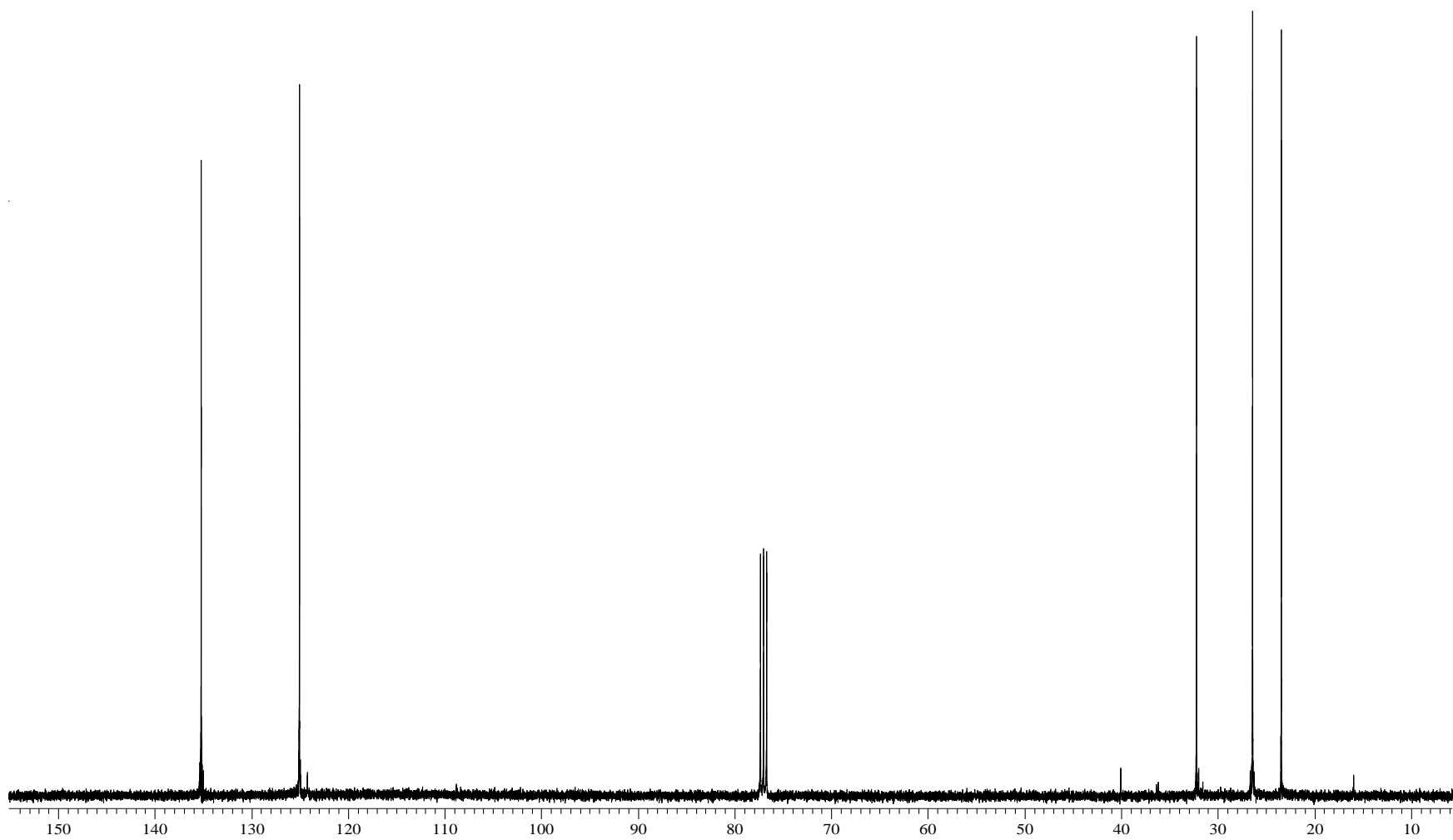
14. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) de la degradación vía metátesis del HN y aceite de aguacate: triésteres de ácidos grasos y oligómeros.



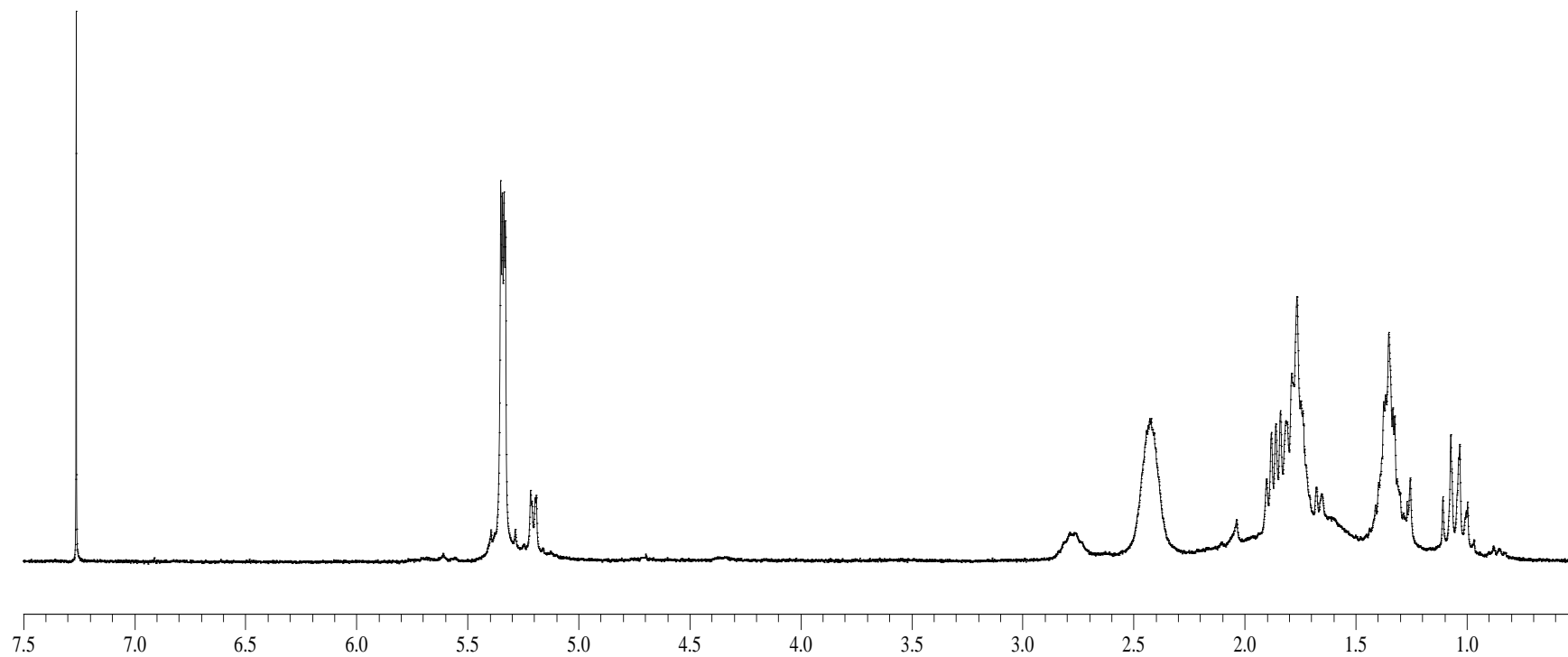
14. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) de los productos de la degradación vía metátesis del HN y aceite de aguacate: triésteres de ácidos grasos y oligómeros.



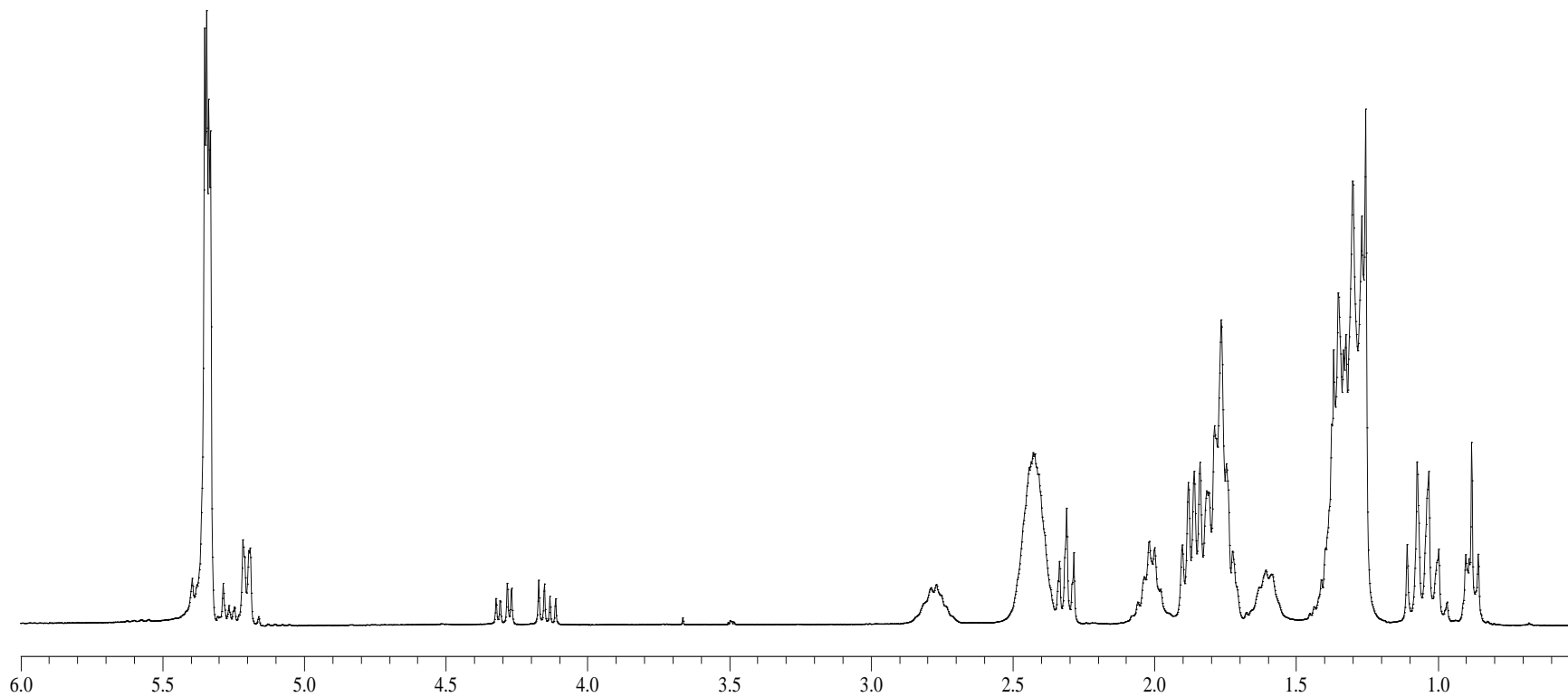
15. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm) de los productos obtenidos en la degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina: oligómeros con grupos terminales terpenos.



15. Espectro de ^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3 , ppm) de los productos obtenidos en la degradación vía metátesis del HN con aceite de mandarina: oligómeros con grupos terminales terpenos.



16. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) deL polinorbornileno (**PNB**).



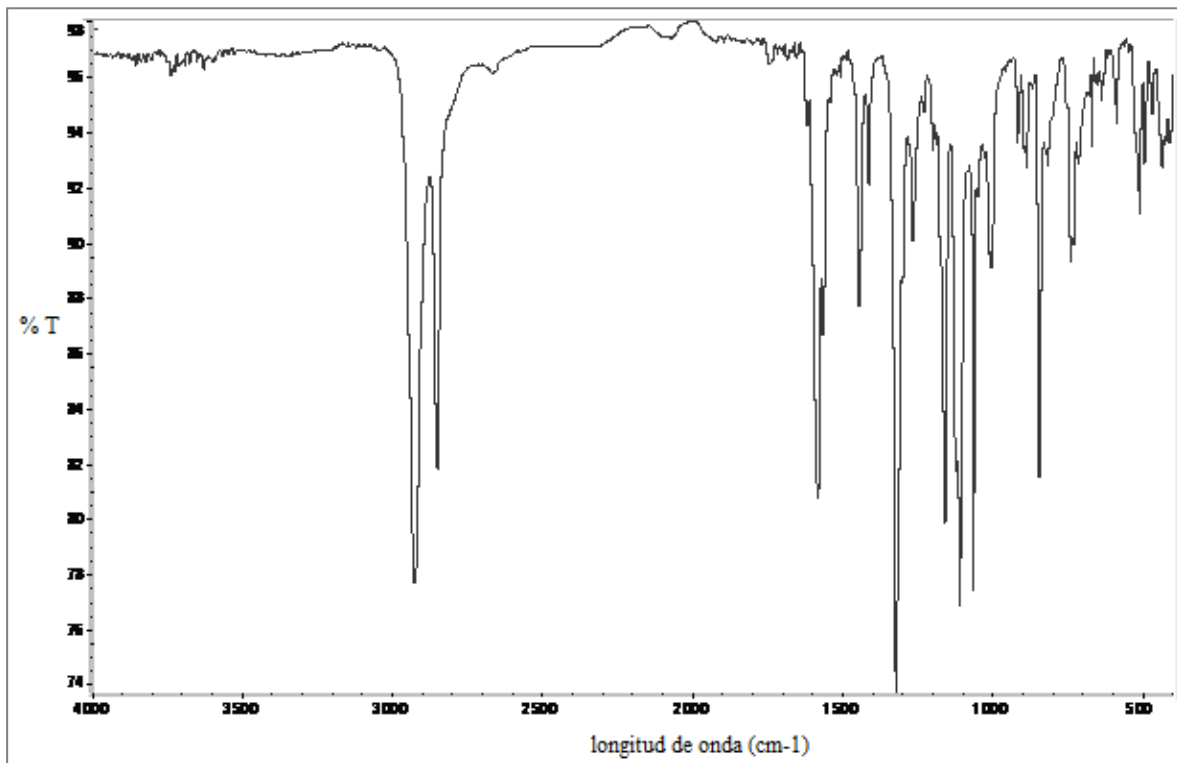
17. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , ppm) del biopolímero a base de norbornileno modificado con aceite de aguacate vía ROMP (PNB-15).

ANEXO C

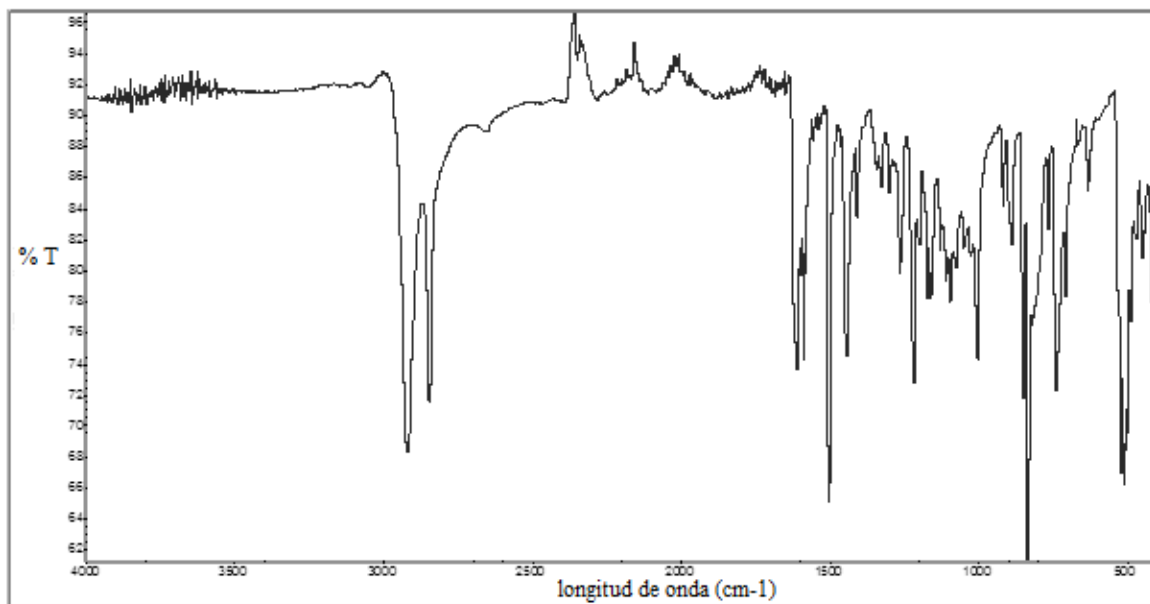
ESPECTROS DE FT-IR

Espectros de infrarojo por transformada de Fourier

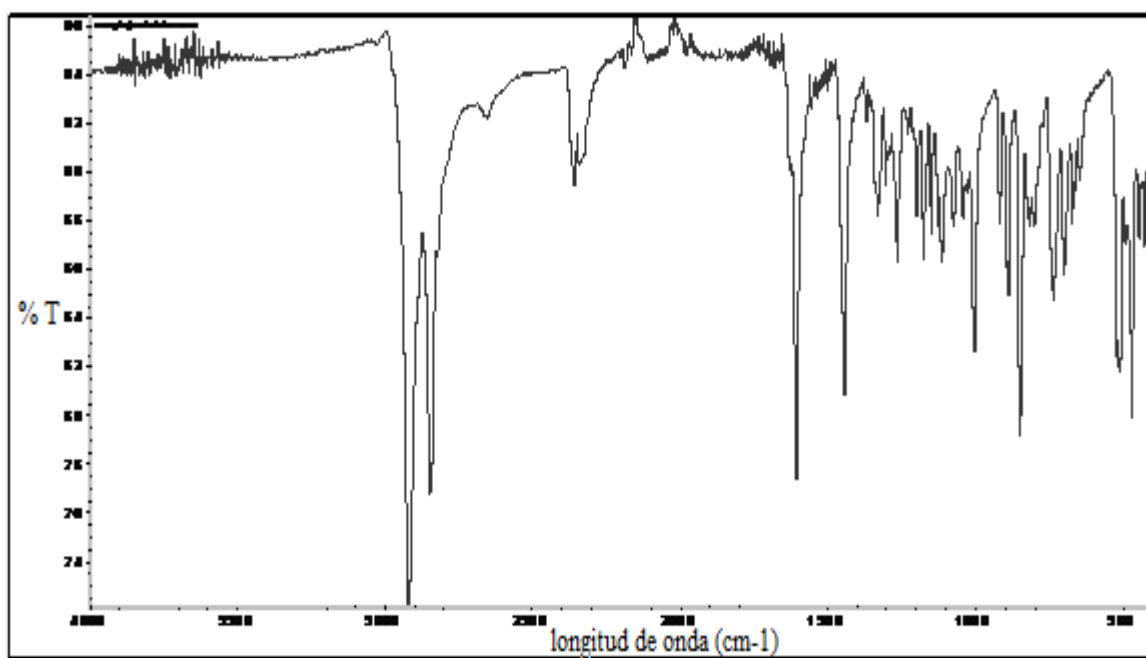
1. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)204
2. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV).....204
3. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_9)$, (V).....205



1. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III).



2. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, (IV).



3. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_9)$, (V).

ANEXO D

DIFRACCION DE RAYOS-X

Datos de la difracción de rayos-X de los complejos de rutenio-vinilideno de la forma $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$

1. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_5)$, **(IIC)**.....207
2. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, **(III)**219
3. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})$, **(IV)**.....234
4. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_9)$, **(V)**.....246

1. RuCl₂(PCy₃)₂=C=CH(*p*-C₆H₅), (IIC)

Tabla 26. Datos del cristal y estructura de refinamiento del complejo **IIC**

Código de identificación	201XYZ11
Formula	C ₄₄ H ₇₂ Cl ₂ P ₂ Ru
Peso molecular	834.97
Temperatura	298(2)K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Parámetros de red	a=14.8071(14) Å α=90° b=16.8899(16) Å β=109.2210(2)° c=19.9383(19) Å γ=90°
volumen	4708.4(8) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.298 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0.657 mm ⁻¹
F(000)	1944
Tamaño del cristal/color/forma	0.19 x 0.13 x 0.05 mm/ Naranja/ Prisma
Rango theta para la colección de datos	1.62 a 25.37°
Índice de rangos	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -24<=l<=24
Reflecciones colectadas	38526
Reflecciones independietes	8622 [R(int) = 0.0404]
Compleción de tetha = 25.37°	99.9 %
Dispositivo de medición	Brunker Smart APEX AXS CCD detector de área 01-67
Corrección de absorción	ninguna
Método de refinamiento	Full-matrix lest-squares on F ²
Datos/ restricciones/ parámetros	8622/ 262/ 554
Calidad de ajuste en F ²	0.938
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1=0.0367, wR2=0.0903
Índices R (todos la información)	R1=0.0496, wR2=0.0948
Largest diff. Peak and hole	0.457 y -0.325 e Å ⁻³

Tabla 27. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos para el complejo **IIC**. $U(\text{eq})$ es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru	8324(1)	3121(1)	5485(1)	37(1)
Cl(1)	9402(1)	3674(1)	4982(1)	55(1)
Cl(2)	7796(1)	2543(1)	6362(1)	55(1)
P(1)	8765(1)	1808(1)	5199(1)	39(1)
P(3)	8171(1)	4446(1)	5896(1)	41(1)
C(1)	7236(2)	3135(2)	4775(2)	43(1)
C(2)	6452(2)	3155(2)	4222(2)	52(1)
C(3)	5493(2)	2864(2)	4168(2)	49(1)
C(4)	5250(2)	2642(2)	4755(2)	57(1)
C(5)	4349(3)	2366(2)	4679(2)	73(1)
C(6)	3674(3)	2304(3)	4023(3)	84(1)
C(7)	3896(3)	2517(3)	3441(2)	79(1)
C(8)	4794(2)	2803(2)	3509(2)	64(1)
C(9)	9881(2)	1454(2)	5883(2)	44(1)
C(10)	9778(2)	1318(2)	6614(2)	58(1)
C(11)	10692(2)	973(2)	7135(2)	63(1)
C(12)	11540(2)	1491(2)	7207(2)	67(1)
C(13)	11648(2)	1615(3)	6487(2)	78(1)
C(14)	10740(2)	1971(2)	5959(2)	64(1)
C(15)	7898(2)	1004(2)	5183(2)	54(1)
C(16)	6917(3)	1139(2)	4720(3)	104(2)
C(17)	6213(3)	544(2)	4852(3)	98(2)
C(18)	6523(3)	-292(2)	4808(3)	105(2)
C(19)	7507(3)	-434(2)	5235(3)	122(2)
C(20)	8206(3)	169(2)	5121(3)	80(1)
C(21)	9088(2)	1796(2)	4381(2)	48(1)
C(22)	8295(3)	2069(3)	3720(2)	77(1)
C(23)	8676(4)	2218(3)	3109(2)	106(2)
C(24)	9180(3)	1510(3)	2952(2)	80(1)
C(25)	9961(3)	1243(2)	3603(2)	73(1)
C(26)	9575(3)	1075(2)	4214(2)	70(1)

C(27)	8067(2)	5254(2)	5242(2)	49(1)
C(28)	7862(3)	6073(2)	5485(2)	66(1)
C(29)	7918(3)	6703(2)	4952(3)	84(1)
C(30)	7240(3)	6526(3)	4224(3)	97(2)
C(31)	7436(3)	5720(2)	3983(2)	82(1)
C(32)	7393(2)	5070(2)	4497(2)	60(1)
C(33)	9283(2)	4691(2)	6636(2)	52(1)
C(34)	10094(2)	5045(2)	6427(2)	73(1)
C(35)	10952(3)	5230(3)	7071(2)	83(1)
C(36)	11308(3)	4527(3)	7526(2)	101(2)
C(37)	10532(3)	4149(3)	7737(2)	114(2)
C(38)	9649(3)	3965(2)	7099(2)	82(1)
C(39)	7213(2)	4572(2)	6292(2)	63(1)
C(40)	6236(4)	4465(19)	5738(4)	65(2)
C(41)	5475(4)	4269(4)	6085(4)	77(2)
C(42)	5472(5)	4903(4)	6620(4)	86(2)
C(43)	6486(5)	4733(5)	7259(4)	88(2)
C(44)	7235(5)	5150(4)	6828(3)	77(2)
C(40A)	6229(5)	4440(30)	5805(6)	68(2)
C(41A)	5428(5)	4692(7)	6070(5)	81(2)
C(42A)	5608(6)	4466(6)	6835(5)	86(2)
C(43A)	6528(6)	5062(6)	7212(5)	81(2)
C(44A)	7390(6)	4428(6)	7046(4)	76(2)
C(45)	5794(4)	1915(5)	6849(3)	202(2)
Cl(3)	4617(3)	1859(5)	6549(3)	148(2)
Cl(4)	6360(6)	2063(7)	7696(3)	206(4)
Cl(3A)	5621(6)	1008(4)	6572(3)	263(4)
Cl(4A)	6052(6)	2237(6)	7665(3)	216(3)
Cl(3B)	4674(7)	1895(16)	6819(11)	170(5)
Cl(4B)	6502(12)	1142(10)	7104(13)	225(6)

Tabla 28. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para el complejo **II C**

Ru-C(1)	1.759(3)	C(23)-C(24)	1.495(5)
Ru-Cl(1)	2.3398(8)	C(24)-C(25)	1.496(5)
Ru-Cl(2)	2.3507(8)	C(25)-C(26)	1.532(5)
Ru-P(3)	2.4204(8)	C(27)-C(32)	1.524(4)
Ru-P(1)	2.4309(8)	C(27)-C(28)	1.529(4)
P(1)-C(21)	1.846(3)	C(28)-C(29)	1.525(5)
P(1)-C(15)	1.860(3)	C(29)-C(30)	1.499(6)
P(1)-C(9)	1.862(3)	C(30)-C(31)	1.503(6)
P(3)-C(39)	1.848(3)	C(31)-C(32)	1.519(4)
P(3)-C(27)	1.858(3)	C(33)-C(34)	1.519(5)
P(3)-C(33)	1.859(3)	C(33)-C(38)	1.522(4)
C(1)-C(2)	1.313(4)	C(34)-C(35)	1.512(5)
C(2)-C(3)	1.473(4)	C(35)-C(36)	1.482(6)
C(3)-C(8)	1.383(4)	C(36)-C(37)	1.490(6)
C(3)-C(4)	1.384(4)	C(37)-C(38)	1.526(5)
C(4)-C(5)	1.373(5)	C(39)-C(44)	1.439(6)
C(5)-C(6)	1.364(5)	C(39)-C(44A)	1.459(7)
C(6)-C(7)	1.354(5)	C(39)-C(40A)	1.477(7)
C(7)-C(8)	1.378(5)	C(39)-C(40)	1.515(6)
C(9)-C(14)	1.509(4)	C(40)-C(41)	1.539(11)
C(9)-C(10)	1.532(4)	C(41)-C(42)	1.513(7)
C(10)-C(11)	1.524(4)	C(42)-C(43)	1.643(9)
C(11)-C(12)	1.497(5)	C(43)-C(44)	1.758(8)
C(12)-C(13)	1.510(5)	C(40A)-C(41A)	1.508(12)
C(13)-C(14)	1.532(5)	C(41A)-C(42A)	1.508(9)
C(15)-C(16)	1.461(5)	C(42A)-C(43A)	1.661(10)
C(15)-C(20)	1.501(5)	C(43A)-C(44A)	1.779(9)
C(16)-C(17)	1.532(5)	C(45)-Cl(3A)	1.619(5)
C(17)-C(18)	1.496(6)	C(45)-Cl(4A)	1.637(6)
C(18)-C(19)	1.445(6)	C(45)-Cl(4)	1.638(6)
C(19)-C(20)	1.520(5)	C(45)-Cl(3B)	1.640(6)
C(21)-C(26)	1.508(4)	C(45)-Cl(4B)	1.646(6)
C(21)-C(22)	1.519(4)	C(45)-Cl(3)	1.649(6)
C(22)-C(23)	1.524(5)		

C(1)-Ru-Cl(1)	102.89(9)	C(12)-C(11)-C(10)	111.7(3)
C(1)-Ru-Cl(2)	99.38(9)	C(11)-C(12)-C(13)	109.7(3)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	157.72(3)	C(12)-C(13)-C(14)	111.3(3)
C(1)-Ru-P(3)	95.55(9)	C(9)-C(14)-C(13)	111.2(3)
Cl(1)-Ru-P(3)	85.93(3)	C(16)-C(15)-C(20)	111.1(3)
Cl(2)-Ru-P(3)	92.31(3)	C(16)-C(15)-P(1)	115.7(2)
C(1)-Ru-P(1)	93.98(9)	C(20)-C(15)-P(1)	117.5(2)
Cl(1)-Ru-P(1)	89.46(3)	C(15)-C(16)-C(17)	112.4(3)
Cl(2)-Ru-P(1)	88.65(3)	C(18)-C(17)-C(16)	111.8(4)
P(3)-Ru-P(1)	170.13(3)	C(19)-C(18)-C(17)	113.0(4)
C(21)-P(1)-C(15)	110.75(15)	C(18)-C(19)-C(20)	113.9(4)
C(21)-P(1)-C(9)	102.55(13)	C(15)-C(20)-C(19)	112.2(3)
C(15)-P(1)-C(9)	102.66(14)	C(26)-C(21)-C(22)	110.1(3)
C(21)-P(1)-Ru	112.64(10)	C(26)-C(21)-P(1)	119.1(2)
C(15)-P(1)-Ru	115.66(10)	C(22)-C(21)-P(1)	114.3(2)
C(9)-P(1)-Ru	111.35(10)	C(21)-C(22)-C(23)	111.1(3)
C(39)-P(3)-C(27)	108.46(15)	C(24)-C(23)-C(22)	112.1(4)
C(39)-P(3)-C(33)	103.84(15)	C(23)-C(24)-C(25)	110.9(3)
C(27)-P(3)-C(33)	103.94(14)	C(24)-C(25)-C(26)	111.2(3)
C(39)-P(3)-Ru	114.97(12)	C(21)-C(26)-C(25)	110.9(3)
C(27)-P(3)-Ru	115.87(10)	C(32)-C(27)-C(28)	111.0(3)
C(33)-P(3)-Ru	108.49(10)	C(32)-C(27)-P(3)	114.3(2)
C(2)-C(1)-Ru	176.7(3)	C(28)-C(27)-P(3)	114.9(2)
C(1)-C(2)-C(3)	128.1(3)	C(29)-C(28)-C(27)	110.4(3)
C(8)-C(3)-C(4)	117.5(3)	C(30)-C(29)-C(28)	111.3(3)
C(8)-C(3)-C(2)	119.7(3)	C(29)-C(30)-C(31)	110.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.8(3)	C(30)-C(31)-C(32)	112.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)	C(31)-C(32)-C(27)	110.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(4)	C(34)-C(33)-C(38)	109.1(3)
C(7)-C(6)-C(5)	119.5(4)	C(34)-C(33)-P(3)	116.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.5(4)	C(38)-C(33)-P(3)	110.4(2)
C(7)-C(8)-C(3)	121.0(3)	C(35)-C(34)-C(33)	111.6(3)
C(14)-C(9)-C(10)	109.6(3)	C(36)-C(35)-C(34)	112.6(3)
C(14)-C(9)-P(1)	113.8(2)	C(35)-C(36)-C(37)	111.3(4)
C(10)-C(9)-P(1)	113.7(2)	C(36)-C(37)-C(38)	112.3(4)
C(11)-C(10)-C(9)	111.2(3)	C(33)-C(38)-C(37)	112.2(3)

C(44)-C(39)-C(44A)	52.8(4)	C(39)-C(40A)-C(41A)	116.7(9)
C(44)-C(39)-C(40A)	111.3(11)	C(42A)-C(41A)-C(40A)	112.7(12)
C(44A)-C(39)-C(40A)	117.1(9)	C(41A)-C(42A)-C(43A)	98.7(6)
C(44)-C(39)-C(40)	113.9(8)	C(42A)-C(43A)-C(44A)	94.8(6)
C(44A)-C(39)-C(40)	122.4(6)	C(39)-C(44A)-C(43A)	101.2(5)
C(40A)-C(39)-C(40)	5.2(14)	CI(3A)-C(45)-CI(4A)	127.7(6)
C(44)-C(39)-P(3)	124.2(3)	CI(3A)-C(45)-CI(4)	117.7(7)
C(44A)-C(39)-P(3)	121.2(4)	CI(3A)-C(45)-CI(3B)	85.6(10)
C(40A)-C(39)-P(3)	115.6(4)	CI(4A)-C(45)-CI(3B)	86.8(9)
C(40)-C(39)-P(3)	111.0(3)	CI(4)-C(45)-CI(3B)	102.0(9)
C(39)-C(40)-C(41)	111.3(7)	CI(3B)-C(45)-CI(4B)	121.9(9)
C(42)-C(41)-C(40)	109.8(10)	CI(4A)-C(45)-CI(3)	104.6(6)
C(41)-C(42)-C(43)	102.1(5)	CI(4)-C(45)-CI(3)	120.3(6)
C(42)-C(43)-C(44)	96.6(5)	CI(4B)-C(45)-CI(3)	123.7(10)
C(39)-C(44)-C(43)	103.2(4)		

Tabla 29. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **IIc**.
 Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: -
 $2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru	34(1)	38(1)	39(1)	3(1)	11(1)	2(1)
Cl(1)	54(1)	45(1)	77(1)	1(1)	37(1)	0(1)
Cl(2)	65(1)	55(1)	51(1)	8(1)	26(1)	1(1)
P(1)	38(1)	38(1)	39(1)	1(1)	9(1)	2(1)
P(3)	39(1)	41(1)	46(1)	2(1)	17(1)	4(1)
C(1)	42(2)	46(2)	44(2)	3(1)	19(1)	0(1)
C(2)	43(2)	69(2)	42(2)	8(2)	11(1)	2(2)
C(3)	44(2)	50(2)	51(2)	-1(1)	13(2)	4(1)
C(4)	53(2)	62(2)	53(2)	-1(2)	13(2)	-1(2)
C(5)	66(3)	83(3)	81(3)	2(2)	37(2)	-7(2)
C(6)	50(2)	99(3)	101(3)	-11(3)	24(2)	-14(2)
C(7)	46(2)	105(3)	73(3)	-12(2)	3(2)	-5(2)
C(8)	52(2)	82(2)	52(2)	2(2)	10(2)	4(2)
C(9)	42(2)	41(2)	44(2)	2(1)	8(1)	4(1)
C(10)	52(2)	69(2)	50(2)	9(2)	11(2)	0(2)
C(11)	67(2)	64(2)	49(2)	12(2)	6(2)	7(2)
C(12)	55(2)	74(2)	54(2)	8(2)	-5(2)	1(2)
C(13)	45(2)	98(3)	81(3)	20(2)	7(2)	-4(2)
C(14)	50(2)	75(2)	57(2)	16(2)	4(2)	-10(2)
C(15)	48(2)	44(2)	67(2)	-4(2)	15(2)	-6(1)
C(16)	52(2)	61(3)	167(5)	16(3)	-7(3)	-8(2)
C(17)	56(3)	69(3)	152(4)	2(3)	13(3)	-14(2)
C(18)	78(3)	65(3)	155(5)	-2(3)	15(3)	-29(2)
C(19)	83(3)	52(3)	218(6)	26(3)	31(4)	-11(2)
C(20)	61(2)	44(2)	130(4)	8(2)	24(2)	-2(2)
C(21)	49(2)	51(2)	42(2)	1(1)	14(1)	10(1)
C(22)	68(2)	117(3)	44(2)	4(2)	15(2)	40(2)
C(23)	128(4)	143(4)	52(2)	31(3)	38(3)	80(3)
C(24)	88(3)	104(3)	51(2)	-3(2)	28(2)	20(2)
C(25)	80(3)	85(3)	60(2)	-1(2)	31(2)	32(2)
C(26)	95(3)	64(2)	56(2)	4(2)	29(2)	24(2)

C(27)	44(2)	43(2)	63(2)	10(2)	23(2)	7(1)
C(28)	68(2)	44(2)	95(3)	7(2)	38(2)	8(2)
C(29)	88(3)	42(2)	144(4)	21(2)	66(3)	8(2)
C(30)	79(3)	82(3)	137(4)	65(3)	44(3)	19(2)
C(31)	80(3)	90(3)	77(3)	38(2)	28(2)	9(2)
C(32)	61(2)	58(2)	61(2)	18(2)	19(2)	5(2)
C(33)	51(2)	50(2)	52(2)	-9(2)	14(2)	-2(2)
C(34)	53(2)	86(3)	75(3)	4(2)	13(2)	-11(2)
C(35)	56(2)	96(3)	85(3)	-9(2)	6(2)	-22(2)
C(36)	63(3)	123(4)	90(3)	2(3)	-10(2)	-15(3)
C(37)	95(4)	138(4)	75(3)	30(3)	-17(3)	-29(3)
C(38)	74(3)	85(3)	63(2)	20(2)	-9(2)	-15(2)
C(39)	56(2)	76(2)	65(2)	6(2)	34(2)	11(2)
C(40)	49(3)	73(4)	84(4)	2(3)	35(2)	10(3)
C(41)	59(3)	79(4)	107(3)	4(3)	46(3)	12(3)
C(42)	86(3)	81(4)	117(4)	1(3)	70(3)	9(3)
C(43)	103(4)	91(5)	99(4)	-31(3)	70(3)	-9(4)
C(44)	80(3)	77(4)	87(4)	-15(3)	48(3)	3(3)
C(40A)	53(4)	75(5)	85(4)	6(5)	36(3)	7(4)
C(41A)	61(3)	90(5)	105(4)	16(4)	45(3)	19(4)
C(42A)	81(4)	91(5)	108(4)	9(4)	61(3)	8(4)
C(43A)	104(4)	77(5)	91(4)	-5(4)	72(3)	-4(4)
C(44A)	73(4)	95(5)	72(3)	-2(4)	43(3)	1(4)
C(45)	177(4)	276(6)	156(4)	24(5)	58(4)	-36(5)
CI(3)	150(3)	201(5)	81(4)	-5(3)	23(2)	-18(3)
CI(4)	86(4)	327(10)	162(4)	84(5)	-16(3)	-31(6)
CI(3A)	324(8)	308(6)	123(3)	5(4)	26(4)	-166(6)
CI(4A)	184(7)	296(6)	160(4)	-5(4)	45(4)	83(5)
CI(3B)	207(7)	220(12)	125(12)	-6(10)	111(8)	-25(9)
CI(4B)	175(10)	301(12)	200(12)	94(11)	65(10)	-28(8)

Tabla 30. Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **IIc**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6510	3382	3813	63
H(4)	5702	2679	5206	69
H(5)	4198	2220	5079	88
H(6)	3065	2117	3975	101
H(7)	3440	2470	2993	95
H(8)	4932	2956	3105	76
H(9)	10025	936	5720	52
H(10A)	9634	1818	6797	70
H(10B)	9250	959	6568	70
H(11A)	10614	911	7596	76
H(11B)	10805	453	6971	76
H(12A)	12113	1244	7525	80
H(12B)	11456	1997	7407	80
H(13A)	11784	1111	6306	94
H(13B)	12184	1966	6534	94
H(14A)	10631	2493	6121	77
H(14B)	10824	2031	5499	77
H(15)	7849	1023	5661	65
H(16A)	6892	1101	4228	124
H(16B)	6724	1671	4797	124
H(17A)	6163	637	5318	117
H(17B)	5585	624	4502	117
H(18A)	6114	-645	4964	126
H(18B)	6441	-417	4317	126
H(19A)	7691	-957	5126	146
H(19B)	7556	-429	5732	146
H(20A)	8832	81	5469	96
H(20B)	8259	92	4653	96
H(21)	9572	2213	4460	57
H(22A)	8013	2552	3826	92
H(22B)	7798	1668	3582	92

H(23A)	8148	2358	2687	127
H(23B)	9115	2662	3228	127
H(24A)	9449	1642	2583	96
H(24B)	8724	1083	2778	96
H(25A)	10449	1650	3747	88
H(25B)	10253	767	3495	88
H(26A)	9124	639	4084	84
H(26B)	10099	919	4632	84
H(27)	8703	5296	5194	59
H(28A)	7230	6077	5531	79
H(28B)	8324	6191	5947	79
H(29A)	7764	7215	5106	101
H(29B)	8565	6726	4937	101
H(30A)	7309	6923	3893	117
H(30B)	6587	6547	4229	117
H(31A)	8065	5720	3932	98
H(31B)	6971	5609	3521	98
H(32A)	7571	4569	4339	72
H(32B)	6744	5022	4506	72
H(33)	9108	5083	6934	62
H(34A)	10281	4676	6124	88
H(34B)	9875	5527	6159	88
H(35A)	11461	5437	6916	100
H(35B)	10779	5638	7350	100
H(36A)	11824	4684	7949	121
H(36B)	11561	4145	7270	121
H(37A)	10352	4500	8057	136
H(37B)	10771	3662	7991	136
H(38A)	9806	3555	6815	98
H(38B)	9147	3764	7265	98
H(39)	7274	4079	6562	75
H(39A)	7204	5152	6303	75
H(40A)	6263	4039	5418	78
H(40B)	6056	4946	5461	78
H(41A)	4849	4240	5722	92
H(41B)	5613	3759	6319	92

H(42A)	4930	4843	6787	103
H(42B)	5460	5429	6422	103
H(43A)	6605	4173	7353	106
H(43B)	6527	5009	7694	106
H(44A)	6990	5656	6616	92
H(44B)	7880	5221	7155	92
H(40C)	6154	3884	5690	81
H(40D)	6157	4727	5367	81
H(41C)	5347	5261	6021	98
H(41D)	4838	4446	5777	98
H(42C)	5780	3913	6923	103
H(42D)	5064	4585	6987	103
H(43C)	6639	5142	7715	97
H(43D)	6473	5568	6972	97
H(44C)	8036	4576	7330	91
H(44D)	7280	3878	7136	91
H(45A)	6039	1427	6718	243
H(45B)	5977	2338	6591	243
H(45C)	5220	2198	6578	243
H(45D)	6301	2113	6686	243
H(45E)	6098	2350	7159	243
H(45F)	5792	2054	6377	243

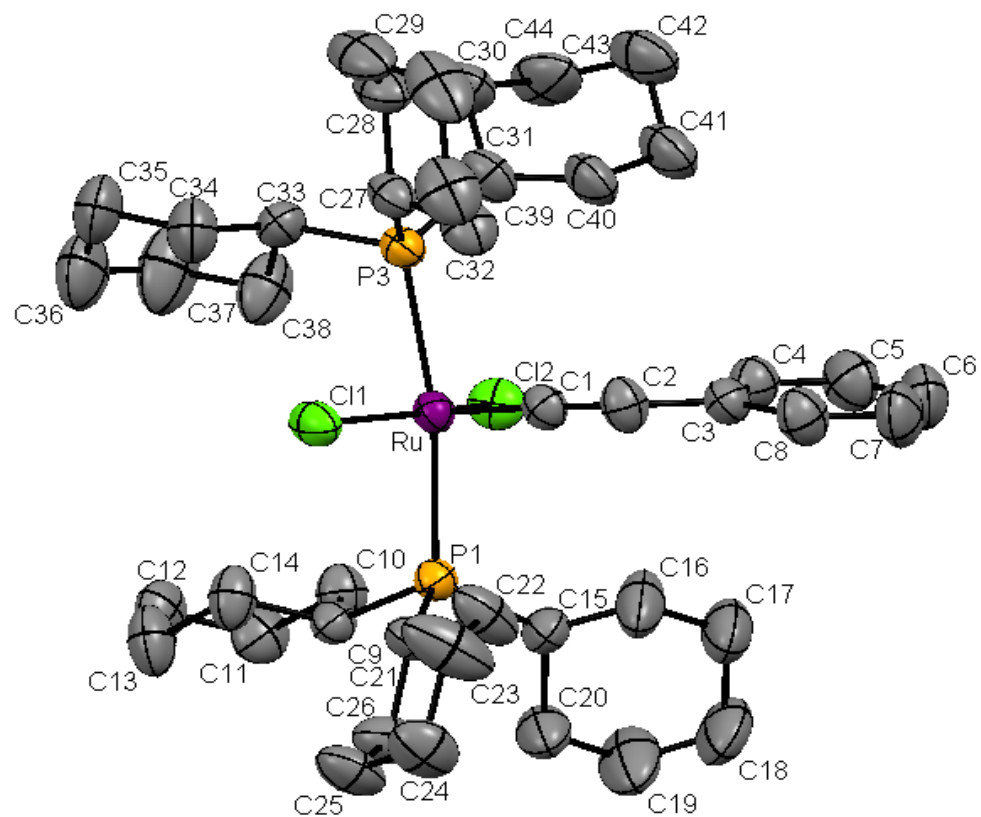


Figura 35. Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (**IIc**)

2. $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$, (III)

Tabla 31. Datos del cristal y estructura de refinamiento del complejo **III**

Código de identificación	302XYZ10	
Formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{P}_2\text{Ru}$	
Peso molecular	902.93	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de red	a=13.2742(11) Å	$\alpha=63.6920(10)^\circ$
	b=13.9647(11) Å	$\beta=71.3130(10)^\circ$
	c=15.1944(12) Å	$\gamma=64.8010(10)^\circ$
volumen	2254.3(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.330 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.580 mm ⁻¹	
F(000)	952	
Tamaño del cristal/color/forma	0.38 x 0.16x0.10 mm/ Rojo/ Prisma	
Rango theta para la colección de datos	1.72 a 25.38°	
Índice de rangos	-16<=h<=15, -16<=k<=16, -18<=l<=18	
Reflecciones colectadas	18822	
Reflecciones independietes	8252 [R(int) = 0.0357]	
Compleción de tetha = 25.37°	99.6 %	
Dispositivo de medición	Brunker Smart APEX AXS CCD detector de área 01-67	
Corrección de absorción	Analítico	
Método de refinamiento	Full-matrix lest-squares on F ²	
Datos/ restricciones/ parámetros	8252/ 140/ 516	
Calidad de ajuste en F ²	0.925	
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1=0.0389, wR2=0.0813	
Índices R (todos la información)	R1=0.0511, wR2=0.0850	
Largest diff. Peak and hole	0.550 y -0.313 e Å ⁻³	

Tabla 32. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{Å} \times 10^3$) para el complejo **III**. $U(\text{eq})$ es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru	10429(1)	3153(1)	3104(1)	36(1)
Cl(1)	10952(1)	1177(1)	3842(1)	53(1)
Cl(2)	9877(1)	5027(1)	3028(1)	46(1)
P(1)	8466(1)	3244(1)	3742(1)	38(1)
P(2)	12387(1)	2998(1)	2760(1)	43(1)
C(1)	7419(2)	4662(2)	3242(2)	44(1)
C(2)	6192(3)	4851(3)	3725(3)	77(1)
C(3)	5478(3)	6097(3)	3369(3)	75(1)
C(4)	5562(3)	6587(3)	2262(3)	78(1)
C(5)	6779(3)	6404(3)	1775(3)	93(1)
C(6)	7495(3)	5153(3)	2128(2)	74(1)
C(7)	8123(3)	2151(3)	3630(2)	46(1)
C(8)	7039(3)	1917(3)	4240(3)	64(1)
C(9)	6976(3)	902(3)	4152(3)	64(1)
C(10)	7064(3)	1059(3)	3093(3)	67(1)
C(11)	8106(4)	1323(4)	2467(3)	89(1)
C(12)	8176(4)	2335(3)	2554(3)	80(1)
C(13)	8130(3)	2952(2)	5101(2)	43(1)
C(14)	8269(3)	3793(3)	5388(2)	55(1)
C(15)	7899(3)	3565(3)	6500(2)	67(1)
C(16)	8504(4)	2367(3)	7116(3)	78(1)
C(17)	8385(4)	1526(3)	6823(2)	86(1)
C(18)	8801(3)	1748(3)	5713(2)	65(1)
C(19)	12666(3)	4357(3)	1997(2)	51(1)
C(20)	13900(3)	4307(3)	1688(3)	68(1)
C(21)	13966(3)	5512(4)	1183(3)	87(1)
C(22)	13362(4)	6204(4)	297(4)	91(1)
C(23)	12147(3)	6229(3)	581(3)	81(1)
C(24)	12098(3)	5035(3)	1073(2)	58(1)
C(25)	13539(3)	1939(3)	2253(2)	57(1)
C(26)	13448(3)	2131(3)	1218(3)	82(1)

C(27)	14526(9)	1359(4)	776(5)	87(3)
C(27A)	13990(30)	1228(12)	753(14)	73(4)
C(28)	14698(4)	139(4)	1414(3)	105(2)
C(29)	14797(3)	-57(3)	2433(3)	85(1)
C(30)	13777(4)	733(3)	2900(3)	97(2)
C(31)	12651(3)	2536(3)	4042(2)	56(1)
C(32)	13712(3)	2593(3)	4171(3)	68(1)
C(33)	13840(3)	2064(4)	5271(3)	91(1)
C(34)	12841(3)	2536(3)	5916(3)	71(1)
C(35)	11775(3)	2527(3)	5778(2)	64(1)
C(36)	11636(3)	3019(3)	4698(2)	66(1)
C(37)	10414(2)	3349(2)	1890(2)	42(1)
C(38)	10447(3)	3497(3)	965(2)	55(1)
C(39)	10731(3)	2652(3)	535(2)	44(1)
C(40)	11025(3)	1504(3)	1091(2)	59(1)
C(41)	11302(3)	729(3)	653(3)	67(1)
C(42)	11277(3)	1085(3)	-346(2)	55(1)
C(43)	10989(3)	2209(3)	-898(2)	59(1)
C(44)	10717(3)	2987(3)	-471(2)	53(1)
C(45)	11578(3)	254(4)	-821(3)	83(1)
F(1)	10872(5)	630(4)	-1466(5)	121(2)
F(2)	12574(4)	38(7)	-1334(6)	139(2)
F(3)	11450(6)	-727(4)	-204(3)	104(2)
F(1A)	12367(11)	-716(8)	-401(8)	128(4)
F(2A)	10775(8)	-3(13)	-835(11)	131(3)
F(3A)	12095(11)	617(9)	-1743(6)	106(3)

Tabla 33. Longitud de enlace [\AA] y angulos [$^{\circ}$] para el complejo **III**

Ru-C(37)	1.747(3)	C(21)-C(22)	1.506(5)
Ru-Cl(1)	2.3399(8)	C(22)-C(23)	1.519(5)
Ru-Cl(2)	2.3564(8)	C(23)-C(24)	1.517(4)
Ru-P(2)	2.4138(8)	C(25)-C(30)	1.477(5)
Ru-P(1)	2.4397(8)	C(25)-C(26)	1.510(4)
P(1)-C(1)	1.852(3)	C(26)-C(27A)	1.516(8)
P(1)-C(7)	1.854(3)	C(26)-C(27)	1.540(5)
P(1)-C(13)	1.857(3)	C(27)-C(28)	1.497(6)
P(2)-C(25)	1.857(3)	C(27A)-C(28)	1.497(8)
P(2)-C(19)	1.858(3)	C(28)-C(29)	1.488(5)
P(2)-C(31)	1.861(3)	C(29)-C(30)	1.536(5)
C(1)-C(6)	1.506(4)	C(31)-C(36)	1.492(4)
C(1)-C(2)	1.517(4)	C(31)-C(32)	1.522(4)
C(2)-C(3)	1.519(5)	C(32)-C(33)	1.533(5)
C(3)-C(4)	1.495(5)	C(33)-C(34)	1.466(5)
C(4)-C(5)	1.507(5)	C(34)-C(35)	1.502(5)
C(5)-C(6)	1.525(5)	C(35)-C(36)	1.511(4)
C(7)-C(12)	1.521(4)	C(37)-C(38)	1.316(4)
C(7)-C(8)	1.521(4)	C(38)-C(39)	1.451(4)
C(8)-C(9)	1.519(4)	C(39)-C(40)	1.384(4)
C(9)-C(10)	1.496(4)	C(39)-C(44)	1.390(4)
C(10)-C(11)	1.495(5)	C(40)-C(41)	1.376(4)
C(11)-C(12)	1.520(4)	C(41)-C(42)	1.379(4)
C(13)-C(14)	1.516(4)	C(42)-C(43)	1.356(4)
C(13)-C(18)	1.534(4)	C(42)-C(45)	1.480(5)
C(14)-C(15)	1.524(4)	C(43)-C(44)	1.369(4)
C(15)-C(16)	1.506(5)	C(45)-F(2A)	1.270(6)
C(16)-C(17)	1.506(5)	C(45)-F(2)	1.287(5)
C(17)-C(18)	1.527(4)	C(45)-F(3A)	1.320(6)
C(19)-C(24)	1.526(4)	C(45)-F(3)	1.320(4)
C(19)-C(20)	1.532(4)	C(45)-F(1A)	1.339(6)
C(20)-C(21)	1.539(5)	C(45)-F(1)	1.352(5)
C(37)-Ru-Cl(1)	100.69(9)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	156.88(3)
C(37)-Ru-Cl(2)	102.40(9)	C(37)-Ru-P(2)	93.53(10)

Cl(1)-Ru-P(2)	89.54(3)	C(18)-C(13)-P(1)	113.2(2)
Cl(2)-Ru-P(2)	90.14(3)	C(13)-C(14)-C(15)	111.6(3)
C(37)-Ru-P(1)	96.15(10)	C(16)-C(15)-C(14)	112.1(3)
Cl(1)-Ru-P(1)	88.16(3)	C(17)-C(16)-C(15)	111.0(3)
Cl(2)-Ru-P(1)	88.29(3)	C(16)-C(17)-C(18)	111.0(3)
P(2)-Ru-P(1)	170.30(3)	C(17)-C(18)-C(13)	110.2(3)
C(1)-P(1)-C(7)	110.32(15)	C(24)-C(19)-C(20)	108.3(3)
C(1)-P(1)-C(13)	102.59(14)	C(24)-C(19)-P(2)	113.5(2)
C(7)-P(1)-C(13)	103.44(13)	C(20)-C(19)-P(2)	117.3(2)
C(1)-P(1)-Ru	114.53(10)	C(19)-C(20)-C(21)	110.3(3)
C(7)-P(1)-Ru	113.90(10)	C(22)-C(21)-C(20)	112.2(3)
C(13)-P(1)-Ru	110.91(10)	C(21)-C(22)-C(23)	111.0(3)
C(25)-P(2)-C(19)	104.99(15)	C(24)-C(23)-C(22)	110.6(3)
C(25)-P(2)-C(31)	104.02(15)	C(23)-C(24)-C(19)	112.1(3)
C(19)-P(2)-C(31)	108.53(15)	C(30)-C(25)-C(26)	111.6(3)
C(25)-P(2)-Ru	122.99(12)	C(30)-C(25)-P(2)	117.3(2)
C(19)-P(2)-Ru	114.61(11)	C(26)-C(25)-P(2)	112.6(2)
C(31)-P(2)-Ru	100.41(10)	C(25)-C(26)-C(27A)	124.4(5)
C(6)-C(1)-C(2)	109.4(3)	C(25)-C(26)-C(27)	109.8(5)
C(6)-C(1)-P(1)	115.4(2)	C(27A)-C(26)-C(27)	31.2(10)
C(2)-C(1)-P(1)	118.2(2)	C(28)-C(27)-C(26)	110.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)	111.8(3)	C(28)-C(27A)-C(26)	111.9(7)
C(4)-C(3)-C(2)	111.5(3)	C(29)-C(28)-C(27A)	124.0(5)
C(3)-C(4)-C(5)	110.2(3)	C(29)-C(28)-C(27)	109.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)	111.6(3)	C(27A)-C(28)-C(27)	31.9(11)
C(1)-C(6)-C(5)	111.2(3)	C(28)-C(29)-C(30)	112.3(3)
C(12)-C(7)-C(8)	108.9(3)	C(25)-C(30)-C(29)	112.6(3)
C(12)-C(7)-P(1)	112.5(2)	C(36)-C(31)-C(32)	111.5(3)
C(8)-C(7)-P(1)	118.3(2)	C(36)-C(31)-P(2)	112.8(2)
C(9)-C(8)-C(7)	110.6(3)	C(32)-C(31)-P(2)	118.8(2)
C(10)-C(9)-C(8)	112.0(3)	C(31)-C(32)-C(33)	110.8(3)
C(11)-C(10)-C(9)	111.4(3)	C(34)-C(33)-C(32)	113.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	111.4(3)	C(33)-C(34)-C(35)	112.7(3)
C(11)-C(12)-C(7)	111.5(3)	C(34)-C(35)-C(36)	112.9(3)
C(14)-C(13)-C(18)	108.8(3)	C(31)-C(36)-C(35)	113.8(3)
C(14)-C(13)-P(1)	113.9(2)	C(38)-C(37)-Ru	177.6(3)

C(37)-C(38)-C(39)	128.8(3)	F(3A)-C(45)-F(3)	134.4(6)
C(40)-C(39)-C(44)	117.7(3)	F(2A)-C(45)-F(1A)	107.2(5)
C(40)-C(39)-C(38)	122.4(3)	F(2)-C(45)-F(1A)	62.6(5)
C(44)-C(39)-C(38)	119.9(3)	F(3A)-C(45)-F(1A)	102.3(5)
C(41)-C(40)-C(39)	120.6(3)	F(3)-C(45)-F(1A)	51.8(5)
C(40)-C(41)-C(42)	120.5(3)	F(2A)-C(45)-F(1)	44.3(6)
C(43)-C(42)-C(41)	119.4(3)	F(2)-C(45)-F(1)	104.9(4)
C(43)-C(42)-C(45)	120.0(3)	F(3A)-C(45)-F(1)	70.1(6)
C(41)-C(42)-C(45)	120.7(3)	F(3)-C(45)-F(1)	102.5(4)
C(42)-C(43)-C(44)	120.6(3)	F(1A)-C(45)-F(1)	137.1(6)
C(43)-C(44)-C(39)	121.2(3)	F(2A)-C(45)-C(42)	116.6(6)
F(2A)-C(45)-F(2)	126.2(7)	F(2)-C(45)-C(42)	115.8(4)
F(2A)-C(45)-F(3A)	108.3(6)	F(3A)-C(45)-C(42)	109.9(6)
F(2)-C(45)-F(3A)	40.5(5)	F(3)-C(45)-C(42)	114.5(3)
F(2A)-C(45)-F(3)	59.7(6)	F(1A)-C(45)-C(42)	111.5(5)
F(2)-C(45)-F(3)	107.2(4)	F(1)-C(45)-C(42)	110.6(4)

Tabla 34. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **III**. Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: -

$$2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru	43(1)	35(1)	34(1)	-15(1)	-7(1)	-12(1)
Cl(1)	56(1)	36(1)	62(1)	-14(1)	-13(1)	-12(1)
Cl(2)	51(1)	38(1)	51(1)	-20(1)	-6(1)	-13(1)
P(1)	44(1)	39(1)	35(1)	-16(1)	-6(1)	-15(1)
P(2)	42(1)	50(1)	40(1)	-23(1)	-5(1)	-13(1)
C(1)	42(2)	44(2)	47(2)	-17(2)	-10(2)	-12(2)
C(2)	53(2)	76(3)	67(3)	-12(2)	-5(2)	-10(2)
C(3)	45(2)	79(3)	82(3)	-31(2)	-12(2)	0(2)
C(4)	62(3)	67(3)	86(3)	-22(2)	-30(2)	2(2)
C(5)	79(3)	80(3)	60(3)	-1(2)	-16(2)	3(2)
C(6)	68(3)	71(3)	48(2)	-15(2)	-14(2)	2(2)
C(7)	52(2)	48(2)	47(2)	-22(2)	-4(2)	-21(2)
C(8)	73(3)	81(3)	61(2)	-38(2)	7(2)	-46(2)
C(9)	72(3)	69(3)	67(2)	-26(2)	-5(2)	-41(2)
C(10)	82(3)	69(3)	76(3)	-35(2)	-13(2)	-38(2)
C(11)	120(4)	114(4)	81(3)	-66(3)	25(3)	-77(3)
C(12)	123(4)	104(3)	57(2)	-45(2)	15(2)	-81(3)
C(13)	49(2)	46(2)	36(2)	-19(1)	-1(1)	-19(2)
C(14)	74(2)	51(2)	43(2)	-22(2)	-7(2)	-21(2)
C(15)	95(3)	67(3)	47(2)	-31(2)	-3(2)	-30(2)
C(16)	109(3)	84(3)	39(2)	-23(2)	-12(2)	-30(3)
C(17)	150(4)	57(3)	39(2)	-9(2)	-13(2)	-33(3)
C(18)	103(3)	48(2)	41(2)	-16(2)	-13(2)	-20(2)
C(19)	50(2)	62(2)	56(2)	-34(2)	6(2)	-26(2)
C(20)	55(2)	92(3)	69(3)	-40(2)	8(2)	-38(2)
C(21)	71(3)	113(4)	112(4)	-73(3)	33(3)	-62(3)
C(22)	85(3)	70(3)	112(4)	-36(3)	24(3)	-45(3)
C(23)	74(3)	60(3)	94(3)	-25(2)	12(2)	-31(2)
C(24)	57(2)	51(2)	62(2)	-19(2)	2(2)	-24(2)
C(25)	60(2)	57(2)	47(2)	-28(2)	-5(2)	-5(2)
C(26)	101(3)	66(3)	62(2)	-41(2)	-30(2)	17(2)

C(27)	114(5)	76(4)	57(3)	-44(3)	-32(4)	15(3)
C(27A)	94(8)	69(6)	62(6)	-46(5)	-40(6)	11(6)
C(28)	122(4)	80(3)	101(4)	-61(3)	-41(3)	24(3)
C(29)	82(3)	68(3)	72(3)	-32(2)	-20(2)	16(2)
C(30)	110(4)	70(3)	72(3)	-32(2)	-13(3)	11(3)
C(31)	50(2)	76(3)	49(2)	-33(2)	-12(2)	-13(2)
C(32)	57(2)	101(3)	55(2)	-31(2)	-10(2)	-32(2)
C(33)	65(3)	149(4)	72(3)	-50(3)	-23(2)	-28(3)
C(34)	92(3)	79(3)	48(2)	-24(2)	-20(2)	-28(2)
C(35)	68(2)	74(3)	45(2)	-28(2)	-10(2)	-11(2)
C(36)	57(2)	92(3)	49(2)	-30(2)	-4(2)	-24(2)
C(37)	53(2)	29(2)	42(2)	-12(1)	-10(2)	-12(1)
C(38)	88(3)	38(2)	35(2)	-9(1)	-19(2)	-15(2)
C(39)	49(2)	50(2)	36(2)	-17(2)	-7(2)	-17(2)
C(40)	95(3)	53(2)	33(2)	-14(2)	-13(2)	-27(2)
C(41)	101(3)	49(2)	51(2)	-19(2)	-11(2)	-27(2)
C(42)	66(2)	62(2)	48(2)	-31(2)	1(2)	-26(2)
C(43)	73(3)	73(3)	39(2)	-27(2)	-6(2)	-25(2)
C(44)	68(2)	52(2)	40(2)	-17(2)	-13(2)	-17(2)
C(45)	108(3)	89(3)	74(3)	-52(2)	2(2)	-41(2)
F(1)	188(4)	97(4)	121(4)	-63(3)	-67(4)	-31(3)
F(2)	117(3)	158(6)	175(6)	-134(5)	53(3)	-52(4)
F(3)	173(5)	67(3)	89(3)	-47(2)	-6(3)	-45(3)
F(1A)	176(8)	77(5)	122(6)	-65(4)	-17(7)	-8(5)
F(2A)	158(6)	139(9)	163(9)	-100(7)	15(6)	-91(6)
F(3A)	145(8)	101(7)	79(4)	-69(4)	32(5)	-44(6)

Tabla 35. Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **III**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7631	5162	3388	53
H(2A)	6141	4569	4442	92
H(2B)	5898	4425	3571	92
H(3A)	4696	6180	3672	90
H(3B)	5726	6513	3579	90
H(4A)	5138	7392	2053	94
H(4B)	5240	6228	2055	94
H(5A)	7075	6828	1929	111
H(5B)	6824	6689	1059	111
H(6A)	7240	4738	1923	88
H(6B)	8276	5069	1819	88
H(7)	8734	1439	3871	55
H(8A)	7011	1770	4932	77
H(8B)	6395	2578	4006	77
H(9A)	7583	229	4441	77
H(9B)	6267	785	4526	77
H(10A)	7075	374	3066	80
H(10B)	6406	1673	2828	80
H(11A)	8106	1482	1778	107
H(11B)	8764	668	2676	107
H(12A)	7558	3007	2283	96
H(12B)	8877	2462	2165	96
H(13)	7332	3016	5305	51
H(14A)	7824	4555	5022	66
H(14B)	9055	3747	5207	66
H(15A)	8047	4087	6662	80
H(15B)	7093	3703	6667	80
H(16A)	9298	2259	7024	94
H(16B)	8195	2235	7814	94
H(17A)	7599	1579	6980	104
H(17B)	8817	764	7202	104

H(18A)	8712	1201	5540	78
H(18B)	9596	1660	5559	78
H(19)	12309	4820	2417	62
H(20A)	14289	3899	1232	81
H(20B)	14269	3902	2271	81
H(21A)	13635	5891	1662	105
H(21B)	14752	5465	970	105
H(22A)	13751	5881	-220	110
H(22B)	13375	6971	33	110
H(23A)	11733	6638	1034	97
H(23B)	11795	6624	-11	97
H(24A)	12466	4648	601	70
H(24B)	11315	5072	1258	70
H(25)	14224	2096	2168	69
H(26A)	13347	2919	798	98
H(26B)	12798	1967	1243	98
H(27A)	14465	1488	111	105
H(27B)	15172	1545	729	105
H(27C)	13403	1093	620	87
H(27D)	14455	1498	123	87
H(28A)	14065	-56	1444	126
H(28B)	15378	-338	1128	126
H(29A)	15478	61	2404	102
H(29B)	14864	-838	2853	102
H(30A)	13118	525	3035	116
H(30B)	13919	629	3530	116
H(31)	12760	1724	4322	67
H(32A)	13675	3378	3909	82
H(32B)	14367	2193	3797	82
H(33A)	13997	1254	5498	109
H(33B)	14483	2175	5335	109
H(34A)	12766	3310	5776	85
H(34B)	12945	2101	6605	85
H(35A)	11134	2958	6137	77
H(35B)	11776	1752	6063	77
H(36A)	10998	2887	4652	79

H(36B)	11466	3833	4456	79
H(38)	10263	4245	526	66
H(40)	11037	1254	1767	71
H(41)	11506	-41	1034	80
H(43)	10977	2452	-1573	71
H(44)	10518	3754	-860	64

Tabla 36. Angulos de torsión [°] para el complejo III

C(37)-Ru-P(1)-C(1)	-68.99(14)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	55.9(5)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(1)	-169.55(11)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	56.0(4)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(1)	33.30(11)	P(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-168.0(3)
P(2)-Ru-P(1)-C(1)	114.10(19)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-57.0(5)
C(37)-Ru-P(1)-C(7)	59.29(14)	C(1)-P(1)-C(7)-C(12)	62.6(3)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(7)	-41.26(11)	C(13)-P(1)-C(7)-C(12)	171.7(3)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(7)	161.59(11)	Ru-P(1)-C(7)-C(12)	-67.8(3)
P(2)-Ru-P(1)-C(7)	-117.62(19)	C(1)-P(1)-C(7)-C(8)	-65.8(3)
C(37)-Ru-P(1)-C(13)	175.49(13)	C(13)-P(1)-C(7)-C(8)	43.3(3)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(13)	74.93(10)	Ru-P(1)-C(7)-C(8)	163.8(2)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(13)	-82.22(10)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	57.1(4)
P(2)-Ru-P(1)-C(13)	-1.4(2)	P(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-172.9(2)
C(37)-Ru-P(2)-C(25)	-56.45(15)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-56.8(4)
Cl(1)-Ru-P(2)-C(25)	44.24(13)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	54.9(4)
Cl(2)-Ru-P(2)-C(25)	-158.88(13)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-54.3(5)
P(1)-Ru-P(2)-C(25)	120.48(19)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	56.4(5)
C(37)-Ru-P(2)-C(19)	73.09(14)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	-57.3(4)
Cl(1)-Ru-P(2)-C(19)	173.77(11)	P(1)-C(7)-C(12)-C(11)	169.6(3)
Cl(2)-Ru-P(2)-C(19)	-29.35(11)	C(1)-P(1)-C(13)-C(14)	-61.5(3)
P(1)-Ru-P(2)-C(19)	-109.99(19)	C(7)-P(1)-C(13)-C(14)	-176.2(2)
C(37)-Ru-P(2)-C(31)	-170.83(15)	Ru-P(1)-C(13)-C(14)	61.3(2)
Cl(1)-Ru-P(2)-C(31)	-70.15(12)	C(1)-P(1)-C(13)-C(18)	173.4(2)
Cl(2)-Ru-P(2)-C(31)	86.73(12)	C(7)-P(1)-C(13)-C(18)	58.6(3)
P(1)-Ru-P(2)-C(31)	6.1(2)	Ru-P(1)-C(13)-C(18)	-63.8(2)
C(7)-P(1)-C(1)-C(6)	-71.6(3)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-56.9(4)
C(13)-P(1)-C(1)-C(6)	178.7(3)	P(1)-C(13)-C(14)-C(15)	175.7(2)
Ru-P(1)-C(1)-C(6)	58.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	55.2(4)
C(7)-P(1)-C(1)-C(2)	60.4(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-53.8(5)
C(13)-P(1)-C(1)-C(2)	-49.2(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	55.8(5)
Ru-P(1)-C(1)-C(2)	-169.5(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-58.9(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-56.0(4)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	58.7(4)
P(1)-C(1)-C(2)-C(3)	169.3(3)	P(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-173.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	56.7(4)	C(25)-P(2)-C(19)-C(24)	89.9(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-55.6(5)	C(31)-P(2)-C(19)-C(24)	-159.4(2)

Ru-P(2)-C(19)-C(24)	-48.1(3)	C(19)-P(2)-C(31)-C(36)	87.8(3)
C(25)-P(2)-C(19)-C(20)	-37.8(3)	Ru-P(2)-C(31)-C(36)	-32.8(3)
C(31)-P(2)-C(19)-C(20)	72.9(3)	C(25)-P(2)-C(31)-C(32)	66.1(3)
Ru-P(2)-C(19)-C(20)	-175.8(2)	C(19)-P(2)-C(31)-C(32)	-45.3(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	57.2(4)	Ru-P(2)-C(31)-C(32)	-165.8(3)
P(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-172.7(3)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	52.3(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-56.8(4)	P(2)-C(31)-C(32)-C(33)	-174.1(3)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	54.7(5)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-53.4(5)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-54.5(5)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	51.8(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	57.8(4)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-49.4(5)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-59.0(4)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-51.9(4)
P(2)-C(19)-C(24)-C(23)	168.8(2)	P(2)-C(31)-C(36)-C(35)	171.6(3)
C(19)-P(2)-C(25)-C(30)	159.8(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	50.1(4)
C(31)-P(2)-C(25)-C(30)	45.9(3)	Cl(1)-Ru-C(37)-C(38)	-95(6)
Ru-P(2)-C(25)-C(30)	-66.7(3)	Cl(2)-Ru-C(37)-C(38)	86(6)
C(19)-P(2)-C(25)-C(26)	-68.7(3)	P(2)-Ru-C(37)-C(38)	-5(6)
C(31)-P(2)-C(25)-C(26)	177.4(3)	P(1)-Ru-C(37)-C(38)	175(100)
Ru-P(2)-C(25)-C(26)	64.8(3)	Ru-C(37)-C(38)-C(39)	95(6)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27A)	-24.0(19)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-0.1(6)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27A)	-158.3(18)	C(37)-C(38)-C(39)-C(44)	-180.0(3)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-55.2(6)	C(44)-C(39)-C(40)-C(41)	0.6(5)
P(2)-C(25)-C(26)-C(27)	170.5(5)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-179.3(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	59.4(9)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-0.8(6)
C(27A)-C(26)-C(27)-C(28)	-64.9(11)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	0.8(6)
C(25)-C(26)-C(27A)-C(28)	-4(3)	C(40)-C(41)-C(42)-C(45)	179.7(4)
C(27)-C(26)-C(27A)-C(28)	66.1(12)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-0.5(5)
C(26)-C(27A)-C(28)-C(29)	4(3)	C(45)-C(42)-C(43)-C(44)	-179.5(3)
C(26)-C(27A)-C(28)-C(27)	-67.3(13)	C(42)-C(43)-C(44)-C(39)	0.3(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-59.5(9)	C(40)-C(39)-C(44)-C(43)	-0.3(5)
C(26)-C(27)-C(28)-C(27A)	64.1(11)	C(38)-C(39)-C(44)-C(43)	179.5(3)
C(27A)-C(28)-C(29)-C(30)	24(2)	C(43)-C(42)-C(45)-F(2A)	-90.0(10)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	55.6(7)	C(41)-C(42)-C(45)-F(2A)	91.0(9)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	52.0(5)	C(43)-C(42)-C(45)-F(2)	77.4(7)
P(2)-C(25)-C(30)-C(29)	-176.1(3)	C(41)-C(42)-C(45)-F(2)	-101.6(6)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	-52.7(6)	C(43)-C(42)-C(45)-F(3A)	33.7(8)
C(25)-P(2)-C(31)-C(36)	-160.8(3)	C(41)-C(42)-C(45)-F(3A)	-145.2(7)

C(43)-C(42)-C(45)-F(3)	-157.0(5)	C(41)-C(42)-C(45)-F(1A)	-32.6(9)
C(41)-C(42)-C(45)-F(3)	24.0(6)	C(43)-C(42)-C(45)-F(1)	-41.8(6)
C(43)-C(42)-C(45)-F(1A)	146.4(8)	C(41)-C(42)-C(45)-F(1)	139.2(5)

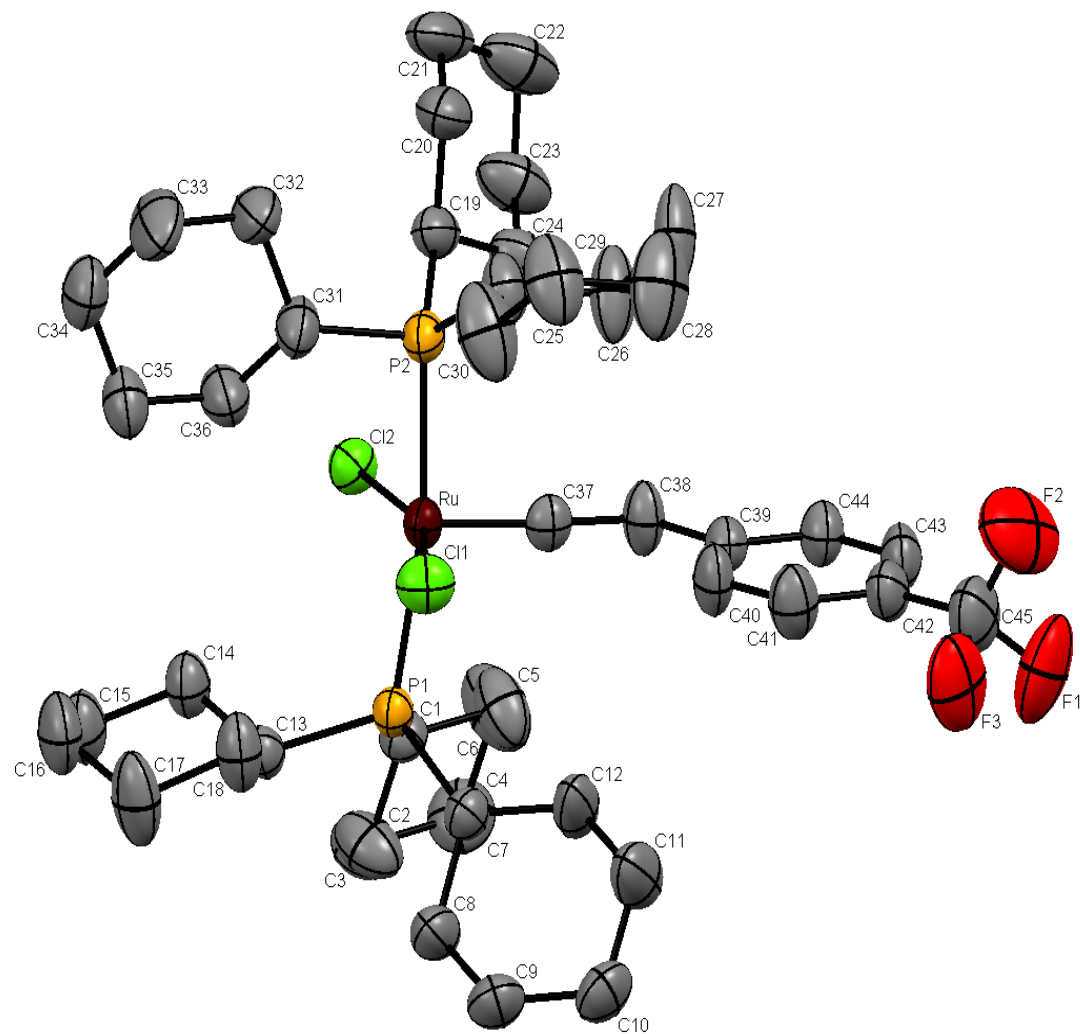


Figura 36. Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (**III**)

3. RuCl₂(PCy₃)₂=C=CH(*p*-C₆H₄-F), (IV)

Tabla 37. Datos del cristal y estructura de refinamiento de complejo **IV**

Código de identificación	018XYZ12	
Formula	C ₄₄ H ₇₁ Cl ₂ FP ₂ Ru	
Peso molecular	852.96	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /n	
Parámetros de red	a=14.6900(11) Å	α=90°
	b=16.9582(12) Å	β=109.1360(10)°
	c=20.0406(14) Å	γ=90°
volumen	4716.6(6) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.321 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.660 mm ⁻¹	
F(000)	1976	
Tamaño del cristal/color/forma	0.30 x 0.23 x 0.16 mm/ Morado/ Prisma	
Rango theta para la colección de datos	1.61 a 25.36°	
Índice de rangos	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -24<=l<=23	
Reflecciones colectadas	38512	
Reflecciones independietes	8635 [R(int) = 0.0740]	
Compleción de tetha = 25.37°	99.8 %	
Dispositivo de medición	Brunker Smart APEX AXS CCD detector de área 01-67	
Corrección de absorción	Ninguno	
Método de refinamiento	Full-matrix lest-squares on F ²	
Datos/ restricciones/ parámetros	8635/ 320/ 581	
Calidad de ajuste en F ²	0.868	
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1=0.0419, wR2=0.0784	
Índices R (todos la información)	R1=0.0740, wR2=0.0849	
Largest diff. Peak and hole	0.512 y -0.465 e Å ⁻³	

Tabla 38. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$) para el complejo **IV**. $U(\text{eq})$ es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij}

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru	8320(1)	3126(1)	5475(1)	36(1)
P(1)	8770(1)	1824(1)	5179(1)	39(1)
P(2)	8166(1)	4440(1)	5897(1)	39(1)
Cl(1)	7762(1)	2533(1)	6329(1)	54(1)
Cl(2)	9421(1)	3687(1)	4996(1)	53(1)
F(1)	2761(2)	2012(2)	3841(2)	117(1)
C(1)	7241(3)	3154(2)	4761(2)	40(1)
C(2)	6443(3)	3181(2)	4208(2)	49(1)
C(3)	5476(3)	2890(2)	4128(2)	44(1)
C(4)	5209(3)	2640(2)	4695(2)	54(1)
C(5)	4297(3)	2354(3)	4600(3)	68(1)
C(6)	3656(3)	2309(3)	3936(3)	72(1)
C(7)	3877(3)	2548(3)	3366(2)	73(1)
C(8)	4785(3)	2841(2)	3460(2)	58(1)
C(9)	7897(3)	1026(2)	5139(2)	53(1)
C(10)	6908(3)	1166(3)	4694(3)	107(2)
C(11)	6199(3)	564(3)	4809(3)	99(2)
C(12)	6505(4)	-269(3)	4754(3)	108(2)
C(13)	7496(4)	-410(3)	5163(4)	120(2)
C(14)	8204(3)	188(2)	5062(3)	76(1)
C(15)	9882(2)	1456(2)	5867(2)	43(1)
C(16)	9763(3)	1302(2)	6582(2)	57(1)
C(17)	10671(3)	949(2)	7105(2)	62(1)
C(18)	11530(3)	1474(3)	7202(2)	66(1)
C(19)	11664(3)	1623(3)	6501(2)	75(1)
C(20)	10754(3)	1982(2)	5966(2)	60(1)
C(21)	9122(3)	1830(2)	4376(2)	45(1)
C(22)	8324(3)	2099(3)	3714(2)	77(2)
C(23)	8726(4)	2252(3)	3108(2)	106(2)
C(24)	9243(4)	1558(3)	2955(2)	79(2)
C(25)	10023(3)	1290(3)	3609(2)	70(1)

C(26)	9624(3)	1120(2)	4213(2)	68(1)
C(27)	9281(3)	4673(2)	6636(2)	49(1)
C(28)	9662(3)	3937(3)	7071(2)	78(2)
C(29)	10548(4)	4113(3)	7719(2)	111(2)
C(30)	11327(4)	4500(3)	7523(3)	97(2)
C(31)	10974(3)	5220(3)	7094(3)	83(2)
C(32)	10090(3)	5050(3)	6447(2)	70(1)
C(33)	8074(3)	5254(2)	5260(2)	45(1)
C(34)	7418(3)	5079(2)	4511(2)	58(1)
C(35)	7472(3)	5732(3)	4004(2)	79(2)
C(36)	7262(4)	6527(3)	4245(3)	97(2)
C(37)	7927(4)	6703(2)	4984(3)	84(2)
C(38)	7858(3)	6062(2)	5503(2)	64(1)
C(39)	7203(3)	4572(3)	6288(2)	61(1)
C(40)	6241(5)	4430(20)	5716(7)	67(2)
C(41)	5382(5)	4594(7)	5939(5)	82(2)
C(42)	5420(6)	4906(7)	6572(6)	85(3)
C(43)	6381(6)	4965(7)	7140(4)	81(2)
C(44)	7179(6)	5159(5)	6821(4)	73(2)
C(40A)	6196(5)	4440(20)	5799(6)	64(2)
C(41A)	5461(5)	4324(7)	6163(5)	87(2)
C(42A)	5617(6)	4427(7)	6844(5)	85(2)
C(43A)	6602(6)	4645(7)	7324(4)	82(3)
C(44A)	7387(5)	4369(6)	7039(3)	69(2)
C(45)	780(7)	3165(14)	1773(5)	139(3)
Cl(3)	-429(5)	3102(8)	1488(4)	128(2)
Cl(4)	1314(5)	3005(7)	2639(4)	185(3)
C(45A)	323(10)	3779(14)	1561(11)	148(4)
Cl(3A)	-279(10)	2991(14)	1710(9)	161(4)
Cl(4A)	1468(6)	3824(7)	2118(7)	188(4)
C(45B)	680(30)	3288(9)	1611(10)	165(4)
Cl(3B)	846(10)	2959(9)	2430(8)	234(5)
Cl(4B)	954(6)	4241(5)	1560(4)	153(3)

Tabla 39. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para el complejo **IV**

Ru-C(1)	1.754(4)	C(22)-C(23)	1.537(5)
Ru-Cl(2)	2.3370(10)	C(23)-C(24)	1.485(6)
Ru-Cl(1)	2.3514(10)	C(24)-C(25)	1.500(5)
Ru-P(2)	2.4195(10)	C(25)-C(26)	1.536(5)
Ru-P(1)	2.4347(10)	C(27)-C(32)	1.503(5)
P(1)-C(21)	1.843(3)	C(27)-C(28)	1.519(5)
P(1)-C(9)	1.848(4)	C(28)-C(29)	1.536(5)
P(1)-C(15)	1.867(3)	C(29)-C(30)	1.480(6)
P(2)-C(39)	1.841(4)	C(30)-C(31)	1.485(6)
P(2)-C(27)	1.854(4)	C(31)-C(32)	1.531(5)
P(2)-C(33)	1.855(4)	C(33)-C(38)	1.523(5)
F(1)-C(6)	1.362(5)	C(33)-C(34)	1.523(5)
C(1)-C(2)	1.324(4)	C(34)-C(35)	1.523(5)
C(2)-C(3)	1.462(5)	C(35)-C(36)	1.498(6)
C(3)-C(4)	1.385(5)	C(36)-C(37)	1.512(6)
C(3)-C(8)	1.391(5)	C(37)-C(38)	1.530(5)
C(4)-C(5)	1.378(5)	C(39)-C(44)	1.469(6)
C(5)-C(6)	1.356(6)	C(39)-C(44A)	1.480(7)
C(6)-C(7)	1.350(6)	C(39)-C(40A)	1.499(7)
C(7)-C(8)	1.377(5)	C(39)-C(40)	1.518(6)
C(9)-C(10)	1.454(5)	C(40)-C(41)	1.495(7)
C(9)-C(14)	1.514(5)	C(41)-C(42)	1.358(7)
C(10)-C(11)	1.529(6)	C(42)-C(43)	1.498(7)
C(11)-C(12)	1.499(6)	C(43)-C(44)	1.543(7)
C(12)-C(13)	1.437(6)	C(40A)-C(41A)	1.500(10)
C(13)-C(14)	1.513(6)	C(41A)-C(42A)	1.319(8)
C(15)-C(20)	1.520(5)	C(42A)-C(43A)	1.498(8)
C(15)-C(16)	1.523(5)	C(43A)-C(44A)	1.520(8)
C(16)-C(17)	1.523(5)	C(45)-Cl(4)	1.675(7)
C(17)-C(18)	1.504(5)	C(45)-Cl(3)	1.681(7)
C(18)-C(19)	1.501(5)	C(45A)-Cl(3A)	1.681(7)
C(19)-C(20)	1.538(5)	C(45A)-Cl(4A)	1.689(7)
C(21)-C(26)	1.504(5)	C(45B)-Cl(3B)	1.673(9)
C(21)-C(22)	1.524(5)	C(45B)-Cl(4B)	1.676(9)

C(1)-Ru-Cl(2)	102.44(11)	C(14)-C(9)-P(1)	117.8(3)
C(1)-Ru-Cl(1)	99.71(11)	C(9)-C(10)-C(11)	113.1(4)
Cl(2)-Ru-Cl(1)	157.85(4)	C(12)-C(11)-C(10)	112.5(4)
C(1)-Ru-P(2)	95.62(12)	C(13)-C(12)-C(11)	112.8(4)
Cl(2)-Ru-P(2)	85.71(3)	C(12)-C(13)-C(14)	115.1(4)
Cl(1)-Ru-P(2)	92.56(4)	C(13)-C(14)-C(9)	112.0(4)
C(1)-Ru-P(1)	94.04(12)	C(20)-C(15)-C(16)	109.2(3)
Cl(2)-Ru-P(1)	89.35(3)	C(20)-C(15)-P(1)	113.4(3)
Cl(1)-Ru-P(1)	88.69(3)	C(16)-C(15)-P(1)	114.2(3)
P(2)-Ru-P(1)	169.91(3)	C(17)-C(16)-C(15)	111.6(3)
C(21)-P(1)-C(9)	110.83(19)	C(18)-C(17)-C(16)	111.4(3)
C(21)-P(1)-C(15)	102.67(16)	C(19)-C(18)-C(17)	109.9(4)
C(9)-P(1)-C(15)	102.34(17)	C(18)-C(19)-C(20)	111.6(4)
C(21)-P(1)-Ru	112.57(13)	C(15)-C(20)-C(19)	111.2(3)
C(9)-P(1)-Ru	115.76(13)	C(26)-C(21)-C(22)	110.0(3)
C(15)-P(1)-Ru	111.42(12)	C(26)-C(21)-P(1)	118.9(3)
C(39)-P(2)-C(27)	103.65(18)	C(22)-C(21)-P(1)	114.0(3)
C(39)-P(2)-C(33)	108.00(18)	C(21)-C(22)-C(23)	110.7(4)
C(27)-P(2)-C(33)	103.72(18)	C(24)-C(23)-C(22)	112.6(4)
C(39)-P(2)-Ru	115.65(15)	C(23)-C(24)-C(25)	110.8(4)
C(27)-P(2)-Ru	108.42(13)	C(24)-C(25)-C(26)	111.4(4)
C(33)-P(2)-Ru	116.02(12)	C(21)-C(26)-C(25)	111.2(3)
C(2)-C(1)-Ru	178.1(3)	C(32)-C(27)-C(28)	108.7(3)
C(1)-C(2)-C(3)	129.9(4)	C(32)-C(27)-P(2)	117.0(3)
C(4)-C(3)-C(8)	117.2(4)	C(28)-C(27)-P(2)	110.3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(4)	C(27)-C(28)-C(29)	112.2(4)
C(8)-C(3)-C(2)	120.1(4)	C(30)-C(29)-C(28)	112.1(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(4)	C(29)-C(30)-C(31)	111.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(4)	C(30)-C(31)-C(32)	111.9(4)
C(7)-C(6)-C(5)	122.1(4)	C(27)-C(32)-C(31)	112.8(4)
C(7)-C(6)-F(1)	118.8(5)	C(38)-C(33)-C(34)	111.1(3)
C(5)-C(6)-F(1)	119.1(5)	C(38)-C(33)-P(2)	115.2(3)
C(6)-C(7)-C(8)	118.9(4)	C(34)-C(33)-P(2)	114.4(3)
C(7)-C(8)-C(3)	121.5(4)	C(35)-C(34)-C(33)	111.2(3)
C(10)-C(9)-C(14)	111.2(4)	C(36)-C(35)-C(34)	112.2(4)
C(10)-C(9)-P(1)	116.6(3)	C(35)-C(36)-C(37)	111.0(4)

C(36)-C(37)-C(38)	111.2(4)	C(41)-C(42)-C(43)	118.5(6)
C(33)-C(38)-C(37)	110.8(3)	C(42)-C(43)-C(44)	110.7(6)
C(44)-C(39)-C(40A)	108.7(9)	C(39)-C(44)-C(43)	111.1(6)
C(44A)-C(39)-C(40A)	116.2(9)	C(39)-C(40A)-C(41A)	114.6(7)
C(44)-C(39)-C(40)	114.5(10)	C(42A)-C(41A)-C(40A)	125.2(6)
C(44A)-C(39)-C(40)	123.1(10)	C(41A)-C(42A)-C(43A)	120.1(6)
C(44)-C(39)-P(2)	126.6(4)	C(42A)-C(43A)-C(44A)	112.0(6)
C(44A)-C(39)-P(2)	119.6(4)	C(39)-C(44A)-C(43A)	113.7(6)
C(40A)-C(39)-P(2)	115.9(4)	Cl(4)-C(45)-Cl(3)	115.2(7)
C(40)-C(39)-P(2)	108.4(4)	Cl(3A)-C(45A)-Cl(4A)	112.7(8)
C(41)-C(40)-C(39)	114.5(6)	Cl(3B)-C(45B)-Cl(4B)	114.9(10)
C(42)-C(41)-C(40)	124.7(7)		

Tabla 40. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **IV**. Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: -

$$2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru	32(1)	37(1)	37(1)	2(1)	10(1)	2(1)
P(1)	38(1)	38(1)	38(1)	1(1)	9(1)	3(1)
P(2)	36(1)	40(1)	43(1)	1(1)	14(1)	3(1)
Cl(1)	63(1)	54(1)	50(1)	9(1)	26(1)	3(1)
Cl(2)	52(1)	44(1)	76(1)	1(1)	36(1)	0(1)
F(1)	65(2)	151(3)	137(3)	-14(2)	35(2)	-44(2)
C(1)	43(2)	41(2)	41(2)	6(2)	20(2)	1(2)
C(2)	41(2)	67(3)	38(2)	12(2)	12(2)	1(2)
C(3)	39(2)	48(3)	41(2)	-1(2)	9(2)	7(2)
C(4)	52(3)	60(3)	48(3)	0(2)	12(2)	1(2)
C(5)	66(3)	75(3)	73(3)	4(3)	36(3)	-5(3)
C(6)	44(3)	85(4)	85(4)	-7(3)	19(3)	-16(3)
C(7)	48(3)	96(4)	63(3)	-11(3)	2(2)	-6(3)
C(8)	46(3)	83(3)	41(3)	0(2)	10(2)	-3(2)
C(9)	44(3)	44(3)	68(3)	1(2)	13(2)	-2(2)
C(10)	52(3)	55(3)	181(6)	13(4)	-6(4)	-10(3)
C(11)	55(3)	69(4)	157(5)	-1(4)	14(3)	-23(3)
C(12)	83(4)	52(3)	170(6)	2(4)	18(4)	-27(3)
C(13)	82(4)	47(3)	218(7)	24(4)	31(5)	-14(3)
C(14)	63(3)	44(3)	117(4)	1(3)	24(3)	-3(2)
C(15)	40(2)	42(2)	42(2)	1(2)	7(2)	4(2)
C(16)	49(3)	68(3)	47(3)	13(2)	6(2)	0(2)
C(17)	69(3)	59(3)	49(3)	10(2)	7(2)	9(2)
C(18)	57(3)	75(3)	49(3)	7(2)	-5(2)	6(2)
C(19)	44(3)	98(4)	72(3)	11(3)	4(2)	-2(3)
C(20)	49(3)	73(3)	53(3)	14(2)	9(2)	-8(2)
C(21)	52(2)	48(2)	36(2)	1(2)	14(2)	12(2)
C(22)	70(3)	117(4)	42(3)	5(3)	14(2)	44(3)
C(23)	137(5)	135(5)	58(3)	38(3)	47(3)	84(4)
C(24)	99(4)	98(4)	49(3)	0(3)	35(3)	31(3)
C(25)	79(3)	75(3)	63(3)	2(3)	35(3)	29(3)

C(26)	89(4)	62(3)	57(3)	1(2)	29(3)	24(3)
C(27)	49(3)	50(3)	47(3)	-9(2)	14(2)	-4(2)
C(28)	66(3)	86(4)	61(3)	12(3)	-8(3)	-17(3)
C(29)	85(4)	145(6)	69(4)	32(4)	-21(3)	-26(4)
C(30)	64(4)	119(5)	82(4)	11(4)	-10(3)	-12(3)
C(31)	53(3)	104(4)	82(4)	-11(3)	8(3)	-26(3)
C(32)	48(3)	78(3)	75(3)	10(3)	7(3)	-8(2)
C(33)	42(2)	41(2)	57(3)	12(2)	22(2)	6(2)
C(34)	56(3)	59(3)	61(3)	19(2)	23(2)	9(2)
C(35)	72(3)	85(4)	79(4)	38(3)	25(3)	9(3)
C(36)	78(4)	76(4)	142(6)	60(4)	41(4)	17(3)
C(37)	83(4)	44(3)	143(5)	26(3)	63(4)	10(3)
C(38)	65(3)	46(3)	91(4)	6(3)	37(3)	11(2)
C(39)	49(2)	85(3)	59(2)	10(2)	28(2)	12(2)
C(40)	44(4)	92(5)	72(4)	9(4)	29(3)	10(4)
C(41)	55(3)	129(6)	71(5)	46(4)	34(3)	22(4)
C(42)	58(4)	110(6)	99(5)	3(5)	42(4)	24(4)
C(43)	69(4)	105(6)	86(5)	-4(5)	48(3)	19(4)
C(44)	60(4)	93(5)	75(5)	-8(4)	36(3)	11(4)
C(40A)	42(3)	92(4)	68(4)	8(5)	33(3)	17(4)
C(41A)	55(3)	131(5)	85(4)	28(5)	38(3)	7(4)
C(42A)	68(4)	122(6)	89(5)	15(5)	56(4)	14(4)
C(43A)	78(4)	107(6)	81(4)	1(5)	52(3)	19(4)
C(44A)	61(4)	96(5)	60(3)	-3(4)	34(3)	13(4)
C(45)	131(5)	185(7)	119(5)	-14(6)	67(5)	-7(6)
CI(3)	123(3)	160(5)	83(4)	14(4)	11(3)	-11(4)
CI(4)	99(4)	301(8)	123(4)	-34(5)	-8(3)	24(5)
C(45A)	146(7)	175(8)	137(7)	-14(7)	63(6)	-18(6)
CI(3A)	172(8)	174(8)	147(10)	18(8)	68(6)	-22(7)
CI(4A)	149(6)	210(9)	207(8)	-81(7)	61(5)	-4(5)
C(45B)	149(7)	192(6)	155(6)	-34(7)	54(6)	-5(7)
CI(3B)	236(11)	241(8)	201(8)	28(8)	39(9)	-27(9)
CI(4B)	138(6)	202(6)	114(5)	-10(5)	36(4)	2(5)

Tabla 41. Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo **IV**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6508	3422	3809	59
H(4)	5654	2666	5148	65
H(5)	4124	2193	4985	82
H(7)	3424	2516	2916	88
H(8)	4941	3008	3069	69
H(9)	7852	1029	5616	64
H(10A)	6875	1150	4203	129
H(10B)	6716	1690	4790	129
H(11A)	6142	645	5273	118
H(11B)	5569	651	4461	118
H(12A)	6099	-622	4913	129
H(12B)	6410	-389	4262	129
H(13A)	7676	-928	5043	144
H(13B)	7552	-420	5659	144
H(14A)	8259	121	4596	91
H(14B)	8833	93	5407	91
H(15)	10035	946	5699	52
H(16A)	9613	1794	6771	68
H(16B)	9227	944	6523	68
H(17A)	10574	872	7556	74
H(17B)	10792	437	6934	74
H(18A)	11435	1970	7410	79
H(18B)	12102	1224	7520	79
H(19A)	11816	1130	6316	90
H(19B)	12202	1980	6567	90
H(20A)	10634	2496	6132	72
H(20B)	10858	2052	5516	72
H(21)	9605	2250	4463	54
H(22A)	8034	2579	3815	92
H(22B)	7827	1698	3573	92
H(23A)	8200	2390	2686	127

H(23B)	9165	2697	3230	127
H(24A)	9524	1696	2595	95
H(24B)	8790	1131	2775	95
H(25A)	10515	1695	3757	83
H(25B)	10321	817	3504	83
H(26A)	9174	683	4082	82
H(26B)	10148	968	4632	82
H(27)	9099	5043	6945	59
H(28A)	9832	3549	6777	94
H(28B)	9157	3715	7227	94
H(29A)	10359	4451	8041	133
H(29B)	10789	3623	7963	133
H(30A)	11579	4134	7255	116
H(30B)	11848	4641	7948	116
H(31A)	11485	5433	6940	100
H(31B)	10808	5616	7385	100
H(32A)	9863	5540	6199	84
H(32B)	10278	4704	6129	84
H(33)	8721	5301	5224	54
H(34A)	7607	4583	4355	69
H(34B)	6759	5027	4508	69
H(35A)	8111	5737	3961	94
H(35B)	7012	5623	3541	94
H(36A)	6599	6544	4237	117
H(36B)	7343	6928	3923	117
H(37A)	7757	7209	5136	100
H(37B)	8585	6736	4982	100
H(38A)	8314	6175	5967	77
H(38B)	7216	6062	5540	77
H(39)	7268	4083	6561	74
H(39A)	7202	5148	6320	74
H(40A)	6205	4766	5315	80
H(40B)	6214	3889	5561	80
H(41A)	4967	4940	5581	98
H(41B)	5042	4097	5898	98
H(42A)	5003	4593	6755	102

H(42B)	5148	5432	6486	102
H(43A)	6528	4470	7395	98
H(43B)	6358	5375	7472	98
H(44A)	7064	5677	6605	87
H(44B)	7798	5169	7194	87
H(40C)	6192	3980	5511	76
H(40D)	6006	4890	5485	76
H(41C)	4924	4665	5921	104
H(41D)	5229	3788	6059	104
H(42C)	5434	3942	7024	102
H(42D)	5176	4832	6890	102
H(43C)	6707	4412	7785	99
H(43D)	6641	5214	7381	99
H(44C)	7994	4603	7320	83
H(44D)	7451	3801	7093	83
H(45A)	1028	2787	1513	167
H(45B)	959	3687	1662	167
H(45C)	-15	4255	1611	178
H(45D)	330	3758	1079	178
H(45E)	13	3207	1329	198
H(45F)	1073	2973	1405	198

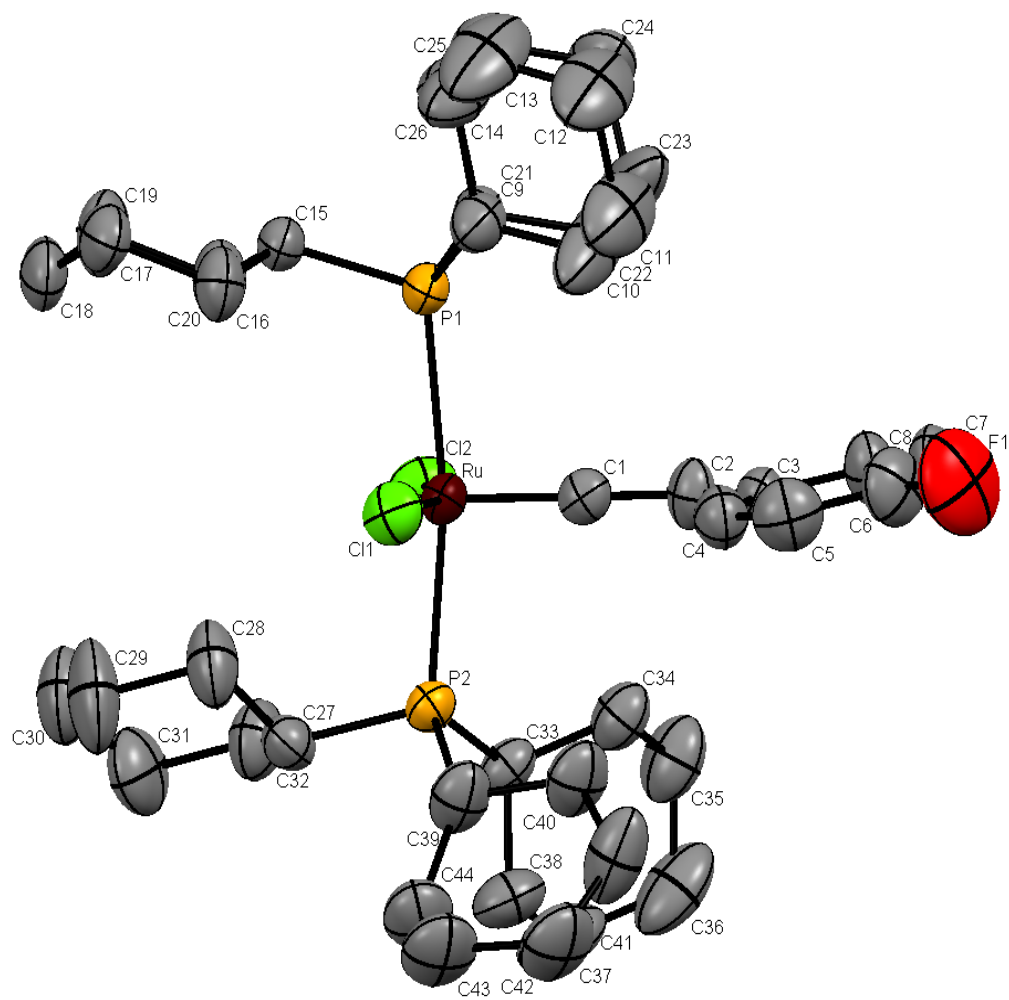


Figura 37. Molécula $\text{RuCl}_2\{\text{=C=C(H)Ph}\}(\text{PCy}_3)_2$ (**IV**).

4. RuCl₂(PCy₃)₂=C=CH(*p*-C₆H₉), (V).

Tabla 42. Datos del cristal y estructura de refinamiento de complejo V

Código de identificación	301XYZ11	
Formula	C ₄₄ H ₇₆ Cl ₂ P ₂ Ru	
Peso molecular	839.38	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de red	a=13.1594(10) Å	α=76.9220 (10)°
	b=14.1514(11) Å	β=70.2080(10)°
	c=14.5201(11) Å	γ=67.7810(10)°
volumen	2340.3(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.311 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.661 mm ⁻¹	
F(000)	980	
Tamaño del cristal/color/forma	0.40 x 0.40 x 0.06 mm/ Negro/ Prisma	
Rango theta para la colección de datos	1.74 a 25.39°	
Índice de rangos	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Reflecciones colectadas	19526	
Reflecciones independietes	8569 [R(int) = 0.0466]	
Compleción de tetha = 25.39°	99.6 %	
Dispositivo de medición	Brunker Smart APEX AXS CCD detector de área 01-67	
Corrección de absorción	ninguno	
Método de refinamiento	Full-matrix lest-squares on F ²	
Datos/ restricciones/ parámetros	8622/ 262/ 554	
Calidad de ajuste en F ²	1.001	
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1=0.0435, wR2=0.0961	
Índices R (todos la información)	R1=0.0566, wR2=0.1014	
Largest diff. Peak and hole	0.643 y -0.549 e Å ⁻³	

Tabla 43. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$) para el complejo **V**. $U(\text{eq})$ es definido como un tercio de la señal del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	9283(1)	6923(1)	7235(1)	29(1)
Cl(1)	8809(1)	8725(1)	7037(1)	46(1)
Cl(2)	9738(1)	5240(1)	8040(1)	44(1)
P(1)	11284(1)	6758(1)	6757(1)	31(1)
P(2)	7286(1)	7077(1)	7976(1)	32(1)
C(1)	9315(3)	6750(2)	6060(2)	33(1)
C(2)	9399(3)	6573(2)	5174(2)	36(1)
C(3)	9310(3)	7304(2)	4284(2)	35(1)
C(4)	9621(3)	6959(3)	3418(2)	48(1)
C(5)	9535(4)	7625(3)	2473(3)	66(1)
C(6)	8785(4)	8702(4)	2638(3)	83(2)
C(7)	9021(4)	9086(3)	3389(3)	74(1)
C(8)	8850(3)	8424(3)	4384(3)	51(1)
C(9)	11728(3)	7694(2)	5716(2)	37(1)
C(10)	11858(3)	7414(3)	4720(2)	45(1)
C(11)	12026(3)	8269(3)	3894(3)	57(1)
C(12)	13050(3)	8546(3)	3838(3)	56(1)
C(13)	12954(4)	8809(3)	4820(3)	59(1)
C(14)	12768(3)	7962(3)	5656(3)	50(1)
C(15)	12284(3)	5434(2)	6540(2)	34(1)
C(16)	12030(3)	4940(2)	5839(3)	41(1)
C(17)	12753(3)	3806(3)	5819(3)	46(1)
C(18)	14016(3)	3658(3)	5534(3)	51(1)
C(19)	14275(3)	4149(3)	6218(3)	46(1)
C(20)	13555(3)	5282(3)	6250(3)	42(1)
C(21)	11551(3)	7051(3)	7814(2)	46(1)
C(22)	11045(6)	8089(4)	8050(4)	57(1)
C(23)	11516(6)	8281(5)	8797(4)	66(2)
C(24)	11555(7)	7281(6)	9787(5)	77(2)
C(25)	11861(6)	6466(5)	9556(5)	69(2)
C(26)	11466(6)	6259(4)	8731(4)	60(2)

C(22A)	12578(6)	6768(8)	8063(6)	52(2)
C(23A)	12499(7)	7215(9)	8950(7)	62(2)
C(24A)	11098(8)	7676(10)	9702(8)	64(2)
C(25A)	10481(8)	7261(9)	9685(6)	65(2)
C(26A)	10576(7)	6816(8)	8770(5)	51(2)
C(27)	6266(3)	8172(2)	7415(2)	38(1)
C(28)	6234(3)	7951(3)	6446(2)	41(1)
C(29)	5548(3)	8911(3)	5913(3)	56(1)
C(30)	4354(3)	9366(3)	6560(3)	65(1)
C(31)	4381(3)	9591(3)	7517(3)	63(1)
C(32)	5054(3)	8636(3)	8062(3)	55(1)
C(33)	6834(3)	7338(3)	9277(2)	43(1)
C(34)	6946(4)	8334(3)	9386(3)	66(1)
C(35)	6415(5)	8585(4)	10455(3)	84(2)
C(36)	6972(5)	7701(4)	11144(3)	94(2)
C(37)	6880(5)	6723(4)	11029(3)	92(2)
C(38)	7380(4)	6468(3)	9960(3)	74(1)
C(39)	6962(3)	5887(2)	8075(2)	36(1)
C(40)	7487(3)	5360(3)	7129(2)	45(1)
C(41)	7347(3)	4317(3)	7316(3)	52(1)
C(42)	6108(3)	4386(3)	7735(3)	63(1)
C(43)	5580(3)	4887(3)	8685(3)	58(1)
C(44)	5706(3)	5948(3)	8518(3)	47(1)
C(45)	8056(11)	696(17)	8693(11)	123(5)
CI(3)	6674(9)	1439(15)	9034(7)	183(4)
CI(4)	8670(12)	179(15)	9605(12)	213(5)
C(45A)	7940(20)	580(17)	8853(13)	112(7)
CI(3A)	8502(9)	-62(8)	9781(8)	115(4)
CI(4A)	6832(12)	1663(10)	9131(11)	159(4)

Tabla 44. Longitud de enlace [Å] y ángulos [°] para el complejo V.

Ru(1)-C(1)	1.763(3)	C(21)-C(26)	1.536(6)
Ru(1)-Cl(2)	2.3526(8)	C(21)-C(26A)	1.610(7)
Ru(1)-Cl(1)	2.3578(9)	C(22)-C(23)	1.534(7)
Ru(1)-P(1)	2.4165(9)	C(23)-C(24)	1.773(8)
Ru(1)-P(2)	2.4223(8)	C(24)-C(25)	1.157(7)
P(1)-C(21)	1.848(3)	C(25)-C(26)	1.576(7)
P(1)-C(15)	1.860(3)	C(22A)-C(23A)	1.516(9)
P(1)-C(9)	1.861(3)	C(23A)-C(24A)	1.751(9)
P(2)-C(39)	1.853(3)	C(24A)-C(25A)	1.177(9)
P(2)-C(33)	1.857(3)	C(25A)-C(26A)	1.544(9)
P(2)-C(27)	1.861(3)	C(27)-C(32)	1.526(5)
C(1)-C(2)	1.325(4)	C(27)-C(28)	1.527(4)
C(2)-C(3)	1.470(4)	C(28)-C(29)	1.526(4)
C(3)-C(4)	1.328(4)	C(29)-C(30)	1.508(5)
C(3)-C(8)	1.489(4)	C(30)-C(31)	1.508(5)
C(4)-C(5)	1.492(5)	C(31)-C(32)	1.523(5)
C(5)-C(6)	1.490(6)	C(33)-C(38)	1.508(5)
C(6)-C(7)	1.484(6)	C(33)-C(34)	1.518(5)
C(7)-C(8)	1.532(5)	C(34)-C(35)	1.533(5)
C(9)-C(10)	1.522(4)	C(35)-C(36)	1.529(7)
C(9)-C(14)	1.524(4)	C(36)-C(37)	1.485(7)
C(10)-C(11)	1.523(5)	C(37)-C(38)	1.535(5)
C(11)-C(12)	1.511(5)	C(39)-C(44)	1.533(4)
C(12)-C(13)	1.507(5)	C(39)-C(40)	1.533(4)
C(13)-C(14)	1.527(5)	C(40)-C(41)	1.510(5)
C(15)-C(20)	1.521(4)	C(41)-C(42)	1.507(5)
C(15)-C(16)	1.537(4)	C(42)-C(43)	1.519(5)
C(16)-C(17)	1.526(4)	C(43)-C(44)	1.528(5)
C(17)-C(18)	1.512(5)	C(45)-Cl(4)	1.668(7)
C(18)-C(19)	1.518(5)	C(45)-Cl(3)	1.684(7)
C(19)-C(20)	1.526(5)	C(45A)-Cl(3A)	1.674(8)
C(21)-C(22A)	1.404(7)	C(45A)-Cl(4A)	1.682(8)
C(21)-C(22)	1.432(6)		
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	103.28(10)	C(1)-Ru(1)-Cl(1)	99.33(10)

Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	157.40(3)	C(12)-C(13)-C(14)	112.6(3)
C(1)-Ru(1)-P(1)	94.02(10)	C(9)-C(14)-C(13)	111.5(3)
Cl(2)-Ru(1)-P(1)	88.89(3)	C(20)-C(15)-C(16)	110.2(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)	89.42(3)	C(20)-C(15)-P(1)	116.7(2)
C(1)-Ru(1)-P(2)	94.86(10)	C(16)-C(15)-P(1)	113.5(2)
Cl(2)-Ru(1)-P(2)	87.60(3)	C(17)-C(16)-C(15)	110.8(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(2)	90.64(3)	C(18)-C(17)-C(16)	111.5(3)
P(1)-Ru(1)-P(2)	170.99(3)	C(17)-C(18)-C(19)	110.9(3)
C(21)-P(1)-C(15)	104.74(15)	C(18)-C(19)-C(20)	111.5(3)
C(21)-P(1)-C(9)	104.38(15)	C(15)-C(20)-C(19)	111.5(3)
C(15)-P(1)-C(9)	109.94(15)	C(22A)-C(21)-C(22)	100.0(5)
C(21)-P(1)-Ru(1)	106.71(12)	C(22A)-C(21)-C(26)	73.7(5)
C(15)-P(1)-Ru(1)	114.45(10)	C(22)-C(21)-C(26)	112.8(4)
C(9)-P(1)-Ru(1)	115.45(11)	C(22A)-C(21)-C(26A)	109.3(5)
C(39)-P(2)-C(33)	103.20(15)	C(22)-C(21)-C(26A)	85.4(5)
C(39)-P(2)-C(27)	109.26(15)	C(26)-C(21)-C(26A)	41.9(4)
C(33)-P(2)-C(27)	103.44(15)	C(22A)-C(21)-P(1)	129.8(4)
C(39)-P(2)-Ru(1)	114.49(10)	C(22)-C(21)-P(1)	117.7(3)
C(33)-P(2)-Ru(1)	110.10(12)	C(26)-C(21)-P(1)	115.2(3)
C(27)-P(2)-Ru(1)	115.11(11)	C(26A)-C(21)-P(1)	105.8(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)	176.5(3)	C(21)-C(22)-C(23)	112.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)	128.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	110.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)	C(25)-C(24)-C(23)	114.6(6)
C(4)-C(3)-C(8)	121.6(3)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(6)
C(2)-C(3)-C(8)	118.5(3)	C(21)-C(26)-C(25)	113.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	124.6(4)	C(21)-C(22A)-C(23A)	115.6(6)
C(6)-C(5)-C(4)	111.9(3)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	113.3(6)
C(7)-C(6)-C(5)	111.9(4)	C(25A)-C(24A)-C(23A)	114.7(7)
C(6)-C(7)-C(8)	112.1(4)	C(24A)-C(25A)-C(26A)	123.8(8)
C(3)-C(8)-C(7)	112.6(3)	C(25A)-C(26A)-C(21)	112.9(5)
C(10)-C(9)-C(14)	109.2(3)	C(32)-C(27)-C(28)	110.4(3)
C(10)-C(9)-P(1)	112.6(2)	C(32)-C(27)-P(2)	118.3(2)
C(14)-C(9)-P(1)	118.0(2)	C(28)-C(27)-P(2)	112.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	112.1(3)	C(29)-C(28)-C(27)	111.4(3)
C(12)-C(11)-C(10)	111.3(3)	C(30)-C(29)-C(28)	111.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	110.7(3)	C(29)-C(30)-C(31)	111.1(3)

C(30)-C(31)-C(32)	111.6(3)	C(44)-C(39)-C(40)	110.3(3)
C(31)-C(32)-C(27)	111.1(3)	C(44)-C(39)-P(2)	116.7(2)
C(38)-C(33)-C(34)	110.4(3)	C(40)-C(39)-P(2)	114.4(2)
C(38)-C(33)-P(2)	115.0(2)	C(41)-C(40)-C(39)	111.0(3)
C(34)-C(33)-P(2)	113.2(2)	C(42)-C(41)-C(40)	111.6(3)
C(33)-C(34)-C(35)	111.1(3)	C(41)-C(42)-C(43)	110.6(3)
C(36)-C(35)-C(34)	110.3(4)	C(42)-C(43)-C(44)	110.9(3)
C(37)-C(36)-C(35)	110.7(4)	C(43)-C(44)-C(39)	111.2(3)
C(36)-C(37)-C(38)	112.6(4)	Cl(4)-C(45)-Cl(3)	115.4(6)
C(33)-C(38)-C(37)	111.1(3)	Cl(3A)-C(45A)-Cl(4A)	114.7(7)

Tabla 45. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el complejo V. Factor exponencial de desplazamiento anisotrópico que toma la forma: -

$$2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}].$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru(1)	30(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	-7(1)	-9(1)
Cl(1)	47(1)	33(1)	54(1)	-8(1)	-9(1)	-12(1)
Cl(2)	41(1)	39(1)	45(1)	5(1)	-11(1)	-12(1)
P(1)	32(1)	33(1)	29(1)	-6(1)	-7(1)	-11(1)
P(2)	32(1)	34(1)	29(1)	-5(1)	-7(1)	-10(1)
C(1)	30(2)	26(2)	39(2)	1(1)	-9(1)	-9(1)
C(2)	40(2)	31(2)	36(2)	-9(1)	-9(2)	-11(2)
C(3)	30(2)	40(2)	32(2)	-4(1)	-7(1)	-10(1)
C(4)	51(2)	54(2)	39(2)	-9(2)	-10(2)	-18(2)
C(5)	74(3)	88(3)	35(2)	-4(2)	-17(2)	-24(3)
C(6)	92(4)	83(4)	54(3)	16(2)	-29(3)	-13(3)
C(7)	92(3)	51(3)	56(3)	4(2)	-16(3)	-10(2)
C(8)	59(2)	40(2)	41(2)	-4(2)	-6(2)	-9(2)
C(9)	38(2)	33(2)	37(2)	-5(1)	-7(2)	-12(2)
C(10)	55(2)	52(2)	37(2)	1(2)	-14(2)	-28(2)
C(11)	70(3)	59(3)	44(2)	10(2)	-18(2)	-29(2)
C(12)	62(3)	51(2)	48(2)	10(2)	-7(2)	-28(2)
C(13)	65(3)	56(3)	64(3)	0(2)	-10(2)	-37(2)
C(14)	59(2)	54(2)	48(2)	-1(2)	-13(2)	-34(2)
C(15)	33(2)	33(2)	32(2)	-7(1)	-6(1)	-9(1)
C(16)	37(2)	41(2)	48(2)	-13(2)	-11(2)	-11(2)
C(17)	44(2)	36(2)	59(2)	-15(2)	-10(2)	-11(2)
C(18)	38(2)	47(2)	62(2)	-18(2)	-8(2)	-7(2)
C(19)	32(2)	52(2)	47(2)	-12(2)	-6(2)	-6(2)
C(20)	35(2)	47(2)	44(2)	-11(2)	-8(2)	-12(2)
C(21)	64(2)	49(2)	38(2)	-5(1)	-20(2)	-27(2)
C(22)	78(4)	48(3)	46(3)	-10(2)	-19(3)	-18(3)
C(23)	92(4)	67(3)	51(3)	-24(2)	-16(3)	-33(3)
C(24)	70(4)	117(4)	52(3)	-22(3)	-27(3)	-23(4)
C(25)	80(4)	74(3)	59(3)	7(3)	-38(3)	-25(3)
C(26)	87(4)	53(3)	46(3)	4(2)	-28(3)	-25(3)

C(22A)	52(4)	63(5)	46(4)	-10(4)	-18(3)	-19(4)
C(23A)	67(4)	87(5)	45(4)	-14(4)	-25(3)	-27(4)
C(24A)	77(5)	76(5)	45(4)	-14(4)	-31(4)	-15(4)
C(25A)	63(4)	90(5)	46(4)	-20(4)	-19(4)	-21(4)
C(26A)	60(4)	62(5)	42(4)	-3(4)	-20(3)	-29(4)
C(27)	34(2)	35(2)	43(2)	-6(2)	-12(2)	-7(2)
C(28)	41(2)	42(2)	36(2)	-2(2)	-12(2)	-10(2)
C(29)	61(3)	55(2)	47(2)	5(2)	-23(2)	-13(2)
C(30)	51(2)	69(3)	60(3)	2(2)	-23(2)	-3(2)
C(31)	49(2)	56(3)	70(3)	-16(2)	-20(2)	6(2)
C(32)	42(2)	63(3)	49(2)	-14(2)	-14(2)	0(2)
C(33)	46(2)	50(2)	33(2)	-8(2)	-6(2)	-18(2)
C(34)	91(3)	70(3)	47(2)	-11(2)	-16(2)	-38(3)
C(35)	125(4)	81(4)	52(3)	-27(2)	-12(3)	-42(3)
C(36)	122(5)	122(5)	47(3)	-28(3)	-23(3)	-39(4)
C(37)	132(5)	83(4)	36(2)	0(2)	-20(3)	-16(3)
C(38)	100(4)	63(3)	40(2)	-6(2)	-22(2)	-4(3)
C(39)	36(2)	37(2)	35(2)	-4(1)	-8(2)	-13(2)
C(40)	52(2)	44(2)	40(2)	-9(2)	-7(2)	-19(2)
C(41)	63(3)	46(2)	51(2)	-12(2)	-9(2)	-25(2)
C(42)	71(3)	51(3)	81(3)	-10(2)	-22(2)	-34(2)
C(43)	52(2)	59(3)	67(3)	-3(2)	-7(2)	-33(2)
C(44)	42(2)	48(2)	49(2)	-7(2)	-5(2)	-20(2)
C(45)	118(7)	131(13)	91(8)	-5(8)	14(6)	-51(7)
CI(3)	116(4)	247(9)	116(4)	3(5)	-9(3)	-17(5)
CI(4)	221(7)	152(7)	272(9)	7(7)	-142(7)	-24(5)
C(45A)	191(18)	79(11)	70(11)	-27(9)	-22(11)	-51(8)
CI(3A)	129(6)	93(4)	142(6)	-39(4)	-55(5)	-28(3)
CI(4A)	129(6)	162(6)	200(11)	-61(7)	-84(7)	-6(5)

Tabla 46. Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el complejo V

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9533	5895	5107	43
H(4)	9912	6251	3401	57
H(5A)	10294	7625	2072	80
H(5B)	9232	7345	2115	80
H(6A)	8903	9143	2022	99
H(6B)	7991	8733	2853	99
H(7A)	8517	9787	3473	89
H(7B)	9802	9092	3156	89
H(8A)	9227	8565	4782	62
H(8B)	8040	8611	4726	62
H(9)	11085	8338	5805	44
H(10A)	11182	7272	4750	54
H(10B)	12510	6794	4576	54
H(11A)	12133	8050	3272	69
H(11B)	11346	8872	4006	69
H(12A)	13743	7972	3643	67
H(12B)	13098	9129	3344	67
H(13A)	12321	9440	4968	71
H(13B)	13648	8929	4780	71
H(14A)	13442	7354	5552	60
H(14B)	12663	8187	6276	60
H(15)	12132	5021	7180	40
H(16A)	11226	5006	6054	50
H(16B)	12193	5298	5181	50
H(17A)	12537	3439	6465	56
H(17B)	12604	3520	5351	56
H(18A)	14251	3964	4862	61
H(18B)	14447	2930	5565	61
H(19A)	15079	4084	5994	55
H(19B)	14123	3789	6876	55

H(20A)	13709	5561	6721	50
H(20B)	13768	5656	5608	50
H(21)	12370	6961	7581	55
H(21A)	11311	7803	7726	55
H(22A)	10224	8245	8316	68
H(22B)	11187	8549	7451	68
H(23A)	11036	8934	9048	79
H(23B)	12281	8314	8476	79
H(24A)	12058	7299	10136	92
H(24B)	10794	7413	10243	92
H(25A)	11638	6020	10145	83
H(25B)	12690	6236	9348	83
H(26A)	11934	5579	8538	72
H(26B)	10680	6269	9001	72
H(22C)	13135	6975	7499	62
H(22D)	12865	6025	8187	62
H(23C)	12814	7773	8724	75
H(23D)	12961	6690	9338	75
H(24C)	11123	7604	10375	77
H(24D)	10780	8403	9500	77
H(25C)	9712	7745	9871	78
H(25D)	10528	6699	10211	78
H(26C)	9846	7103	8622	61
H(26D)	10745	6078	8919	61
H(27)	6596	8727	7231	46
H(28A)	7009	7701	6025	50
H(28B)	5894	7417	6576	50
H(29A)	5936	9417	5717	67
H(29B)	5506	8736	5322	67
H(30A)	3937	8889	6697	78
H(30B)	3956	9996	6217	78
H(31A)	3604	9847	7933	76
H(31B)	4726	10121	7384	76
H(32A)	4665	8131	8257	66
H(32B)	5088	8816	8654	66
H(33)	6014	7434	9517	52

H(34A)	6567	8890	8960	79
H(34B)	7748	8273	9181	79
H(35A)	6521	9209	10511	101
H(35B)	5600	8700	10645	101
H(36A)	7771	7632	10995	113
H(36B)	6599	7852	11820	113
H(37A)	6081	6769	11254	110
H(37B)	7279	6168	11443	110
H(38A)	8198	6338	9757	88
H(38B)	7253	5849	9917	88
H(39)	7352	5403	8547	43
H(40A)	7118	5786	6631	54
H(40B)	8294	5285	6882	54
H(41A)	7663	4011	6702	62
H(41B)	7770	3874	7772	62
H(42A)	6049	3703	7863	75
H(42B)	5692	4787	7259	75
H(43A)	5951	4455	9179	70
H(43B)	4775	4954	8928	70
H(44A)	5403	6235	9141	56
H(44B)	5266	6401	8078	56
H(45A)	8110	145	8366	148
H(45B)	8487	1106	8215	148
H(45C)	7688	129	8635	134
H(45D)	8535	754	8306	134

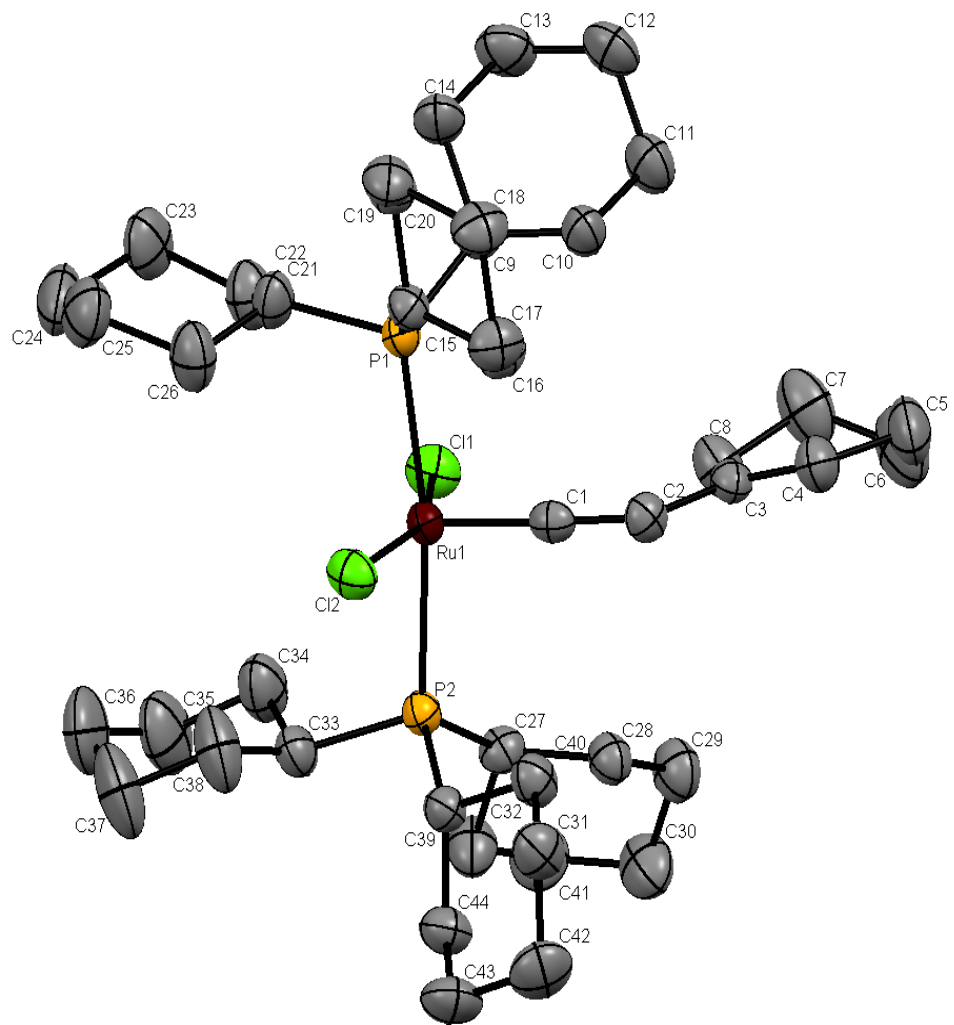
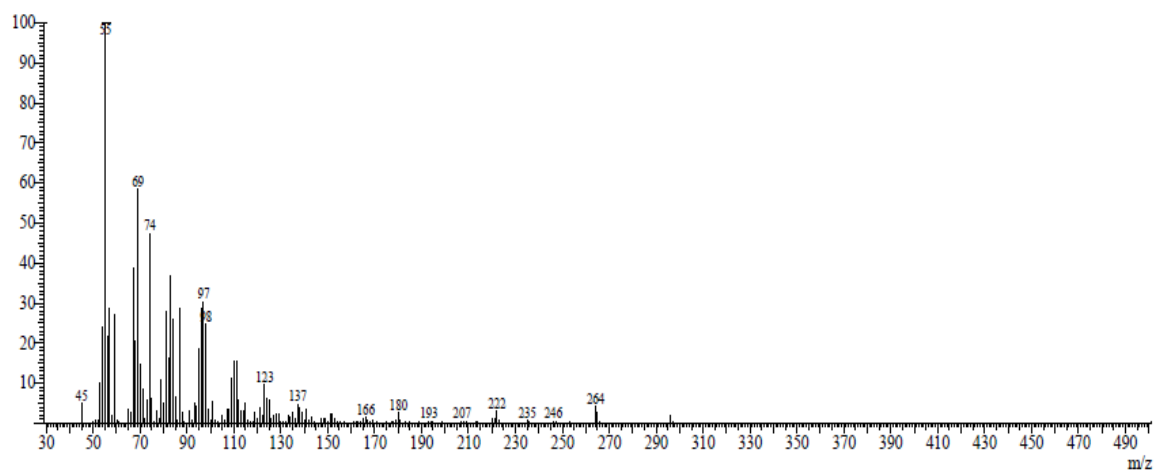
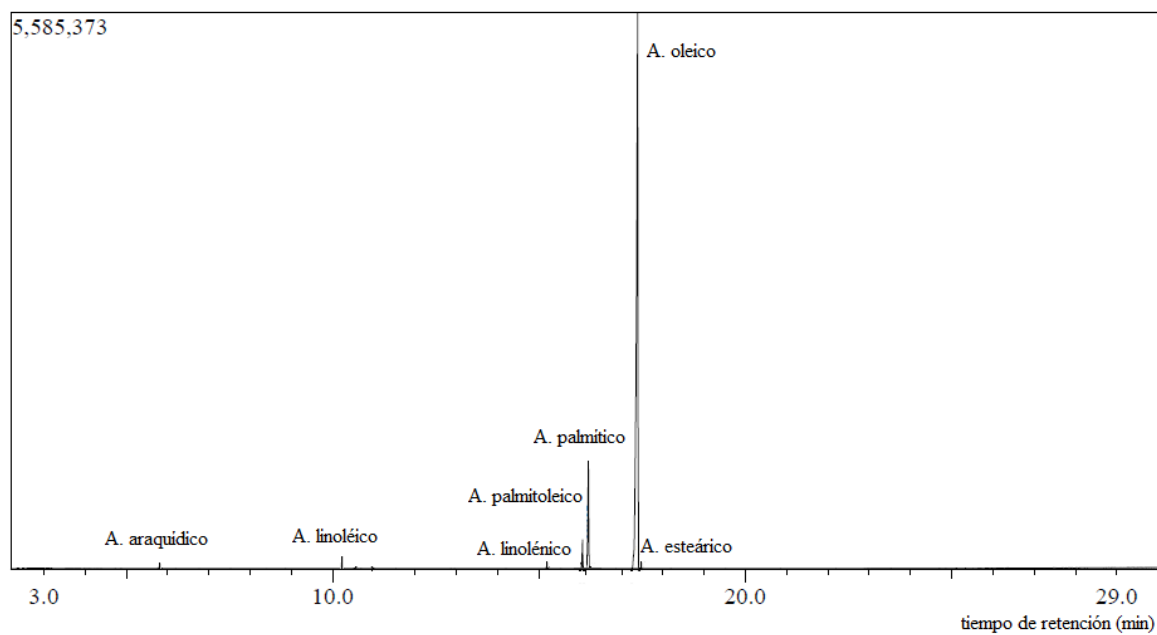


Figura 38. Molécula $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_9)$, (**V**).

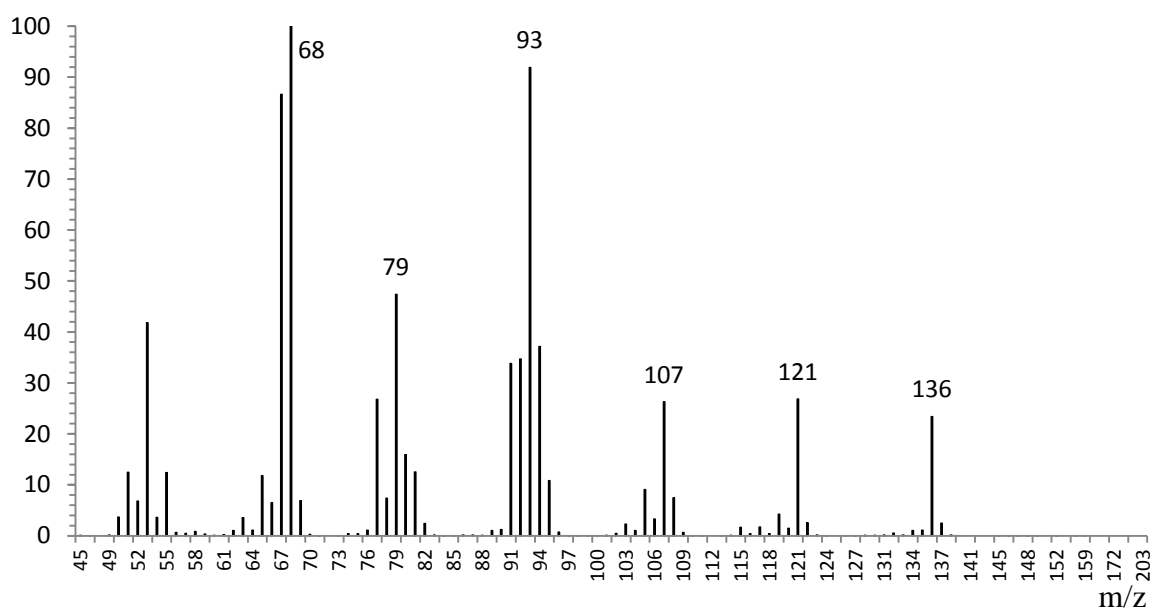
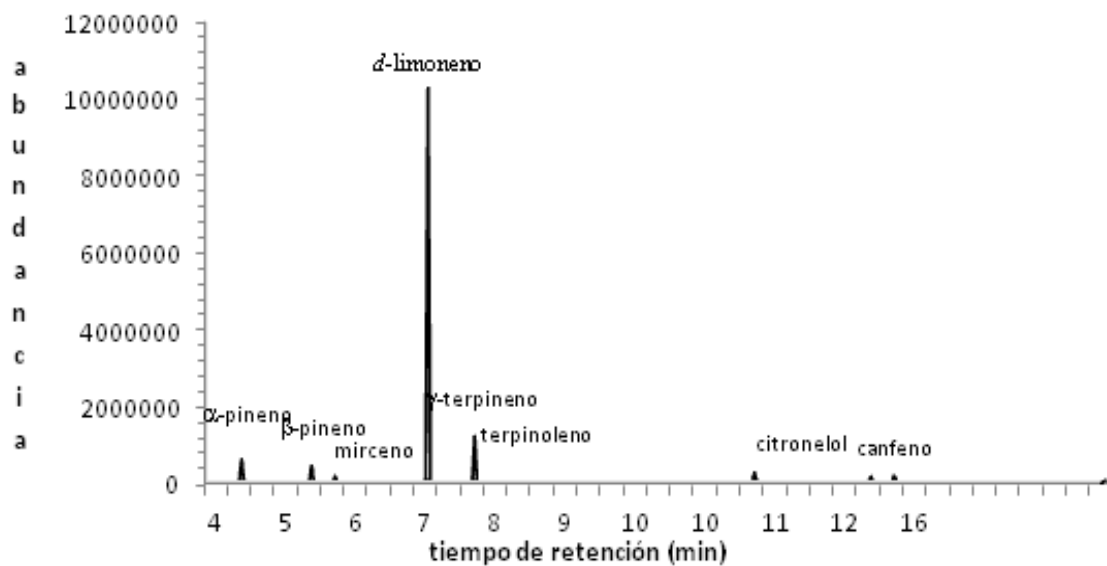
ANEXO E

GC/MS (EI)

Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico



Esquema 43. Cromatograma del aceite de aguacate y espectro de masas del ácido oleico



Esquema 44. Cromatograma del aceite de mandarina y espectro de masas del *d*-limoneno

Article

Metathesis Transformations of Natural Products: Cross-Metathesis of Natural Rubber and Mandarin Oil by Ru-Alkylidene Catalysts

Araceli Martínez, Selena Gutiérrez and Mikhail A. Tlenkopatchev *

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México, D.F. 04510, Mexico;
E-Mails: arampmx@yahoo.com.mx (A.M.); selex99@yahoo.com.mx (S.G.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: tma@unam.mx;
Tel.: +52-56-22-45-86; Fax: +52-56-16-12-01.

Received: 16 March 2012; in revised form: 30 April 2012 / Accepted: 3 May 2012 /
Published: 18 May 2012

Abstract: This study reports on the degradation of natural rubber (NR) via cross-metathesis with mandarin oil and *d*-limonene, an abundant compound in essential oils; that were used as chain transfer agents (CTAs) and green solvents. Reactions were performed in the presence of the ruthenium-alkylidene catalysts $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**I**) and (1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) $(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**II**), respectively. Catalyst **II** bears an *N*-heterocyclic carbene ligand (NHC) bounded to the ruthenium atom, which has a strong basic character; therefore it is more active toward trisubstituted olefins in comparison with catalyst **I**. In both cases, isolated monoterpene-terminated isoprene oligomers were obtained as products of the cross-metathesis degradation of NR. In the presence of catalyst **II** molecular weight values around $M_n \times 10^2$ and yields of 80% were obtained; whereas with catalyst **I**, the molecular weights of products were about $M_n \times 10^4$ with yields ranging 70 to 74%. The composition and yield of NR degradation products were determined by GC/MS (EI) analysis and it was found that the oligomers obtained have primarily one vinyl group and one terpene-monocyclic group at the chain end, with isoprene units $A_m = 2, 3$ y 4.

Keywords: metathesis degradation; natural rubber; mandarin oil; alkylidene-ruthenium catalysts

1. Introduction

Catalytic transformations of biobased molecules into useful chemicals have attracted great interest. Numerous renewable resources such as natural fats, oils and terpenes have been tested using metathesis reactions [1–6]. For example, monoterpenes such as *d*-limonene and β -pinene have been used as chain transfer agents for the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cycloolefins [7,8]. Recently, β -pinene has been tested as a cross-metathesis partner for the degradation of natural rubber [9]. It is worth noting that several natural products such as natural rubber, terpenes, plant polyprenols and dolichols, among others, are trialkylsubstituted olefin-based compounds [10–12]. Trisubstituted olefins are challenging substrates for metathesis reactions and these molecules exhibit less reactivity as compared to disubstituted olefins [13]. Computational and experimental studies show that ruthenium-alkylidene catalysts coordinated with the *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand are preferred for the metathesis of challenging highly functionalized substituted olefins [14,15]. Thus, computational modeling of (*Z*)-3-methyl-2-pentene metathesis using the first and second generation ruthenium-alkylidene catalysts demonstrated that the activation energy of the metathesis by using the second generation Grubbs catalyst is lower than that of the first generation one due to the ability of the NHC to stabilizing the Ru center in a transition state [15]. A recent computational study of α -pinene ring-opening metathesis using the second generation Grubbs catalyst, tungsten based Schrock and Fischer type metal carbenes revealed the importance of the steric factors in both the metathesis catalyst and the monomer substrate. The successful catalyst for the metathesis of terpene structure-containing molecules should have small substituents at the metal active center and the carbon carbene atom. Thus, the lowest activation and reaction energies were found for methylene metallocarbenes [16].

The mandarin oil is extracted from *Citrus reticulata* of the Rutaceae family [17]. Mandarin, lemon and other citrus essential oils are very attractive plant based compounds for the metathesis reactions. The metathesis ability and the direct transformation of these terpene based oils via cross-metathesis reactions have been less studied [18].

Natural rubber is a linear polyterpene compound which is isolated from the latex of *Hevea brasiliensis* and other tropical plants [19]. Metathesis degradations of natural rubber via cross-metathesis with ethylene (ethenolysis) and functionalized olefins using the classical W-based catalyst as well as the ruthenium-alkylidene coordinated with the *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand have been published [20–23].

The goal of this study is the cross-metathesis degradation of natural rubber using mandarin oil and *d*-limonene as chain transfer agents (CTAs) and green solvents in the presence of the commercially available ruthenium-alkylidene catalysts $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**I**) and (1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene)(PCy_3) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (**II**), respectively.

2. Results and Discussion

The major constituents of mandarin oil are monoterpenes such as *d*-limonene (74%), γ -terpinene (15.6%) and α -pinene (4.2%). Terpenes such as *d*-limonene, contained in the mandarin oil, have in their structure carbon-carbon double bonds that are involved in the cross-metathesis reactions. Table 1 presents the composition of mandarin oil according to GS/MS (EI) analysis. It is worth noting that *d*-limonene, β -pinene and other monoterpenes during the cross-metathesis can undergo the

isomerization and self-metathesis reactions to produce non-desired products [7,9]. The control experiments with mandarin oil in the presence of catalyst **I** at 45 °C during 24 h showed that *d*-limonene, γ -terpinene and α -pinene did not participate in the isomerization and self-metathesis reactions. The composition of mandarin oil after these control experiments was examined by GC/MS, $^1\text{H-NMR}$ ($^{13}\text{C-NMR}$).

Table 1. Composition of the mandarin oil determined by GC/MS (EI).

No.	COMPOUNDS	COMPOSITION %
1	<i>d</i> -limonene	74.0
2	α -pinene	4.2
3	β -pinene	3.0
4	<i>p</i> -cymene	0.6
5	γ -terpinene	15.6
6	β -myrcene	1.3
7	Dimethyl anthranilate	0.5
8	Geraniol acetate, citronellol	0.8

Scheme 1 depicts the metathesis degradation of NR using *d*-limonene as a CTA in the presence of alkylidene-ruthenium catalysts **I** and **II**.

Scheme 1. Metathesis degradation of NR using *d*-limonene as a CTA.

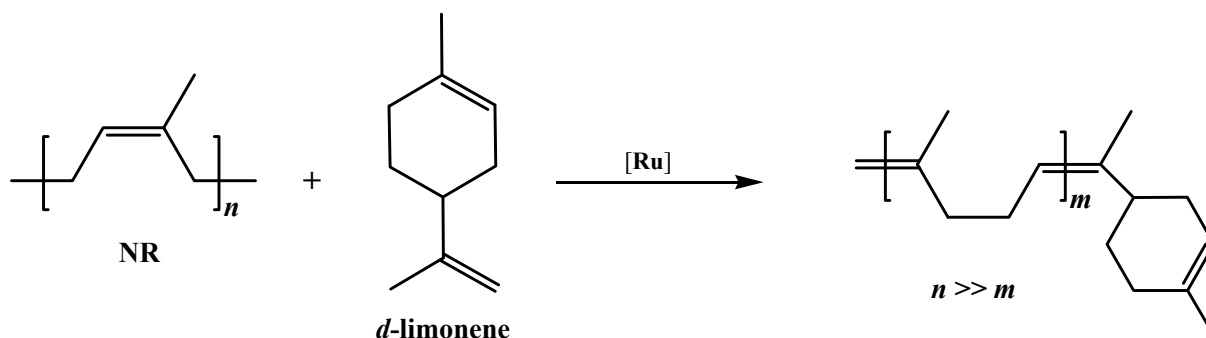


Table 2 shows the results of the metathesis degradation of NR using *d*-limonene and mandarin oil as CTAs in the presence of ruthenium-alkylidene catalysts **I** and **II**. When NR was depolymerized via cross-metathesis with *d*-limonene in the presence of catalyst **II**, the oligomeric products had low molecular weights giving values around $M_n \times 10^2$ with yields ranging from 80 to 97% (entries 1–3). It is observed in Table 2, that oligomers with similar molecular weights were obtained using mandarin oil or *d*-limonene as CTAs (entries 1 and 9). Table 2 (entries 6–10) also describes the degradation of NR in the function of the time. The molecular weights of products decreased an order of magnitude over the period from 2 to 8 h (entries 6 and 7) until they reached an equilibrium, giving molecular weight values around $M_n \times 10^2$ and yield of 80% (entries 9 and 10).

The function of a CTA is to control the molecular weight by the NR/CTA molar ratio in the cross metathesis degradation. Table 2 shows the degradation of NR using NR/CTA molar ratios of 1:1, 5:1 and 10:1 (entries 9, 11 and 12).

Table 2. Degradation of NR with mandarin oil and *d*-limonene (degradation in bulk, molar ratio NR/Catalyst **I** and, NR/catalyst **II** = 250).

Entry	Catalyst	CTA	[NR] ^d : [CTA]	Time (h)	Temp (°C)	Yield ^e (%)	M _w ^f (theor)	M _n ^g (¹ H-NMR)	M _n ^h (GPC)	MWD ^h (GPC)
Natural rubber^a									1.7*10⁶	1.50
1	II	<i>d</i> -limonene	1:1	24	50	80	204	722	779	2.1
2	II	<i>d</i> -limonene	1:1	24	80	97	204	525	501	2.2
3 ^b	II	<i>d</i> -limonene	1:10	24	50	81	204	771	764	2.0
4 ^b	II	Mandarin oil	1:10	24	50	83	204	815	801	2.2
5 ^c	II	Mandarin oil	1:1	24	50	82	204	827	861	2.2
6	II	Mandarin oil	1:1	2	50	87	204	11,745	16,724	2.2
7	II	Mandarin oil	1:1	8	50	92	204	8,216	13,452	2.2
8	II	Mandarin oil	1:1	12	50	92	204	4,216	6,678	2.1
9	II	Mandarin oil	1:1	24	50	80	204	836	811	2.1
10	II	Mandarin oil	1:1	48	50	82	204	796	779	2.0
11	II	Mandarin oil	5:1	24	50	95	476	3,184	4,745	2.2
12	II	Mandarin oil	10:1	24	50	92	816	5,674	7,281	2.1
13	I	Mandarin oil	1:1	48	50	70	204	39,000	41,242	1.8
14	I	Mandarin oil	1:1	48	80	72	204	16,900	17,667	1.8
15	I	Mandarin oil	1:1	48	100	74	204	16,836	17,554	2.0

^a Guatemala NR; ^b It was carried out using a large excess of *d*-limonene and mandarin oil as a solvent, [NR]:[CTA] = 1:10;

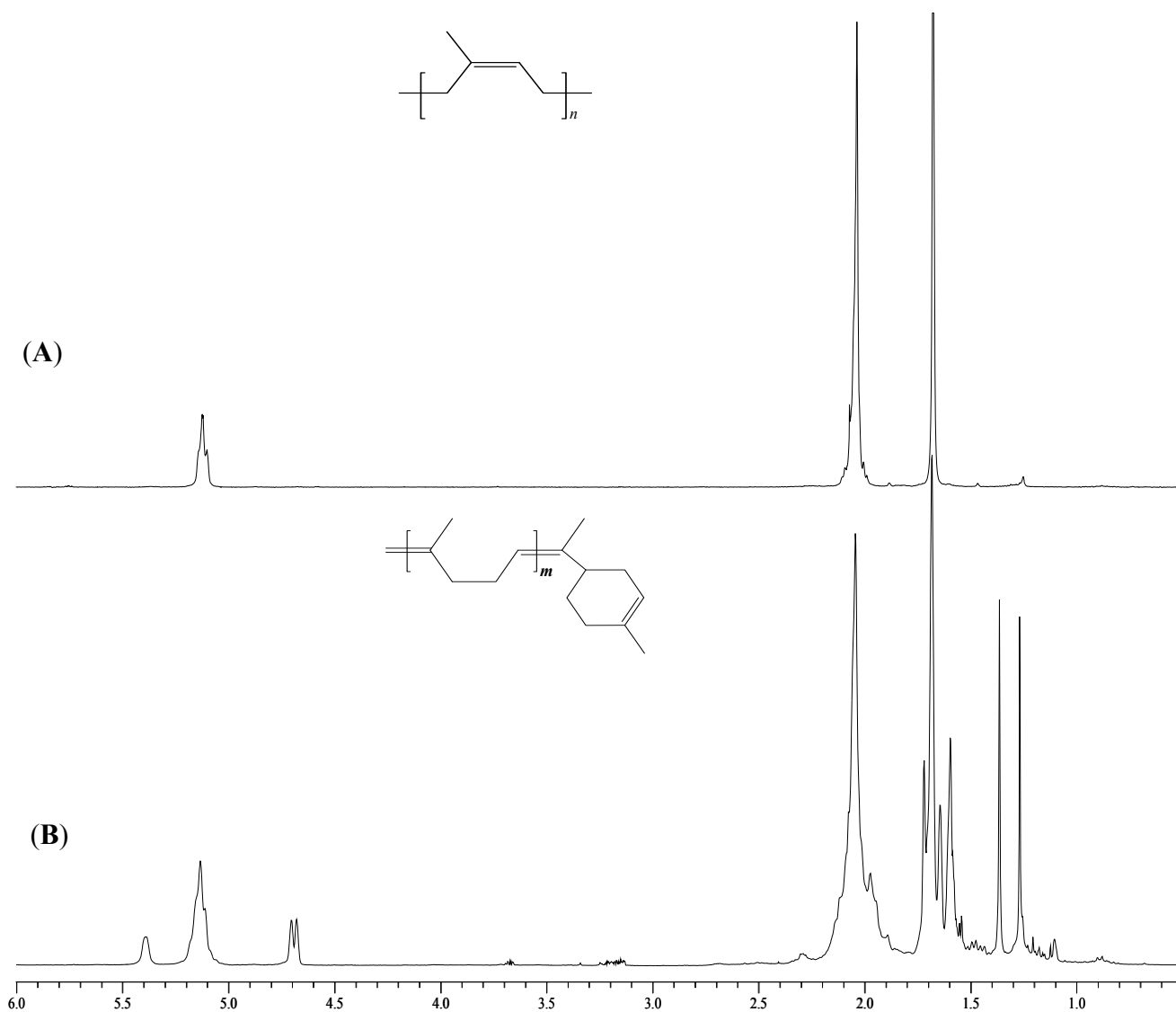
^c It was carried out using 1,2-dichloroethane as solvent at 1 M; ^d Molar ratio of NR to CTA; ^e Isolated yield of products;

^f Theoretical M_w based on complete NR and CTA conversion; ^g M_n determined by ¹H-NMR end groups analysis, where one unit of *d*-limonene is attached to the end-group of the isoprene oligomeric chain; ^h Number-average (M_n) molecular weights and molecular weight distributions (MWD) were calculated by gel permeation chromatography (GPC) with THF as the eluent, values are reported relative to PS standards.

On the other hand, mandarin oil and *d*-limonene were used as solvents in the degradation reaction of NR. It can be seen in Table 2 that when a large excess of mandarin oil or *d*-limonene (entries 3 and 4) is used, the degradation of NR proceeds with a similar efficiency as compared to the degradation when 1,2-dichloroethane is used as solvent (entry 5) to obtain low molecular weight products. The formation of terpene terminated isoprene oligomers was confirmed by ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy. Figure 1 presents the ¹H-NMR spectra of NR before (**A**) and after the degradation (**B**) using *d*-limonene as a CTA and catalyst **II** (entry 2). The spectrum (**B**) shows two new peaks of C=CH₂ protons of the terpene group at 4.68 and 4.71 ppm. It also, shows the signals of the isoprene proton (C=CH) at 5.12 ppm, and that corresponding to an olefin proton (C=CH) in the monocyclic terpene at 5.38 ppm. The signals of the aliphatic protons of *d*-limonene are observed at 1.1–1.4 ppm. As shown in Table 2, the experimental molecular weights of isoprene oligomers determined by gel permeation chromatography (GPC) and end-group analysis using ¹H-NMR spectroscopy were higher than the theoretical molecular weights, the latter can be attributed to intramolecular cyclization reactions of the polymer chains as well as the acyclic diene metathesis polymerization that takes place during the cross-metathesis of methylene terminated products [9]. According to the results shown in Table 2, the metathesis degradation of NR produces oligomers with molecular weight distributions close to 2. The

molecular weight of products may be controlled by changing the molar ratio of NR to CTAs (Table 2, entries 9, 11 and 12).

Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) spectra of NR before (A) and after (B) the cross-metathesis degradation with *d*-limonene.



Moreover, a study on the composition and yields of isolated oligomers obtained in the degradation via cross-metathesis of NR with *d*-limonene, using GC/MS (EI) analysis (entry 2) was carried out. The results indicated that the oligomers are formed by one unit of *d*-limonene attached to the end chain of the isoprene. The Scheme 2 shows the isolated products of this reaction \mathbf{A}_m (91%) and \mathbf{B}_m (6%) with $m = 2, 3$ and 4 isoprene units, respectively.

Scheme 2. Composition and yields of products obtained during the cross-metathesis of NR with *d*-limonene.

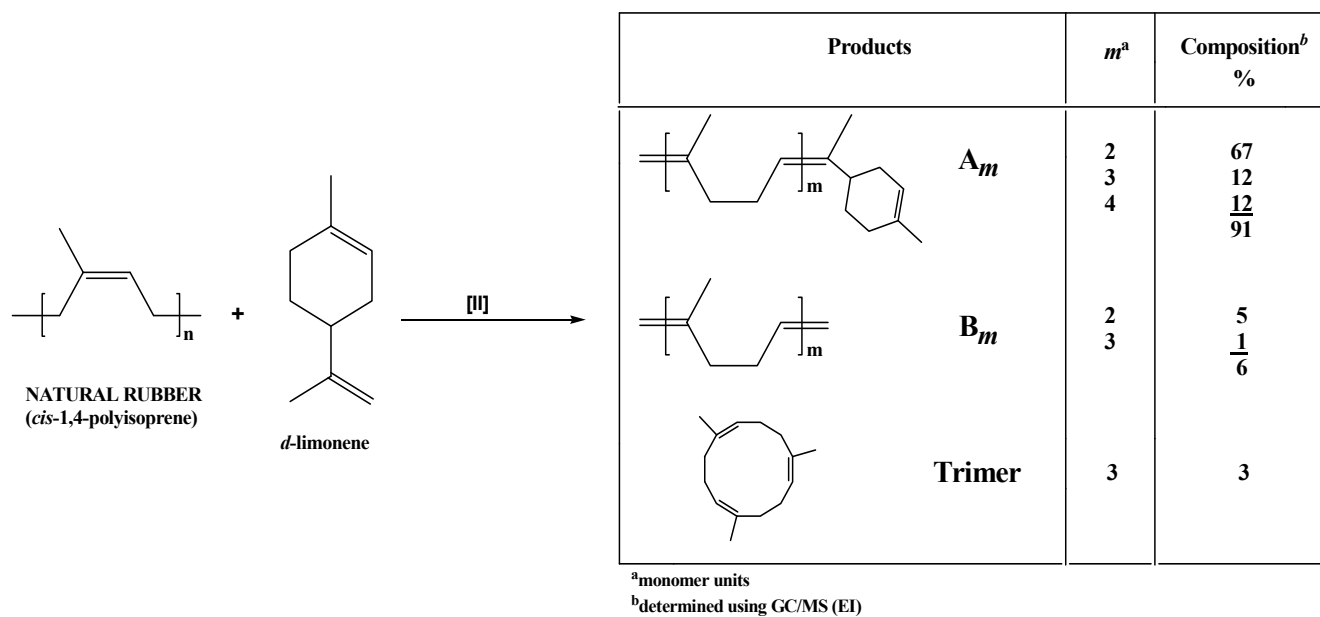
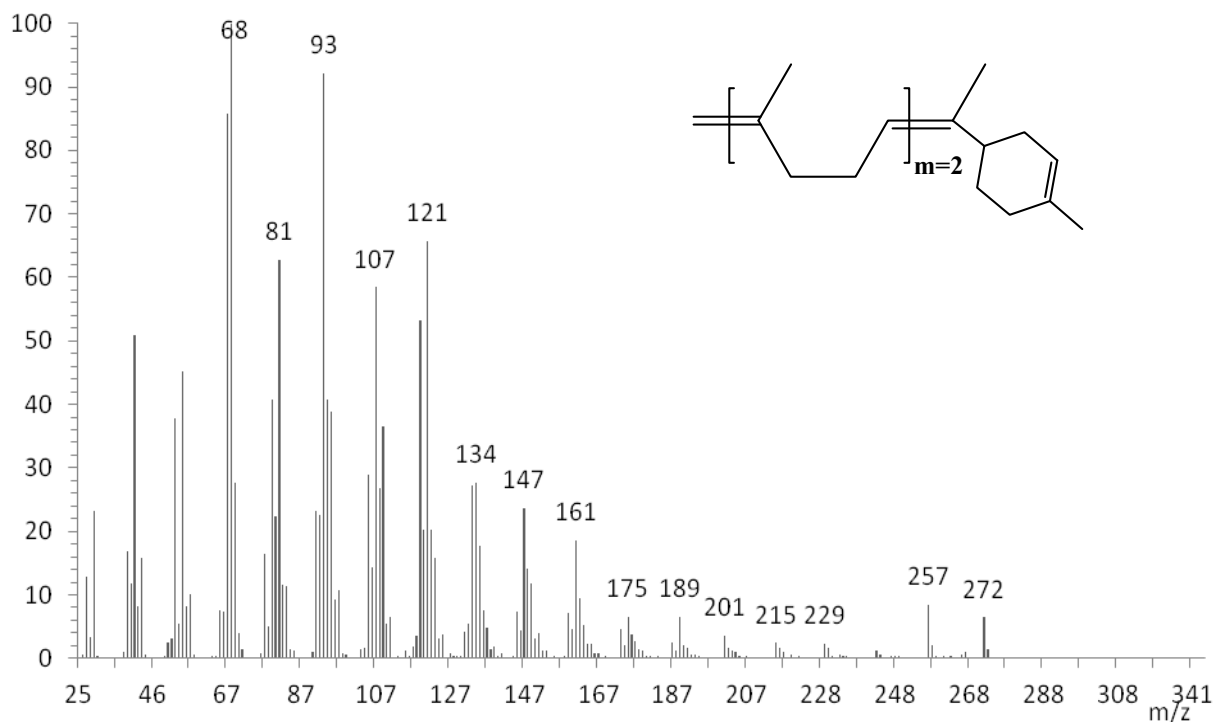


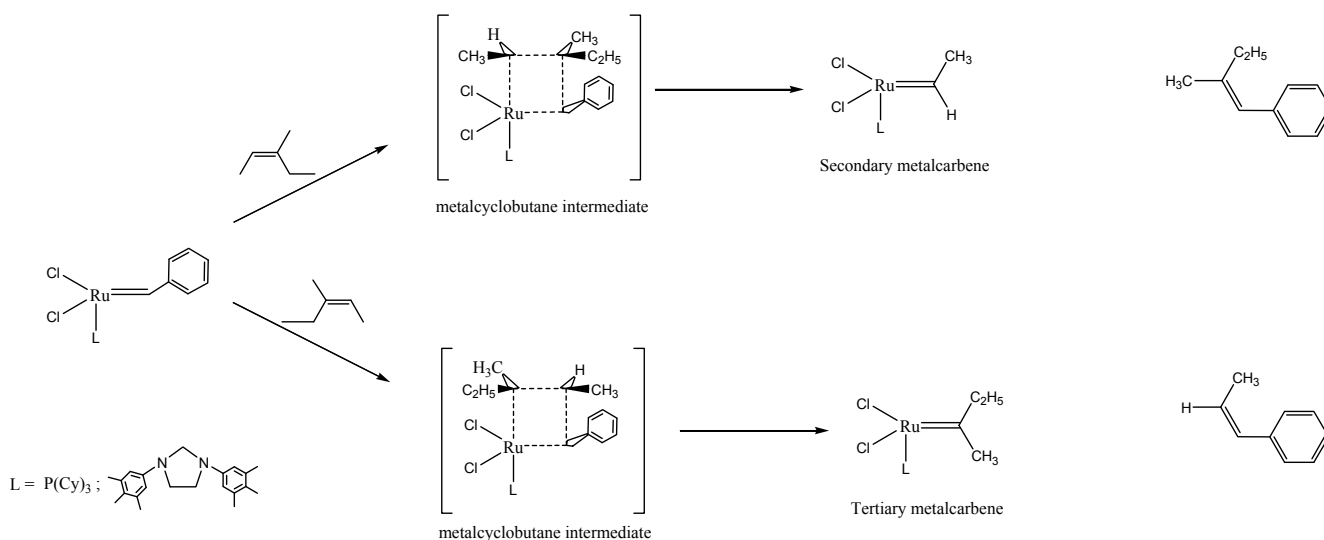
Figure 2 presents the mass-spectrum of the product A_m with $m = 2$ obtained during the cross-metathesis degradation.

Figure 2. Mass-spectrum of the product A_m with $m = 2$ ($m/z = 272$, 67%) obtained during the cross-metathesis degradation of NR and *d*-limonene.



It is worth noting that the formation of oligomers with terpene terminated groups at both sides was not detected. Further analysis of the cross-metathesis products demonstrated that the reaction proceeded with high selectivity leading to the desired products with monoterpene terminated groups A_m . These results confirmed that the reaction degradation of NR in the presence of *d*-limonene as a CTA proceeded via the formation of less substituted intermediate in a transition state. A computational study regarding to a model compound of NR (*Z*)-3-methyl-2-pentene metathesis using ruthenium-alkylidene catalysts revealed that the secondary metalcarbene active center is the principal reactive intermediate in this reaction due to the formation of less sterically hindered transition states. Scheme 3 shows the metathesis initiation reaction of (*Z*)-3-methyl-2-pentene mediated by ruthenium-alkylidene catalysts [15]. The highly substituted metallocyclobutane intermediate will show highest activation energy compared to those of unsubstituted or less substituted intermediates. The cross-metathesis degradation of NR is accompanied by the intramolecular cyclization reactions of the polymer chains giving the cyclic trimer *trans,trans,trans*-1,5,9-trimethyl-1,5,9-cyclododecatriene ($C_{15}H_{24}$, $M = 204$) with yield of 3%. This fact has been corroborated by experimental and computational studies, where the formation of the *trans* cyclic trimer is the most thermodynamically favored among all the cyclic molecules [23,24].

Scheme 3. Metathesis of (*Z*)-3-methyl-2-pentene mediated by ruthenium-alkylidene catalysts.



3. Experimental

3.1. Reagents

Guatemala Natural Rubber was obtained from fresh field latex of AGROS and used without further purification. ($M_n = 1.7 \times 10^6$, $MWD = 1.5$); (*R*)-(+)-limonene ($\geq 97\%$); chlorobenzene anhydrous; methanol; Bis(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium(IV) dichloride (first generation Grubbs catalyst) (**I**) and tricyclohexylphosphine[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene]benzylidene ruthenium(IV) dichloride (second generation Grubbs catalyst) (**II**) were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received. 1,2-dichloroethane was dried over anhydrous calcium chloride and distilled over CaH_2 . Mandarin oil (Natural Oils & Chemical) was used as received.

3.2. Techniques

^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Varian spectrometer Inova Unit 300 model at 300 and 75 MHz, respectively, in CDCl_3 . Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard. FT-IR spectra were obtained on a Nicolet 5700 using a diamond tip as dispersing agent. Molecular weights and molecular weight distributions were determined with reference to monodisperse polystyrene standards on a waters 2695 ALLIANCE Separation Module GPC at 30 °C in tetrahydrofuran (THF) using a universal column and a flow rate of 0.3 mL/min. GC-MS chromatograms were registered using a GC-2010/MS-QP2010 system equipped with an AOC-20i autosampler, with an injector temperature of 335 °C, a split ratio of 1:5 and an injection volume of 1 μL . Capillary column separation was carried out using a 0.25 μL thick film [30 m \times 0.32 mm ID Rtx-5MS (RESTEK) with a 5m integraguard column] at a flow rate of 1.22 mL/min and 68 kPa helium pressure, using helium as carrier gas. The initial temperature of the column was the 45 °C, isothermal for 3 min then heated at a rate of 10 °C/min to 150 °C, ramp at 15 °C/min to 340 °C, and finally isothermal for 14 min. The interface and ion source were set at 340 and 220 °C, respectively. The chromatograms were acquired in the electron impact (EI) scan mode at 70 eV with a mass range of 40–600 (m/z) at a rate of 0.1 scan s^{-1} [25].

3.3. Degradation Procedure in Organic Solvents

Metathesis degradation of NR was carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere at different temperatures. After terminating the reaction by addition of a small amount of ethyl vinyl ether, the solution was poured into an excess of methanol. The oligomers obtained were dried under a vacuum.

3.4. Procedure for the Metathesis Degradation of NR

Metathesis degradations of NR (3.0g) using *d*-limonene or mandarin oil as CTAs (Scheme 1) were carried out in several molar ratios of $[\text{NR}]/[\text{CTA}] = 1:1, 5:1, 10:1$ and $1:10$. The catalyst **I** or **II** was added in a molar ratios of $[\text{NR}]/[\text{catalyst}] = 250$. The products were characterized by ^1H , ^{13}C -NMR, FT-IR, GPC and GC/MS (EI). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 5.38 (br, CH=C cyclic terpene); δ 5.13 (s, CH=C isoprene); δ 4.68, 4.70 (d, $\text{CH}_2=\text{C}$ terpene); δ 2.04 (s, CH_2); δ 1.68–1.59 (m, CH_3). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 139.5 (s, C=C isoprene); 135.2, 133.6 (s, C=C terpene); 125.0 (s, CH isoprene); 120.9 (s, CH=C cyclic terpene); 109.8 (s, $\text{CH}_2=\text{C}$ vinylic); 38.1 (s, CH terpene); 32.2 (s, CH_2 isoprene); 30.7, 29.1, 27.9 (s, CH_2 terpene); 26.4 (s, CH_2 isoprene); 23.8 (s, CH_3 aliphatic terpene); 23.4 (s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ isoprene); 22.5 (s, CH_3 aliphatic isoprene). FT-IR (ν , cm^{-1}): 2953 (ν_{as} CH_3 , str); 2920 (ν_{as} CH_2 , str); 2851 (ν_{s} CH_2 , str); 1375 (CH_3 , def), 888 ($\text{CH}_2=\text{C}$, def); 835 ($\text{CH}=\text{C}$, def). GC/MS (EI) min (Component, m/z , abundance): 17.3 (**A_m** = 2, 272, 67%), 19.6 (**A_m** = 3, 340, 12%), 21.7 (**A_m** = 4, 408, 12%), 12 (**B_m** = 2, 164, 5%), 16 (**B_m** = 3, 232, 1%), 13.7 (**Trimer**, 204, 3%).

4. Conclusions

Mandarin oil and *d*-limonene were successfully used as CTAs in the metathesis degradation of NR. Mandarin oil was also found to be very suitable as a green solvent and it can be used instead of 1,2-dichloroethane and other non-green solvents. Catalyst **II** depolymerized NR completely in comparison with catalyst **I** when the reactions were conducted in the same conditions. Molecular

weights of products were controlled primarily by the NR/CTA molar ratio giving values around $M_n \times 10^2$. The main products of the cross metathesis degradation of NR with mandarin oil were monoterpane terminated oligomers of series $A_m = 2, 3$ and 4. Metathesis transformations of NR in the presence of mandarin oil allowed the synthesis of desired monoterpane-terminated products with higher selectivities than previously reported metathesis degradation procedures using β -pinene as a cross-metathesis partner.

Acknowledgements

Financial support from the National Council for Science and Technology of Mexico (CONACYT) (PhD Scholarship to A.M.) is gratefully acknowledged. We thank CONACyT-SEMARNAT (contract 23432) and ICyTDF (contract 4312) for generous support to this research. We are grateful to Alejandrina Acosta, Salvador López Morales and Miguel Ángel Canseco Martínez for their assistance in NMR, GPC, GC-MS and IR.

References and Notes

1. Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Fischmeister, C.; Bruneau, Ch. Cross-metathesis transformations of terpenoids in dialkyl carbonate solvents. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1448–1452.
2. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
3. Zhu, Y.; Patel, J.; Mujcinovic, S.; Jackson, R.W.; Robinson, A.J. Preparation of terminal oxygenates from renewable natural oils by a one-pot metathesis-isomerization-methoxycarbonylation-transesterification reaction sequence. *Green Chem.* **2006**, *8*, 746–749.
4. Mol, J.C. Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils. *Top. Catal.* **2004**, *27*, 97–104.
5. Bruneau, C.; Fischmeister, C.; Miao, X.; Malacea, R.; Dixneuf, P.H. Cross-metathesis with acrylonitrile and applications to fatty acid derivatives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 3–9.
6. Rybak, A.; Meier, M.A.R. Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: renewable raw materials for the chemical industry. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1356–1361.
7. Mathers, R.T.; McMahan, K.C.; Damodaran, K.; Retarides, C.J.; Kelly, D.J. Ring-opening metathesis polymerization in D-limonene: A renewable polymerization solvent and chain transfer agent for the synthesis of alkene macromonomers. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8982–8986.
8. Mathers, R.T.; Damodaran, K.; Rendos, M.G.; Lavrich, M.S. Functional hyperbranched polymers using ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene with monoterpenes. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1512–1518.
9. Gutierrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis of renewable products: Degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 1029–1038.
10. Tanaka, Y.; Hirasawa, H. Sequence analysis of polyprenols by 500 MHz ^1H -NMR spectroscopy. *Chem. Phys. Lipids* **1989**, *51*, 183–189.
11. Baldenius, K.U.; Von Dem Bussche-Hünnefeld, L.; Hilgemann, E.; Hoppe, P.; Stürmer, R. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft: New York, NY, USA, 1966; Volume 7, pp. 478–488, 594–597.

12. Stevens, P.M. *Polymer Chemistry*, 3rd ed.; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, USA, 1999; pp. 35–37, 169–170, 252–254.
13. Ivin, K.J.; Mol, J.C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1997; Chapter 16, p. 375.
14. Craig, S.W.; Manzer, J.A.; Coughlin, E.B. Highly efficient acyclic diene metathesis depolymerization using a ruthenium catalyst containing a *N*-heterocyclic carbene ligand. *Macromolecules* **2001**, *39*, 7929–7931.
15. Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.A. Computational modeling of renewable molecules. Ruthenium alkylidene-mediated metathesis of trialkyl-substituted olefins. *Organometallics* **2010**, *29*, 1580–1587.
16. Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis transformations of terpenes. Computational modeling of (–)- α -pinene ring opening by ruthenium and tungsten carbene catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *701*, 68–74.
17. Lota, M.L.; Rocca, S.D.; Tomi, F.; Casanova, J. Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins. *Biochem. Syst. Ecol.* **2001**, *29*, 77–104.
18. Martínez, A.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis degradation of natural rubber in the presence of avocado and mandarin oils using ruthenium alkylidene catalysts. In Proceedings of European Polymer Congress EPF 2011 and XII Congress of the Specialized Group of Polymer GEP, Granada, Spain, 26 June–1 July 2011; p. 652.
19. Alimuniar, A.; Yarmo, M.A.; Rahman, M.Z.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Yamashita, S. Metathesis degradation of natural rubber. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 119.
20. Gutierrez, S.; Vargas, S.M.; Tlenkopatchev, M.A. Computational study of metathesis degradation of rubber. Distributions of products for the ethenolysis of 1,4-polyisoprene. *Polym. Degrad. Stabil.* **2004**, *83*, 149–156.
21. Solanky, S.S.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J.-F. Metathetic selective degradation of polyisoprene: Low-molecular-weight telechelic oligomer obtained from both synthetic and natural rubber. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1057–1063.
22. Wolf, S.; Plenio, H. On ethenolysis of natural rubber and squalene. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2008–2012.
23. Tlenkopatchev, M.A.; Barcenas, A.; Fomine, S. Computational study of metathesis degradation of rubber, 2. distribution of cyclic oligomers via intramolecular metathesis degradation of natural rubber. *Macromol. Theor. Simul.* **2001**, *10*, 441–446.
24. Thorn-Csanyi, E.; Hummer, J.; Zilles, J.U. Metathetic ring-chain equilibrium; synthesis of 1,5,9-trimethyl-(1E,5E,9E)-cyclododecatriene from 1,4-polyisoprene. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 797–800.
25. GC-2010/MS-QP2010, version 2.5; Shimadzu GCMS solution software, Kyoto, Japan.

Sample Availability: Sample of the compounds are available from the author.



The effect of fluorine atoms on gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides

Joel Vargas^a, Araceli Marrínez^a, Arriane A. Santiago^a, Mikhail A. Tienkopatchev^{a,b},
Rubén Gavino^b, Manuel Aguilar-Vega^{c,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Avda. Instituto Politécnico y No. 10, Ciudad de México DF, 04510, México

^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Querétaro, México DF, 76100, México

^c Centro de Investigación Científica de Yucatán S.C., Unidad de Materiales, Leona 41 No. 140, La. Uxmal, Yucatán, México, C.P. 24000, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 August 2008

Received in revised form 23 September 2008

Accepted 28 September 2008

Available online 2 October 2008

Keywords:

Fluorinated polynorbornene dicarboximide

Ring opening metathesis polymerization

Gas transport properties

ABSTRACT

The new *N,N*-bis(2,6-dimethylphenyl)norbornene-5,6-dicarboximide (**2a**) and *N,N*-(2,6-dimethylphenyl)phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**2b**) monomers of low and high viscosities were synthesized and polymerized via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene]ruthenium dichloride (**II**) to produce the corresponding polynorbornene dicarboximides **Poly-2a** and **Poly-2b**, respectively. The transport of five gases (He, N₂, O₂, CO₂ and CH₄) across membranes prepared from **Poly-2a** was determined at 35 °C using a constant volume permeation cell. The gas transport properties of the fluorine containing polymer **Poly-2a** were compared with those from membranes from non-fluorinated poly(*N*-phenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**P-PNDI**). Gas permeability, diffusion and solubility coefficients of the fluorine containing polynorbornene **Poly-2a** were up to an order of magnitude larger than those of the non-fluorinated **P-Poly-2a** was found to have one of the largest gas transport coefficients reported to date in glassy polynorbornene dicarboximides.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fluorine containing polymers have attracted much attention due to their outstanding properties. These kinds of polymer exhibit high thermal stability, chemical inertness and good hydrophobicity. It is important to note that low intermolecular and intramolecular interactions in fluorine containing polymers are important factor for gas permeability properties of membranes. Thus, we have already reported gas transport properties of polynorbornenes containing arylacetyl, cyclohexyl and cyclopentyl imide side chain groups [1–5]. These glassy polynorbornene dicarboximides showed high T_g and good physical and mechanical properties. For example, poly(*N*-acetylacetyl-norbornene-5,6-dicarboximide) [**P-AdNDI**] showed a T_g of 271 °C [6]. Even though polynorbornene dicarboximides, such as **P-AdNDI** have bulky pendant groups, their gas permeability coefficients are not high but similar to those of amorphous polyesters or polyamides [7–9]. It is well known, that in many cases higher permeabilities are found for glassy polymers with higher glass

transition temperature [10–12]. However, this is not the case for polynorbornene with imideside chain groups. Membranes prepared from these polymers show an enhancement of the selectivity, though the permeability remains low and does not depend on the bulk of side chain groups. The low gas permeability of these membranes is due to strong intermolecular interactions of polar C=O and C–N bonds in polynorbornene dicarboximides. It is expected that the introduction of fluorine atoms into polynorbornene dicarboximides will decrease interchain interactions between polar imide side chain groups and this effect will increase the gas permeability membranes without detriment to the selectivity. The ROMP of norbornene derivatives with various fluorine-containing units is well established [13–16].

With the aim of investigating the effect of fluorine atoms on gas permeability of polynorbornene dicarboximides, the new poly(*N*-[2,6-bis(trifluoromethyl)phenyl]-norbornene-5,6-dicarboximide) [**Poly-2a**] was synthesized and gas transport properties of membranes prepared from this polymer were studied.

2. Results and discussion

Monomers **2a** and **2b** were prepared in high yields. 4-Fluorotoluene and 2,6-bis(trifluoromethyl) aniline

* Corresponding author. Tel.: +52 999 944 5596; fax: +52 999 944 5201.
E-mail address: man@servidor.uqam.mx (M.A. Tienkopatchev).

Synthesis of new fluorine containing ring-opened polynorbornene dicarboximides using ruthenium alkylidene catalysts

Joel Vargas, Araceli Martínez, Arlette A. Santiago, Mikhail A. Tlenkopatchev (✉)

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-360, CU, Coyoacán, México DF 04510, México
E-mail: tma@servidor.unam.mx; Fax: 00(52) 5556161201

Received: 10 June 2008 / Revised version: 28 August 2008 / Accepted: 29 August 2008
Published online: 16 September 2008 – © Springer-Verlag 2008

Summary

The synthesis of new *N*-4-trifluoromethylphenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**TFmNDI**, **2a**) and *N*-3,5-difluorophenyl-*exo-endo*-norbornene-5,6-dicarboximide (**DFNDI**, **2b**) was carried out. Polynorbornene dicarboximides, **3a** and **3b**, were obtained via ring opening metathesis polymerization (ROMP) using bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium(IV) dichloride (**I**) and tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride (**II**), respectively. T_g 's for polymers **3a** and **3b** were observed at 155°C and 142°C, respectively. Compared to polymer **3b**, polymer **3a** with the bulky trifluoromethyl group showed the highest glass transition temperature and improved mechanical properties.

Introduction

Fluorine containing polymers have attracted much attention because this kind of polymers exhibits high thermostability, chemical inertness and good hydrophobicity. It is important to note that low intermolecular and intramolecular interactions in fluorine containing polymers are important factor for gas permeability properties of membranes. Thus, we have already reported gas transport properties of polynorbornenes containing adamantyl, cyclohexyl and cyclopentyl imide side chain groups [1-5]. These glassy polynorbornene dicarboximides showed high T_g and good physical and mechanical properties. For example, poly(*N*-adamantyl-*exo*-norbornene-5,6-dicarboximide) showed a T_g of 271°C [6]. Membranes prepared from these polymers show an enhancement of the selectivity, though the permeability remains low and does not dependent on the bulkiness of side chain groups. The low gas permeability of these membranes can be explained by strong intermolecular interactions of polar C=O and C-N bonds in polynorbornene dicarboximides. It is expected that the introduction of fluorine atoms into polynorbornene dicarboximides will decrease interchain interactions between polar imide side chain groups and this effect will increase the gas permeability across them without detriment to the