



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE METÁTESIS A
BASE DE GELES POLIMÉRICOS SILILADOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

LIDIA PAOLA GARCÍA BARRERA



CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugenievna

VOCAL: Profesor: Bucio Carrillo Emilio

SECRETARIO: Profesor: Gutiérrez Flores Selena

1er. SUPLENTE: Profesor: Turcio Ortega David

2° SUPLENTE: Profesor: Gutiérrez Márquez Ricardo Alfredo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110 (QUÍMICA SOSTENIBLE), SÓTANO DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DRA. SELENA GUTIÉRREZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. DANIEL ZÁRATE SALDAÑA

SUSTENTANTE:

LIDIA PAOLA GARCÍA BARRERA

AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Selena Gutiérrez Flores y al Dr. Daniel Zárate Saldaña por su dirección, paciencia y conocimientos brindados en esta investigación.
- Al la Facultad de Química, UNAM por el apoyo a través del Subprograma 127“Formación básica en investigación”, así como también por la formación y conocimientos adquiridos.
- A PAPIIT-UNAM por el apoyo a través del proyecto “Rutas verdes para la obtención de una mezcla de biocombustibles tipo diésel-biodiésel”. No de proyecto IA207418.
- A los sinodales de este trabajo, por su tiempo y comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo.
- A los técnicos: M. en C. Nayeli L. Balbiaux, Q. Rafael Puente Lee, M. en C. Rosa del villar Morales de la USAII-UNAM por las caracterizaciones realizadas; especialmente a la Q. Alejandrina Acosta de la Facultad de Química, por las caracterizaciones en RMN.
- Finalmente, a mi madre y hermanos por siempre creer en mí y apoyarme a lo largo de todo este proceso.

CONTENIDO

RESUMEN	iv
ABREVIATURAS	v
ÍNDICE DE ESQUEMAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	x
1. JUSTIFICACIÓN	1
2. HIPÓTESIS	2
3. OBJETIVOS	3
3.1. GENERAL	3
3.2. PARTICULARES	3
4. ANTECEDENTES	4
4.1. CATÁLISIS	4
4.1.1. HISTORIA DE LA CATÁLISIS	4
4.2. CONCEPTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS	4
4.3. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	6
4.4. CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
4.4.1. CATALIZADORES HOMOGÉNEOS	8
4.4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS	9
4.4.3. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS EN PROCESOS INDUSTRIALES	10
4.5. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	11
4.5.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	11
4.5.2. CONCEPTOS TOF Y TON	13
4.5.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS	14
4.5.4. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN PROCESOS INDUSTRIALES	14

4.5.5. CATALIZADORES SOPORTADOS	15
4.5.5.1. BREVE HISTORIA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS	15
4.5.5.2. CARACTERÍSTICAS	16
4.5.5.3. TIPOS DE SOPORTE	17
4.5.5.4. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS EN PROCESOS INDUSTRIALES	18
4.6. CATALIZADORES BIOLÓGICOS (ENZIMAS)	18
4.7. ASPECTOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS	19
4.7.1. HISTORIA DE LA METÁTESIS	19
4.8. TIPOS DE REACCIONES DE METÁTESIS	21
4.9. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP)	23
4.9.1. CARACTERÍSTICAS	25
4.9.2. SISTEMAS CATALÍTICOS	25
4.9.2.1. OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES DE PRIMERA GENERACIÓN DE GRUBBS	26
4.9.2.2. OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES DE SEGUNDA GENERACIÓN DE GRUBBS	28
4.9.2.3. EJEMPLOS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y SOPORTADOS	30
4.9.2.4. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ROMP	32
4.10. GELES POLIMÉRICOS	34
4.10.1. CARACTERÍSTICAS	34
4.10.2. APLICACIONES	36
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	37
5.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS	37
5.2. EQUIPOS	37
5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
5.3.1. SÍNTESIS DEL MONÓMERO ANHÍDRIDO-2-NORBONRNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA).	38

5.3.2. SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO AL AZAR [ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO-CICLOOCTENO](NDA-CO).	38
5.3.3. SÍNTESIS DEL GEL POLIMÉRICO A BASE DE NDA-CO.	39
5.3.4. PRUEBAS DE HINCHAMIENTO DEL GEL POLIMÉRICO SILILADO.	39
5.3.5. OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR DE GRUBBS DE SEGUNDA GENERACIÓN SOPORTADO EN UN GEL POLIMÉRICO SILILADO.	39
5.3.6. REACCIÓN DE DEPOLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS DEL HULE NATURAL DE OAXACA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA.	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO NDA	41
6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO NDA-CO	44
6.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES POLIMÉRICOS SILILADOS (SERIE APTES)	48
6.4. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS	58
6.5. EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO EN UNA REACCIÓN DE DEPOLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS	59
7. CONCLUSIONES	65
8. BIBLIOGRAFÍA	67
9. ANEXO	74

RESUMEN

Debido a que los catalizadores heterogéneos son de suma importancia para los procesos industriales, en el presente trabajo se sintetizaron diversos geles poliméricos sililados para la obtención de un catalizador heterogéneo de metátesis, evaluando su actividad en la reacción de depolimerización vía metátesis del hule natural de Oaxaca (HNO). Debido a que esta reacción representa un reto entre los diferentes tipos de reacciones de metátesis.

Para la obtención de los geles poliméricos, primero se realizó la síntesis vía Diels-Alder del monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA), obteniendo un sólido totalmente blanco cristalino con un rendimiento del 83 %; y se caracterizó mediante las técnicas: espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono [RMN ^1H (^{13}C)]. Posteriormente, se realizó la síntesis del copolímero al azar (anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico-cicloocteno) vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), empleando el catalizador de Grubbs de segunda generación [(1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh], Cy = ciclohexil, Ph = fenil (**3**). El copolímero se obtuvo con un rendimiento del 98 %; fue un sólido fibroso de color café y se caracterizó mediante las técnicas FT-IR y RMN ^1H (^{13}C). Una vez obtenido el copolímero, se sintetizó diversos geles poliméricos empleando 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) como agente entrecruzante, con relaciones de porcentaje en masa de (grupos anhídrido)/(agente entrecruzante) de 5, 15 y 100 %; respectivamente. Los geles poliméricos obtenidos fueron sólidos altamente elásticos, no fibrosos, de color ámbar, con un rendimiento mayor al 90 %; y se caracterizaron mediante las técnicas: de FT-IR, porcentaje de hinchamiento, densidad de entrecruzamiento y microscopía electrónica de barrido, SEM.

Empleando el gel polimérico 5 % APTES y el catalizador (**3**), se mezclaron y se obtuvo un catalizador de segunda generación de Grubbs heterogéneo. El nuevo catalizador heterogéneo de metátesis fue empleado exitosamente en la reacción de depolimerización vía metátesis del HNO, empleando 1-octeno como ATC (agente de transferencia de cadena); se observó la formación de oligómeros líquidos, logrando una disminución del peso molecular promedio en número de 137,941 g/mol a 297 g/mol y un rendimiento de 99 %; comprobando, de esta manera, su alta efectividad y permitiendo un control eficiente de la reacción.

ABREVIATURAS

ADMET	Metátesis de dienos acíclicos (<i>acyclic diene metathesis polymerization</i>)
AM	Anhídrido maleico
ATC	Agente de transferencia de cadena
APTES	(3-Aminopropil) trietoxisilano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CM	Metátesis cruzada (<i>cross-metathesis</i>)
CO	Cicloocteno
DCE	1,2-dicloroetano
GC/MS	Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (<i>Gas chromatography/mass spectrometry</i>)
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HEM	Hule estándar mexicano
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (<i>high performance liquid chromatography</i>)
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
NDA	Monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico
RCM	Metátesis de cierre de anillo (<i>ring closing metathesis</i>)
¹ H (¹³ C)-RMN	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear protónica (carbono)
ROM	Metátesis por apertura de anillo (<i>ring opening metathesis</i>)

ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (<i>ring opening metathesis polymerization</i>)
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido/Espectroscopía de energía dispersa
TOF	Frecuencia de rotación (<i>turnover frequency</i>)
TON	Número de rotación (<i>turnover number</i>)

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. OBTENCIÓN DE BUTENO Y ETENO, COMO EJEMPLO DE REACCIÓN DE METÁTESIS DE OLEFINAS.	19
ESQUEMA 2. MECANISMO PROPUESTO POR CHAUVIN PARA LA METÁTESIS DE OLEFINAS.	20
ESQUEMA 3. TIPOS DE REACCIONES DE METÁTESIS DE ALQUENOS.	21
ESQUEMA 4. REACCIÓN DE METÁTESIS DE CIERRE DE ANILLO (RCM).	22
ESQUEMA 5. REACCIÓN DE METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROM).	22
ESQUEMA 6. REACCIÓN DE METÁTESIS CRUZADA (CM).	22
ESQUEMA 7. POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP).	23
ESQUEMA 8. REACCIÓN DE METÁTESIS DE DIENOS ACÍCLICOS (ADMET).	23
ESQUEMA 9. REACCIONES DE DEPOLIMERIZACIÓN INTRAMOLECULAR E INTERMOLECULAR.	23
ESQUEMA 10. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP).	24
ESQUEMA 11. MECANISMO GENERAL DE UNA REACCIÓN TIPO ROMP.	24
ESQUEMA 12. SÍNTESIS DE COMPLEJOS CARBENOS ALQUIL-VINILIDENOS BIEN DEFINIDOS.	27
ESQUEMA 13. OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR DE GRUBBS DE PRIMERA GENERACIÓN.	28
ESQUEMA 14. OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR (1C) EMPLEANDO 3-CLORO-3-METIL-1-BUTINO COMO FUENTE DE CARBENOS.	28
ESQUEMA 15. OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR DE SEGUNDA GENERACIÓN DE GRUBBS.	29
ESQUEMA 16. REACCIÓN RETRO DIELS-ALDER DEL DICICLOPENTADIENO.	41
ESQUEMA 17. REACCIÓN DE DIELS-ALDER ENTRE EL ANHÍDRIDO MALEICO Y EL CICLOPENTADIENO.	41
ESQUEMA 18. RUTA DE SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO NDA-CO VÍA ROMP.	45
ESQUEMA 19. SÍNTESIS DE LOS GELES POLIMÉRICOS A BASE DE NDA-CO (SERIE APTES).	49
ESQUEMA 20. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS (4).	58
ESQUEMA 21. ESTRUCTURA DEL CIS-1,4-POLIISOPRENO, PRESENTE EN UN 99.9 % EN EL HULE NATURAL OAXACA.	61
ESQUEMA 22. REACCIÓN DE DEPOLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS INTERMOLECULAR DEL HULE NATURAL DE OAXACA EN PRESENCIA DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS (4).	61
ESQUEMA 23. REACCIÓN DE SELF-METÁTESIS DEL 1-OCTENEO.	63

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL PERFIL DE REACCIÓN SIN Y CON CATALIZADOR.	5
FIGURA 2. CICLO CATALÍTICO.	6
FIGURA 3. OBTENCIÓN DE LA SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO EN UNA REACCIÓN.	7
FIGURA 4. CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE ACUERDO CON EL ESTADO DE AGREGACIÓN EN EL QUE ACTÚAN.	8
FIGURA 5. REPRESENTACIÓN DE UN CATALIZADOR SOPORTADO.	15
FIGURA 6. REACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE METÁTESIS DE OLEFINAS DE METALES DE TRANSICIÓN TEMPRANA Y TARDÍA CON VARIOS GRUPOS FUNCIONALES.	26
FIGURA 7. CATALIZADOR DE SEGUNDA GENERACIÓN DE GRUBBS-HOVEYDA SOPORTADO SOBRE SÍLICE.	30
FIGURA 8. CATALIZADOR DE RUTENIO INMOVILIZADO EN POLI(ETILENGLICOL) (PEG).	31
FIGURA 9. CATALIZADOR DE RUTENIO SOPORTADO EN UN POLÍMERO BASADO EN DIVINILBENCENO QUE CONTIENEN ETILBENCENO (POLYHIPE).	31
FIGURA 10. CATALIZADOR DE GRUBBS-HOVEYDA SOPORTADO EN UNA RESINA DE POLI(ETILENGLICOL DIMETILACRILAMIDA) (PEGA).	32
FIGURA 11. ESTRUCTURA DEL POLIDICICLOPENTADIENO.	32
FIGURA 12. ESTRUCTURA DEL POLINORBORNENO (NORSOREX).	33
FIGURA 13. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS ZEONEX Y ZEONOR.	33
FIGURA 14. ESTRUCTURA DEL POLIOCTENÁMERO.	33
FIGURA 15. ESTRUCTURAS DE LOS TIPOS DE GELES POLIMÉRICOS: GEL QUÍMICO (A) Y GEL FÍSICO (B) .	34
FIGURA 16. ESPECTRO FT-IR DEL ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA).	42
FIGURA 17. ESPECTRO ¹ H-RMN (400 MHZ, CLOROFORMO-D, ME ₄ SI) DEL ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA).	43
FIGURA 18. ESPECTRO ¹³ C-RMN (100 HZ, CLOROFORMO-D, ME ₄ SI) DEL ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA).	44
FIGURA 19. ESPECTRO FT-IR DEL COPOLÍMERO NDA-CO.	46
FIGURA 20. ESPECTRO ¹ H-RMN (400 MHZ, CLOROFORMO-D, ME ₄ SI) DEL COPOLÍMERO NDA-CO.	47
FIGURA 21. ESPECTRO ¹³ C-RMN (100 MHZ, CLOROFORMO-D, ME ₄ SI) DEL COPOLÍMERO NDA-CO.	48

FIGURA 22. COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS FT-IR DEL COPOLÍMERO NDA-CO Y LA SERIE APTES.	51
FIGURA 23. IMÁGENES SEM A X100, X500 Y X1000 AUMENTOS PARA EL COPOLÍMERO NDA-CO, Y LOS GELES POLIMÉRICOS 5/APTES Y 100/APTES.	52
FIGURA 24. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DEL COPOLÍMERO NDA-CO Y LA SERIE APTES.	55
FIGURA 25. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS ESTRUCTURAS DEL COPOLÍMERO NDA-CO (A) Y LA SERIE 5/APTES (B) Y 100/APTES (C).	56
FIGURA 26. ESPECTRO DE ^1H -RMN (400 MHZ, CLOROFORMO-D, ME_4SI) DEL HULE NATURAL DE OAXACA (HNO).	60
FIGURA 27. ESPECTRO DE ^1H -RMN (90 MHZ, CLOROFORMO-D) DE LOS PRODUCTOS DE DEPOLIMERIZACIÓN DEL HULE NATURAL DE OAXACA; (*) SEÑAL DE LOS OLIGÓMEROS DE DEGRADACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS (4).	62

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS.	9
TABLA 2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	12
TABLA 3. TIPOS DE SOPORTES USADOS EN LA INDUSTRIA.	17
TABLA 4. PORCENTAJE DE SILICIO OBTENIDO MEDIANTE MICROANÁLISIS EDS-SEM PARA EL COPOLÍMERO NDA-CO Y LA SERIE APTES.	53
TABLA 5. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DEL COPOLÍMERO NDA-CO Y EL GEL POLIMÉRICO 5/APTES.	53
TABLA 6. PORCENTAJE DE HINCHAMIENTO DE LOS GELES POLIMÉRICOS 15/APTES Y 100/APTES.	54
TABLA 7. VALORES DE DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO N , MASA MOLAR DE CADENAS ENTRE LOS PUNTOS DE ENTRECruzAMIENTO M_c Y EL NÚMERO DE SEGMENTOS ENTRE PUNTOS DE ENTRECruzAMIENTO PARA LA SERIE APTES.	57
TABLA 8. CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS (4).	59

1. ANTECEDENTES

Debido a la importancia en muchos procesos químicos, la catálisis heterogénea es uno de los elementos clave de nuestra sociedad, con un impacto directo en la economía global, el cual se estima actualmente en más de 10 billones de dólares por año.¹

Aproximadamente, nueve de cada diez procesos químicos utilizan catalizadores heterogéneos. El uso de estos catalizadores se dirige principalmente a aplicaciones ambientales, y a las industrias química y de refinación (*p. ej.*, el craqueo catalítico fluido (FCC) de las fracciones de petróleo pesado). Entre las ventajas que conlleva el empleo de catalizadores heterogéneos se encuentran, el aumento de la velocidad de reacción, el ahorro de materias primas, la disminución del consumo de energía, la reducción de la contaminación ambiental y la regenerabilidad del catalizador. Asimismo, la catálisis heterogénea juega un papel central en el avance de la química, las tecnologías químicas y el desarrollo de la "química verde", con el objetivo de lograr procesos ecológicos y sostenibles.

Debido a la demanda continua de catalizadores heterogéneos, y a la competencia con sus homólogos homogéneos, la catálisis heterogénea ha logrado un avance importante, con catalizadores con mejores propiedades de selectividad, actividad, estabilidad térmica y mecánica, resistencia al envenenamiento, recuperación del catalizador y, por último, pero no menos importante, con viabilidad comercial y ecológica.

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización de diversos geles poliméricos sililados vía ROMP, con aplicación en catálisis heterogénea; siendo la principal aportación, la recuperación de los catalizadores Ru-alquilideno empleando geles poliméricos sililados, conservando características como selectividad, actividad, estabilidad térmica y mecánica; para poder ser aprovechados en el avance y desarrollo de las reacciones de metátesis.

2. HIPÓTESIS

El alto costo de los catalizadores de Ru-alquilideno ha obligado a realizar una investigación que tenga como finalidad, la recuperación y reutilización del catalizador de Grubbs de segunda generación; para ello, se pensó en la inmovilización de tal catalizador empleando un gel polimérico, por lo cual en este presente trabajo se consideró lo siguiente:

Será posible obtener un catalizador heterogéneo de metátesis, activo, de fácil recuperación y reutilización, a base de geles poliméricos sililados del copolímero (anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico-cicloocteno); capaz de hincharse y retener a los diversos disolventes orgánicos comúnmente usados en metátesis, permitiendo la difusión de los reactivos y reacción del catalizador al interior de la red.

3. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Sinterizar vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) diversos geles poliméricos empleando los monómeros anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico y cicloocteno, y como agente entrecruzante 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES); para su aplicación potencial en catálisis heterogénea.

3.2. PARTICULARES

1. Sinterizar vía Diels-Alder el monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico y caracterizarlo por las técnicas de FT-IR y ^1H (^{13}C)-RMN.
2. Sintetizar vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) un copolímero al azar con base en los monómeros anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico y cicloocteno, empleando catalizador de Grubbs de segunda generación; así como realizar su caracterización por las técnicas: FT-IR y ^1H (^{13}C)-RMN.
3. Obtener geles poliméricos sililados a partir del copolímero al azar anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico-cicloocteno, empleando 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) como agente entrecruzante, con relaciones de porcentaje en masa de (grupos anhídrido) / (agente entrecruzante) de: 5, 15 y 100 %.
4. Caracterizar los geles poliméricos sililados por las técnicas de FT-IR, porcentaje de hinchamiento, microscopía electrónica de barrido SEM y densidad de entrecruzamiento.
5. Obtener el catalizador heterogéneo de metátesis empleando el complejo alquilideno de rutenio [$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$] conocido como catalizador de Grubbs de segunda generación empleando como soporte el gel polimérico sililado con 5 % de APTES.
6. Evaluar la aplicación potencial del catalizador heterogéneo de metátesis, mediante la reacción de depolimerización vía metátesis del hule natural de Oaxaca.

4. ANTECEDENTES

4.1. CATÁLISIS

La catálisis se ha convertido en una herramienta fundamental que permite el desarrollo moderno, logrando que los procesos sean más eficientes, accesibles, que se realicen en un menor tiempo, y en la medida de lo posible que sean ecológicos y sostenibles. La catálisis es el proceso mediante el cual se modifica la velocidad de una reacción, empleando para ello, una sustancia llamada catalizador.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso.²

4.1.1. HISTORIA DE LA CATÁLISIS

La humanidad ha usado catalizadores desde hace más de 200 años, siendo los primeros utilizados en la elaboración de vino, queso y pan. Sin embargo, no fue sino hasta 1835 que Jöns Jakob Berzelius, con base en las observaciones de químicos anteriores, sugirió que pequeñas cantidades de una sustancia ajena podía afectar considerablemente el curso de las reacciones químicas.³ Berzelius propuso el término “catálisis”, el cual, proviene de las palabras griegas “kata” que significa abajo y “lyein” que significa aflojar.⁴ En 1894, Ostwald expandió este concepto, diciendo que los catalizadores eran sustancias que aceleran las reacciones químicas sin consumirse. En los más de 150 años transcurridos desde los trabajos de Berzelius, los catalizadores han llegado a desempeñar un papel económico importante en el mercado mundial a través de aplicaciones importantes como la refinación de petróleo y la producción de sustancias químicas.³

4.2. CONCEPTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS

Los catalizadores aumentan las velocidades de los procesos proporcionando nuevos caminos (mecanismos) de reacción, con energías libres de Gibbs de activación más bajas (ΔG^\ddagger) que la reacción no catalizada.⁵ La energía libre de Gibbs provee información sobre si una reacción es espontánea o si se encuentra en equilibrio. Para que un proceso sea espontáneo debe de ir acompañado de una disminución de la energía libre ($\Delta G < 0$). Y para que un proceso esté en equilibrio, a presión y

temperatura constante, la energía libre debe ser igual a cero ($\Delta G = 0$).⁶En la Figura 1 se ilustra este hecho para una reacción que sigue una ruta en una sola etapa cuando no está catalizada, pero una ruta en dos etapas cuando se añade un catalizador. Cada etapa de la ruta catalizada tiene una energía de Gibbs de activación característica, ΔG^\ddagger .⁷ Por otro lado, la energía de activación (E_A) se refiere a la energía necesaria a suministrar a las moléculas del reactivo para que se lleve a cabo la reacción.⁸

La etapa que importa en relación con la velocidad de reacción es la que tiene la barrera energética más elevada. Para el camino catalizado, la primera etapa es la determinante de la velocidad, es el paso más lento de la reacción.^{7,9}

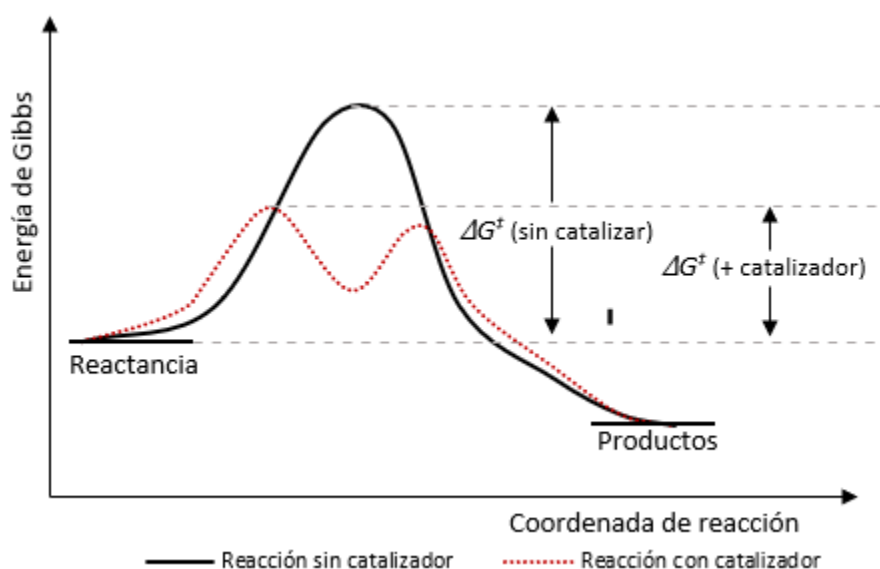


Figura 1. Representación esquemática del perfil de reacción sin y con catalizador.

La ruta de reacción catalizada se representa normalmente por un ciclo catalítico, el cual consiste en una serie de reacciones en las que se consumen los reactivos, se forman los productos, y se regenera la especie catalítica de manera que pueda participar en el ciclo de reacciones más de una vez.^{5,7} En términos simples, el ciclo catalítico puede describirse como se muestra en la Figura 2, donde se observa que los reactivos forman un complejo con el catalizador, posteriormente, los productos se liberan y se regenera el estado inicial.

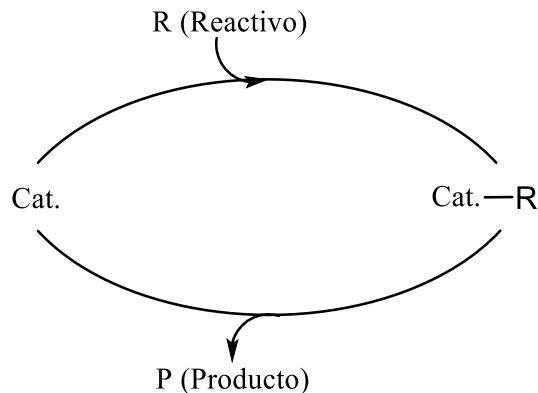


Figura 2. Ciclo catalítico.

4.3. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

Como es sabido, dentro de la catálisis, es muy importante el aumento de la velocidad de una reacción química. Sin embargo, éste no es el criterio más relevante para evaluar la eficiencia de un catalizador en un proceso químico. Para ello, se han desarrollado tres parámetros: actividad, selectividad y estabilidad.^{2,5}

La actividad es una medida de la velocidad con que se desarrollan una o más reacciones en presencia del catalizador. La actividad se puede definir en términos de cinética o desde un punto de vista más orientado a la práctica. En un término cinético, es apropiado medir la actividad en términos de las velocidades de reacción, en los intervalos de temperatura y concentración que estarán presentes en un proceso químico dado.

La velocidad de reacción (r) se calcula como la cantidad de sustancia del reactivo A con respecto al tiempo, en relación con el volumen de reacción o la masa de catalizador (Ecuación 1):¹⁰

$$r = \frac{\text{Cantidad convertida de un reactivo A}}{\text{volumen o masa de catalizador} \cdot \text{tiempo}} \quad (\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1} \text{ ó } \text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}) \dots \dots \dots (1)$$

La selectividad (S) mide el grado en que se lleva a cabo una reacción deseada respecto a todos los productos posibles.¹¹ Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes y naturaleza del catalizador. La selectividad es el cociente de los moles obtenidos del producto

deseado entre los moles de los productos secundarios obtenidos durante la reacción (ver Figura 3).¹²

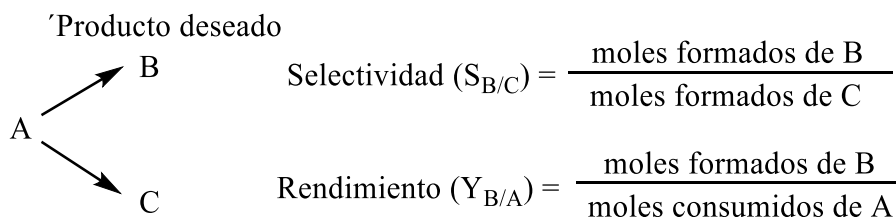


Figura 3. Obtención de la selectividad y rendimiento en una reacción.

Como se observa en la Figura 3 se tiene un conjunto de dos reacciones, donde el reactivo A producirá dos posibles productos, B (producto deseado) y C (producto secundario); por lo tanto, la selectividad de B se obtiene de los moles de B divididos entre los moles de C que se formaron.

De manera similar se puede obtener el rendimiento (Y), el cual se refiere a la cantidad en moles de producto deseado (B) que se forma, entre la cantidad de moles del reactivo (A) que se consume en la operación global de un reactor o proceso químico.²

Una ventaja importante de usar catalizadores para cualquier reacción es que las condiciones de operación más suaves (menor temperatura y presión), dan una mejor selectividad. Los catalizadores de baja selectividad no son económicamente viables, no solo porque suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y mayor costo de operación, sino también porque las reacciones secundarias son a menudo más exotérmicas y complican el diseño del proceso químico desde un punto de vista ingenieril.¹³

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades. En general, se espera una alta actividad y selectividad, para que el catalizador sea reutilizable durante un número grande de ciclos y sea viable su aplicación industrial. Sin embargo, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad también puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador.²

4.4. CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se han utilizado con éxito en la industria química durante más de 100 años. Los numerosos catalizadores conocidos hoy en día se pueden clasificar de varias formas. Una posibilidad es clasificarlos en función del estado de agregación en el que actúan, como se observa en la Figura 4. Acorde con tal propiedad, los catalizadores se pueden dividir en dos grupos: catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos, siendo un subgrupo especial, los catalizadores de tipo biológicos, ya que desde distintos puntos de vista pueden considerarse tanto homogéneos como heterogeneos.¹⁴

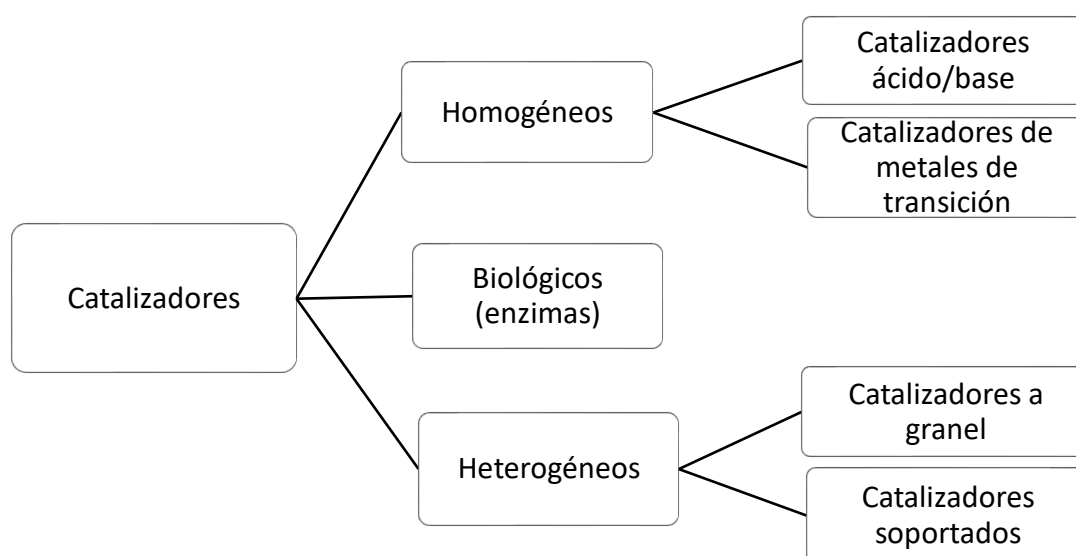


Figura 4. Clasificación de los catalizadores de acuerdo con el estado de agregación en el que actúan.

4.4.1. CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

Los catalizadores homogéneos son compuestos químicos bien definidos que están molecularmente dispersos en el medio, por lo que se encuentran en la misma fase que la mezcla de reacción.¹⁵ Generalmente, estos catalizadores se emplean en procesos en fase líquida o gaseosa, y pueden clasificarse en catalizadores ácido/base y catalizadores de metales de transición (como se ilustra en la Figura 4).¹⁶ Los catalizadores homogéneos ácido/base son aquellos donde la activación del sustrato ocurre por medio de protonación o desprotonación, respectivamente.¹⁷ Este tipo de catalizadores generalmente dependen del carácter del centro activo (ya sea un compuesto ácido o

básico) que va actuar como donador o aceptor de protones. Los catalizadores homogéneos a base de metales de transición son complejos que consisten en un metal central rodeado por ligantes orgánicos e inorgánicos,¹⁴ tanto el metal como la gran variedad de ligantes determinan las propiedades de los catalizadores y su aplicación.¹⁸

4.4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

La gran ventaja de los catalizadores homogéneos es que a menudo se obtienen incrementos notables de velocidad de reacción, en condiciones suaves, con la sola adición de pequeñas cantidades del material catalítico. A diferencia de la catálisis heterogénea, en ésta no suele haber problemas de transferencia de masa, debido a que el catalizador está repartido por toda la fase reactiva. Los catalizadores homogéneos poseen un alto grado de dispersión debido a que, en teoría, cada átomo individual es accesible para participar en la reacción, por lo que exhiben una alta actividad catalítica por unidad de masa. De esta forma, la alta movilidad de sus moléculas en la mezcla de reacción produce más colisiones con las moléculas del sustrato, los reactivos pueden unirse al centro catalíticamente activo desde cualquier dirección, y la reacción con un centro activo no bloquea a los centros vecinos. Particularmente, una de las características más destacadas de los catalizadores homogéneos de metales de transición es la alta selectividad que se puede lograr. Dentro de las desventajas, se encuentra la sensibilidad térmica. Los catalizadores a base de complejos organometálicos en fase líquida tienen aplicación industrial limitada, a temperaturas por debajo de 200 °C. Asimismo, comparados con un catalizador heterogéneo, los catalizadores homogéneos suelen tener una vida media menor, y son difíciles de separar del medio reactivo, con lo cual su recuperación y reciclaje posterior implica un costo adicional al proceso industrial a realizar. En la Tabla 1 se resumen las principales características de los catalizadores homogéneos.^{10,19}

Tabla 1. Características de los catalizadores homogéneos.

Catalizadores homogéneos			
Efectividad		Propiedades del catalizador	
Centros activos	Todos los átomos de metal	Estructura/Estequiometría	Definida

Concentración en la reacción	Baja	Estabilidad térmica	Baja
Selectividad	Alta	Separación del catalizador	Generalmente laboriosa
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reciclado del catalizador	Posible, pero costosa
Condiciones de reacción	Media (50-200 °C)	Costo de las pérdidas del catalizador	Alto
Aplicabilidad	Limitada		
Pérdida de actividad	Alta		

4.4.3. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS EN PROCESOS INDUSTRIALES

En las últimas décadas, la catálisis homogénea ha experimentado un importante crecimiento. Se han desarrollado muchos procesos nuevos con catalizadores de metales de transición y se han puesto a disposición muchos productos nuevos. Aunque la catálisis heterogénea sigue teniendo una importancia económica mucho mayor en los procesos industriales, la catálisis homogénea es cada vez más importante. El uso de catálisis homogénea a través de complejos de metales de transición se estima, actualmente, entre un 10 y 15 % del total de los procesos industriales.¹⁶ Algunos ejemplos de la aplicación de los catalizadores homogéneos, en procesos industriales,²⁰ utilizados en la actualidad, son:

- La producción de ácido acético por carbonilación de metanol utilizando catalizadores solubles de rodio [$\text{RhI}_2(\text{CO})_2$]. Proceso comercializado por Monsanto.
- La producción de α -olefinas obtenidas principalmente por la oligomerización de etileno en presencia de un catalizador de níquel con ligantes de fosfina [$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOK}$]. Proceso *SHOP*.
- Producción del polímero *Norsorex*[®] vía ROMP utilizando como monómero norborneno, y sales de RuCl_3 como catalizador.
- Producción de adiponitrilo de butadieno y HCN por hidrocianación del butadieno catalizada por complejos a base de níquel del tipo $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR}_3)]_4$. Proceso DuPont.

4.5. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Por mucho, en la industria química los sistemas catalíticos más importantes y más ampliamente usados, son los catalizadores heterogéneos. La catálisis heterogénea implica sistemas en los que el catalizador y los reactivos se encuentran en fases físicas separadas. Los catalizadores heterogéneos típicos son sólidos inorgánicos tales como: metales, óxidos, sulfuros y sales metálicas; pero también pueden ser materiales orgánicos tales como hidroperóxidos orgánicos, intercambiadores de iones y enzimas.²¹ Como se puede observar en la Figura 4, dependiendo de su estructura y método de producción, estos se pueden dividir en catalizadores heterogéneos a granel, y catalizadores soportados. Los catalizadores a granel se producen principalmente a partir de componentes activos baratos, y dado que el método preferido de producción es la precipitación, también se conocen como catalizadores precipitados.¹⁴ Por otra parte, los catalizadores soportados consisten en diminutas partículas de un material activo disperso en un material menos activo llamado soporte.

4.5.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La principal ventaja de utilizar un catalizador heterogéneo es que, al ser un material sólido, es fácil de separar de los reactivos y productos, gaseosos y/o líquidos.¹⁴ Los procesos de separación de los compuestos que son gaseosos, líquidos o sólidos pueden implicar operaciones como la destilación, extracción y filtración, entre otros.²²

Como ya se mencionó, mientras que, para la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, para la catálisis heterogénea los límites de fase siempre están presentes entre el catalizador y los reactivos; por esta circunstancia, los catalizadores heterogéneos tienen menor grado de dispersión que un catalizador homogéneo, ya que sólo los átomos de la superficie son activos y, por ende, tienen menor actividad por unidad de masa de centro activo.

Dicho lo anterior, se debe considerar que los materiales de partida (reactivos) deben ser transportados a la superficie del catalizador, donde procesos de difusión, adsorción y desorción se llevarán a cabo; y tendrán un efecto importante sobre la eficiencia y velocidad de la reacción catalizada. Si se considera el caso más sencillo donde un reactivo en fase gaseosa reacciona con un catalizador poroso sólido, los siguientes pasos de reacción tendrán lugar:

- 1) Difusión de los reactivos a través de la capa superficial del catalizador.
- 2) Difusión de los reactivos en los diversos poros del catalizador.

- 3) Adsorción de los reactivos en la superficie porosa interna del catalizador.
- 4) Reacción química sobre la superficie catalítica.
- 5) Desorción de los productos de la superficie porosa del catalizador.
- 6) Difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie externa.
- 7) Difusión de los productos hacia la fase gaseosa.

En comparación con las reacciones catalizadas homogéneamente, las reacciones catalizadas heterogéneamente generalmente se controlan por el transporte de materia y por la cinética de la reacción. Debido a esto, y a que la reacción transcurre en la superficie del catalizador, la cantidad de superficie por unidad de masa (área específica) es muy importante, así como su estado físico, siendo muy susceptible al envenenamiento por adsorción de otras especies en el medio reactivo. En la Tabla 2 se resume las principales características de los catalizadores heterogéneos.^{10,19}

Tabla 2. Características de los catalizadores heterogéneos.

Catalizadores heterogéneos			
Efectividad		Propiedades del catalizador	
Centros activos	Sólo los átomos superficiales	Estructura/Estequiometría	Indefinida
Concentración	Alta	Estabilidad térmica	Alta
Selectividad	Media-alta	Separación del catalizador	Lecho fijo: no necesaria Suspensión: filtración
Problemas de difusión	Presente (reacción controlada por transferencia de masa)	Reciclado del catalizador	Innecesario (lecho fijo) o fácil (suspensión)
Condiciones de reacción	Severas (a menudo > 250 °C)	Costo de las pérdidas del catalizador	Bajo

Aplicabilidad	Amplia (numerosos procesos)		
Perdida de actividad	Envenenamiento		

4.5.2. CONCEPTOS TOF Y TON

Generalmente, en la industria química la actividad catalítica es medida en términos de la frecuencia de rotación (TOF) y el número de rotación (TON).

La frecuencia de rotación (TOF) es una medida de la eficiencia instantánea de un catalizador.²³ Ésta, cuantifica la actividad de un centro catalítico para una reacción específica, bajo condiciones de reacción definidas por los mol de producto que se puede obtener entre los mol de catalizador por unidad de tiempo (Ecuación 2).¹⁰

$$TOF = \frac{\text{Mol de producto}}{\text{Mol de catalizador} \times \text{tiempo}} \quad \text{Unidades} = [\text{tiempo}^{-1}] \dots \dots \dots (2)$$

El valor TOF es un parámetro importante para describir la velocidad de una reacción para un catalizador, y para la comparación de su actividad con catalizadores similares.²⁴ Para las aplicaciones industriales más relevantes, el TOF aceptado se encuentra en el intervalo de 10^{-2} a 10^2 s^{-1} .¹⁰

Otra medida de la actividad del catalizador es el **número de rotación (TON)**, el cual hace referencia al uso máximo que se le puede dar a un catalizador, en una reacción específica, bajo condiciones definidas por el número de reacciones moleculares o ciclos de reacción que ocurren en el centro reactivo, hasta la disminución de la actividad. A este respecto, el TON representa el rendimiento máximo de productos que se puede obtener de un centro catalítico (Ecuación 3).²³ Para aplicaciones industriales, el TON aceptado se encuentra típicamente en el intervalo de 10^6 a 10^7 .¹⁰

$$TON = \frac{\text{Mol de producto}}{\text{Mol de catalizador}} \quad [\text{adimensional}] \dots \dots \dots (3)$$

4.5.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

La producción de catalizadores heterogéneos consta de numerosos pasos físicos y químicos. Las condiciones en cada paso tienen una influencia decisiva en las propiedades del catalizador (ejemplo; como cristalinidad, tamaño de partícula, porosidad y composición). Actualmente existen una gran variedad de métodos para la preparación de los catalizadores, a continuación, solo se mencionan los más importantes:

Precipitación: Se mezclan uno o más componentes en forma de soluciones acuosas y luego se coprecipitan (es decir, cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente)²⁵ como hidróxidos o carbonatos. Se obtiene un precipitado amorfo o cristalino o un gel, que se lava a fondo hasta que esté libre de sal. A esto le siguen otros pasos: secado, modelado, calcinación y activación.²⁶

Impregnación: Este método se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación en donde el soporte se pone en contacto con una solución de la sal metálica, por un cierto periodo de tiempo. Posteriormente, la etapa de secado del soporte, donde es removido el solvente que permanece en el interior de los poros y una tercera etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento dependiendo del tipo de catalizador que se va a producir.

Existen dos tipos de impregnación dependiendo de la cantidad de solución usada. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia interior de los poros solamente por medio de difusión.²

4.5.4. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN PROCESOS INDUSTRIALES

La catálisis heterogénea ha ido ganando importancia hasta convertirse, en las últimas décadas, en una parte muy importante de la industria química.² Por ello, se presentan algunos ejemplos de procesos industriales de gran importancia a nivel mundial, donde se utilizan catalizadores heterogéneos:

- Producción de α -olefinas lineales mediante el proceso SHOP, catalizado por MoO_3 .²⁰

- Craqueo de queroseno y residuos de destilación atmosférica de petróleo crudo para producir gasolina, catalizado por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (zeolitas).
- Oligomerización de olefinas para producir gasolina, catalizado por H_3PO_4 /carbón activado.
- Purificación de gases de combustión (SCR): eliminación de NO_x con NH_3 , catalizada por Ti, W, V y óxidos mixtos como catalizadores a granel, en forma de panel.²⁷

4.5.5. CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores soportados son catalizadores heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades del material catalíticamente activo, principalmente compuestos a base de metales, se depositan en la superficie de otro material; normalmente un soporte sólido inerte y poroso (ver Figura 5).

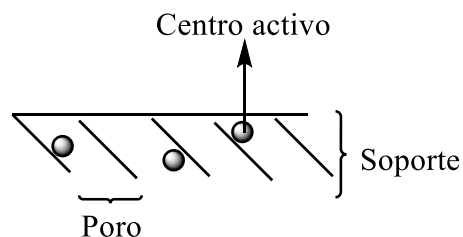


Figura 5. Representación de un catalizador soportado.

Los soportes comúnmente usados son óxidos de aluminio, gel de sílice, óxido de magnesio, de titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbón activado.²⁸

4.5.5.1. BREVE HISTORIA DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

Una búsqueda sobre catalizadores soportados reveló algunos ejemplos tempranos (1923) de catalizadores de níquel y paladio soportados en diversas sustancias minerales como barita (BaSO_4) y diatomita (SiO_2). Estos son los primeros ejemplos de catalizadores soportados en los que el metal se une químicamente al soporte. Más tarde, con el desarrollo de catalizadores a base de metales de transición, se exploraron metodologías para inmovilizar diversos catalizadores sobre soportes con el fin de obtener complejos de metales de transición soportados. Las primeras publicaciones y patentes implicaban la inmovilización de complejos catiónicos de platino sobre poliestireno sulfonado (resina Merrifield) mediante interacciones iónicas. A finales de los años sesenta, se reportó el uso de soportes insolubles estructurados en forma de zeolitas, como estrategia para

inmovilizar catalizadores. En esta misma década aparecieron en la literatura los primeros ligantes quirales soportados, siendo los catalizadores inmovilizados mediante procedimientos tipo sol-gel los últimos en desarrollarse.²⁹

4.5.5.2. CARACTERÍSTICAS

La elección del soporte para una determinada fase activa, en un catalizador, es muy importante debido a que el soporte puede influir en la velocidad de reacción, ya que las reacciones pueden ser muy dependientes de la velocidad de difusión de reactivos y productos con la fase activa; como se discutió con anterioridad. En definitiva, la naturaleza del sistema de reacción condiciona el tipo de soporte, al igual que condiciona el resto del catalizador.

Por otro lado, para asegurar altas dispersiones del compuesto metálico se debe considerar que el soporte debe ser estable en las condiciones del proceso y no debe interactuar con el disolvente y los materiales de partida, asimismo, se debe tener en cuenta las interacciones metal-soporte a través de efectos físicos y químicos los cuales influyen notablemente en la dispersión y, sobre todo que influyen en la actividad final del catalizador. También se presentan los efectos electrónicos que puede producir una transferencia electrónica que dé lugar a la formación de enlaces químicos.

Este tipo de interacciones pueden perjudicar a la capacidad de absorción y a la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas.

En resumen, se puede decir que, las principales funciones de un soporte catalítico son:

- La fijación de los componentes activos.
- La formación de partículas muy dispersas del componente activo en comparación con la ausencia de un soporte.
- Estabilización del componente activo.
- Ampliación de la superficie activa específica.

Especialmente, el aumento del área superficial del componente activo mediante un soporte ha sido ampliamente estudiado, ya que la actividad catalítica aumenta considerablemente en comparación con los catalizadores heterogéneos no soportados. Cabe resaltar que este aumento en la actividad

catalítica no es proporcional a la cantidad de soporte presente, y en la mayoría de los casos este aumento conlleva una disminución en la selectividad catalítica.²⁸

4.5.5.3. TIPOS DE SOPORTE

Dentro de los soportes de catalizadores heterogéneos más comunes, se encuentran diversos óxidos inorgánicos como: la alúmina y la sílice, en diversas fases cristalinas; y recientemente, se han desarrollado polímeros con características de porosidad adecuada, como el poliestireno (reticulado con reactivos disustituidos o funcionalizado con espaciadores de polietilenglicol), el cual ha sido comercializado bajo el nombre de TentaGel®.²⁹ A continuación, se presentan una serie de ejemplos de soportes orgánicos e inorgánicos, ampliamente usados a nivel industrial.²⁶

Tabla 3. Tipos de soportes usados en la industria.

Soportes inorgánicos	Soportes orgánicos
Sílice	Poliestireno, reticulado con 1–2 % de divinilbenceno
Carbón activado	Poliamidas
Zeolitas	Politetrafluoroetileno sustituido (Nafion®)
Alúmina	Copolímeros de poliestireno-polietilenglicol
Arcillas	Celulosa
Montmorillonita	Polivinilpirrolidona

Por otro lado, es importante comentar que, las propiedades físicas de las partículas del soporte juegan un papel importante en la producción de los sitios activos de los catalizadores, particularmente con soportes que tienen baja friabilidad (capacidad de no fragmentarse en partículas más pequeñas); así que es necesario clasificar el tamaño de poro que posee el soporte de la siguiente manera:

- Soportes microporosos con un diámetro inferior a 2 nm.
- Soportes mesoporosos con diámetros de 2 a 50 nm.

- Soportes macroporosos con diámetros superiores a 50 nm.

Ya que el número y distribución de los poros en los soportes determinan la transferencia de masa y calor, así como el comportamiento de fragmentación resultante de la partícula de catalizador. Generalmente, el tamaño de los poros y su homogeneidad de tamaño a lo largo del material, se controlan durante y después de la fabricación del soporte dependiendo de la composición de las partículas catalíticas a introducir.³⁰

4.5.5.4. APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS SOPORTADOS EN PROCESOS INDUSTRIALES

Los catalizadores soportados constituyen una parte muy importante de los catalizadores heterogéneos, y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado en la industria química.²⁸ Por ello, se mencionan algunos ejemplos de los procesos industriales de gran valor económico en donde son utilizados:

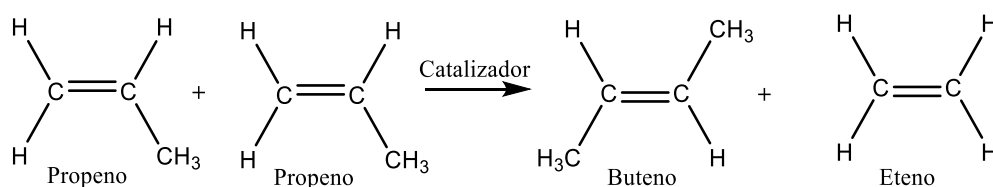
- Producción de polipropileno, con el uso de catalizadores tipo Ziegler-Natta (TiCl_4) y un cocatalizador de haluro de alquilo de aluminio, como fluoruro de dietil aluminio $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{F}_3$ soportados en MgCl_2 .³¹
- Isomerización de gasolina ligera (alcanos) y de *m*-xileno a *o/p*-xileno catalizada por $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.
- Reformado catalítico de nafta (gasolina de alto octanaje, aromáticos, GLP) catalizado por metales como Pt, Ir, Re, Ge o Sn soportados sobre Al_2O_3 .
- Hidrocrqueo de destilados al vacío para producir gasolina y otros combustibles catalizado por MoO_3 , CoO , y Ni ; soportados sobre Al_2O_3 o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (zeolitas).²⁷

4.6. CATALIZADORES BIOLÓGICOS (ENZIMAS)

La catálisis enzimática tiene lugar en los procesos bioquímicos por la acción de las enzimas (catalizadores biológicos o biocatalizadores). Por una parte, es homogénea en cuanto a la forma, ya que ocurre en disolución acuosa. Por otra parte, las enzimas son macromoléculas de naturaleza proteínica y por ello forman disoluciones coloidales; además, en su estructura molecular existen ciertos puntos en los que se cataliza la reacción (centros activos), de forma similar a lo que ocurre en los catalizadores heterogéneos.¹⁷

4.7. ASPECTOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS

La palabra metátesis es derivada del vocablo griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar). En química se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas, específicamente la expresión “metátesis de olefinas” fue usada por primera vez por Calderón (1967).^{32,33} La metátesis de olefinas es una herramienta muy poderosa y atractiva debido a su versatilidad y contribución a la química orgánica, química verde y química sostenible. Esto gracias al desarrollo de nuevos y más estables catalizadores, no sólo a base de metal-alquilidenos sino también de metal-vinilidenos.³⁴ La metátesis de olefinas involucra la ruptura y reformación de los dobles enlaces carbono-carbono para formar nuevas olefinas, en presencia de un catalizador metal-carbeno. Una de sus principales características es la conservación del número total de dobles enlaces en los productos. Las reacciones son generalmente reversibles, por ello es necesario desplazar el equilibrio en dirección hacia los productos mediante una perturbación, ya sea, por un cambio de presión, concentración o temperatura.^{32,33} En el Esquema 1 se muestra en la reacción entre dos moléculas de propeno para la obtención de buteno y eteno.



Esquema 1. Obtención de buteno y eteno, como ejemplo de reacción de metátesis de olefinas.

4.7.1. HISTORIA DE LA METÁTESIS

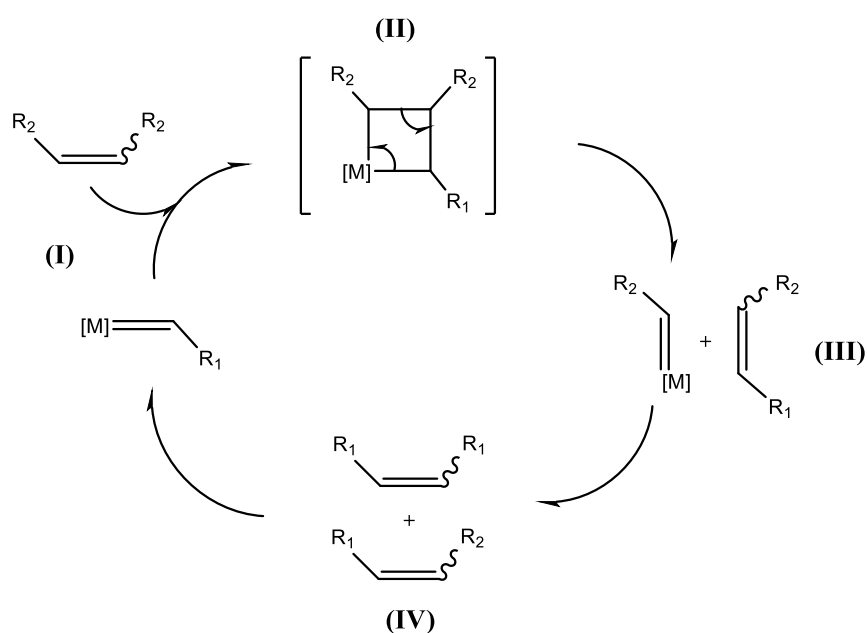
Autores como H.S. Eleuterio, N. Calderon, G. Natta, Y. Chauvin, J-H. Hérrison, T. J. Katz, R. R. Schrock, R. H. Grubbs, B. A. Dolgoplosk, M. A. Tlenkopatchev y C. W. Bielawski, entre otros; contribuyeron al desarrollo de la metátesis de olefinas, así como la elucidación del mecanismo de reacción y el desarrollo de catalizadores eficientes para las diversas reacciones de metátesis.³⁵

La metátesis de olefinas fue observada por primera vez en 1950, en la industria química, y en 1956 por H.S. Eleuterio, del departamento de petroquímica de DuPont, quién obtuvo a partir de propileno, una mezcla de gases formada por etileno, propileno y 1-buteno, empleando un catalizador de molibdeno y aluminio. Este proceso es conocido en la actualidad como *Shell higher olefin process* (SHOP).³⁶ De manera similar, en otros estudios también observaron que los

catalizadores heterogéneos, que estaban destinados a polimerizar propileno, en ocasiones generaban un copolímero de propileno-etileno y gas buteno, en su lugar. Por su otra parte, en 1964, Banks y Bailey, de la compañía *Phillips Petroleum*, al intentar la polimerización de propileno empleando un catalizador de molibdeno soportado en alúmina, obtuvieron etileno y buteno como productos.

Pero no fue hasta 1967, cuando N. Calderon (Goodyear Tire & Rubber) descubrió que los inesperados productos obtenidos de estas reacciones eran consecuencia de la ruptura y reformación de los dobles enlaces; donde un carbono con doble enlace en una olefina intercambia lugar con un carbono con doble enlace de otra olefina. A este proceso se le nombró “metátesis de olefinas”.^{35,37}

Con el fin de elucidar el mecanismo de reacción involucrado en la metátesis olefínica se realizaron diversos estudios, y se llegaron a proponer diversos mecanismos, siendo el mecanismo propuesto por Chauvin y Hérisson, en 1971, el aceptado en la actualidad para todas las reacciones de metátesis. Tal mecanismo se muestra en el Esquema 2, y consiste en **(I)** la coordinación de una olefina al centro metálico, **(II)** la ciclo-adición entre el carbono metálico y la olefina para formar un intermediario metalciclobutano (adición [2+2]), **(III)** la ruptura del metalciclobutano para regenerar un carbeno y una olefina (ciclo-reversión), y **(IV)** el desplazamiento de la olefina coordinada con una nueva olefina para comenzar el ciclo de nuevo.^{35,37}

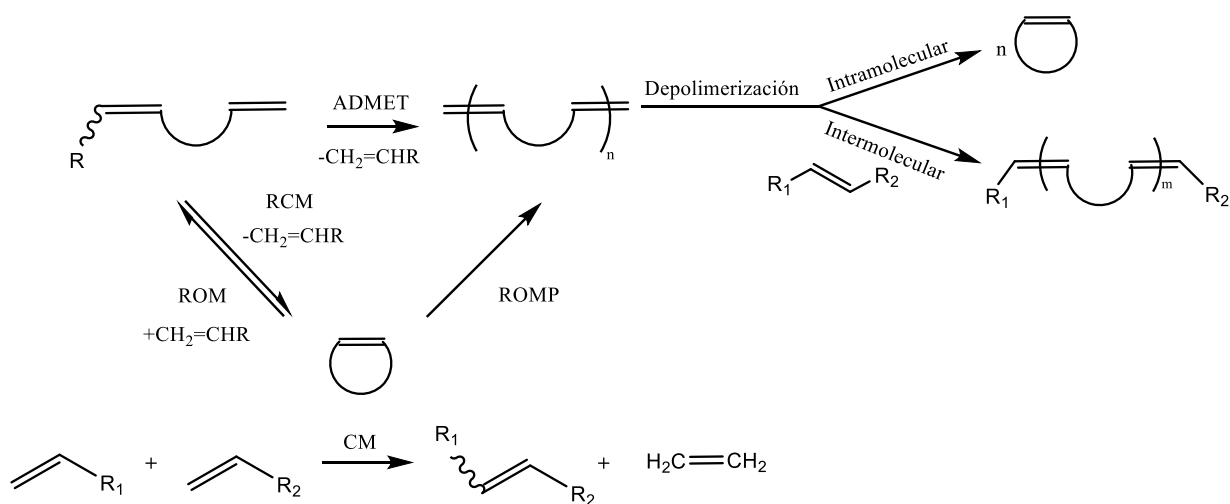


Esquema 2. Mecanismo propuesto por Chauvin para la metátesis de olefinas.

Para sustentar este mecanismo, entre 1972 y 1976, diversos estudios realizados por Dolgoplosk y Katz probaron definitivamente que el mecanismo propuesto por Chauvin era correcto, e incluso lograron predecir los productos de diversas reacciones de metátesis por apertura de anillo, y de metátesis de dienos acíclicos.³⁸ Como resultado de la elucidación del mecanismo, fue posible el desarrollo de sistemas catalíticos, y finalmente, el desarrollo de catalizadores bien definidos a base de metales como: W, Mo y Ru; que exhibían una alta tolerancia a varios grupos funcionales y una buena actividad catalítica.^{35,39}

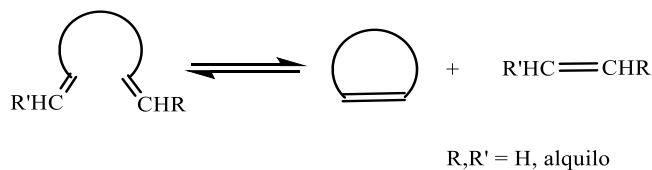
4.8. TIPOS DE REACCIONES DE METÁTESIS

Las reacciones de metátesis de alquenos son un conjunto de varios subtipos de reacciones, las cuales se muestran en el Esquema 3, y entre ellas se pueden mencionar la metátesis de cierre de anillo (*ring closing metathesis*, RCM), la metátesis de apertura de anillo (*ring opening metathesis*, ROM) y la metátesis cruzada (*cross-metathesis*, CM). Asimismo, engloba las reacciones en donde se encuentran involucrados los polímeros como productos o reactivos, entre ellas, la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (*ring opening metathesis polymerization*, ROMP), la metátesis de dienos acíclicos (*acyclic diene metathesis polymerization*, ADMET) y la depolimerización intra e intermolecular.⁴⁰



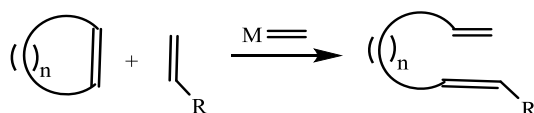
Esquema 3. Tipos de reacciones de metátesis de alquenos.

Metátesis de cierre de anillo (RCM). Se ha convertido en una herramienta poderosa para la conversión de dienos acíclicos en cicloolefinas (Esquema 4), siendo la síntesis de anillos de cinco a seis miembros, las más favorecidas termodinámicamente.^{41,42}



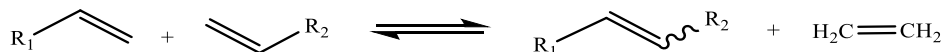
Esquema 4. Reacción de metátesis de cierre de anillo (RCM).

Metátesis por apertura de anillo (ROM). Es el proceso inverso a la metátesis de cierre de anillo RCM. La ROM permite la formación de dienos a partir de olefinas cíclicas (Esquema 5).^{43,44}



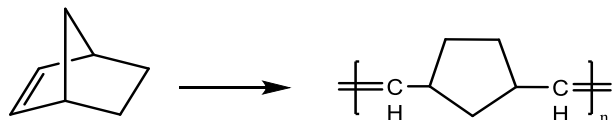
Esquema 5. Reacción de metátesis por apertura de anillo (ROM).

Metátesis cruzada (CM). Permite combinar dos olefinas para formar un producto acíclico. Usualmente es una reacción no selectiva; sin embargo, es importante señalar que mediante la selección cuidadosa de alquenos, se puede lograr una selectividad mejorada del producto CM (Esquema 6).^{45,46}



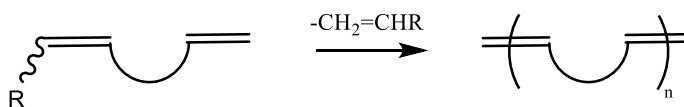
Esquema 6. Reacción de metátesis cruzada (CM).

Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP). Es un proceso de polimerización por crecimiento de cadena, en el que una mezcla de olefinas cíclicas se convierte en un material polimérico (Esquema 7).⁴⁷ La ROMP ofrece un método interesante para sintetizar polialquenameros con propiedades mecánicas y eléctricas muy atractivas. Las ventajas de la ROMP son que la funcionalidad y el peso molecular de los polímeros pueden ser controlados y, que puede ser usada como polimerización viviente en la síntesis de copolímeros en bloque vía adición secuencial de los monómeros.⁴⁸⁻⁵⁰



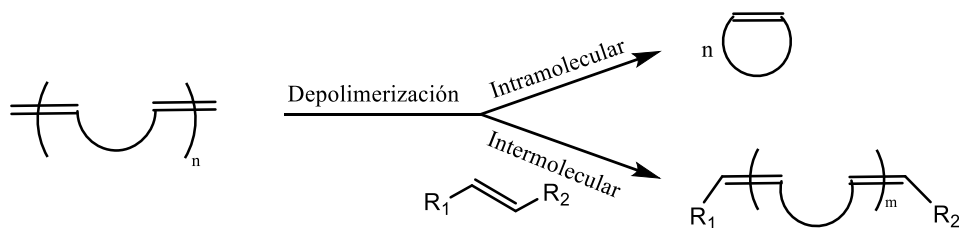
Esquema 7. Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP).

Metátesis de dienos acíclicos (ADMET). Es un proceso de crecimiento escalonado que implica la condensación de monómeros α,ω -dienes para formar polímeros insaturados (Esquema 8).⁵¹ Es una técnica poderosa y versátil para crear polímeros de precisión. Gracias a la ADMET, es posible la introducción de grupos funcionales, hasta fragmentos considerados como biodegradables; dando como resultado una serie de materiales funcionales con propiedades distintas a las originales y aplicaciones innovadoras.⁵²



Esquema 8. Reacción de metátesis de dienos acíclicos (ADMET).

Depolimerización. Las reacciones de depolimerización o degradación pueden ocurrir a través de dos rutas, vía intramolecular y vía intermolecular;^{32,53} obteniéndose a partir de un polímero insaturado, un conjunto de oligómeros cíclicos y lineales; respectivamente (Esquema 9).

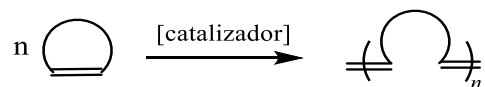


Esquema 9. Reacciones de depolimerización intramolecular e intermolecular.

4.9. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP)

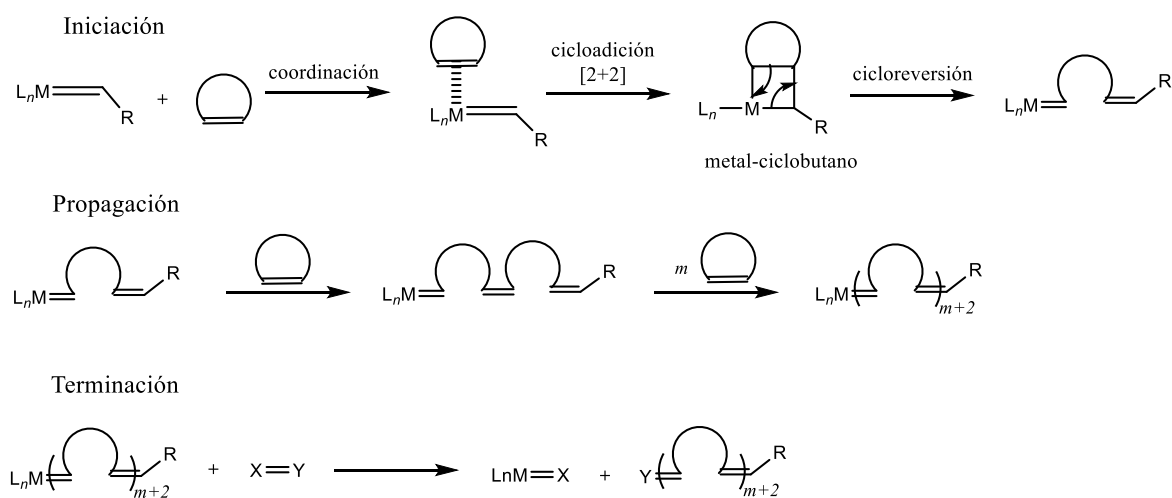
Desde el descubrimiento de la metátesis de olefinas a mediados de la década de 1950, ha habido un gran interés en utilizar ésta versátil reacción para sintetizar materiales macromoleculares. Recientemente, la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) ha surgido como un método particularmente poderoso para sintetizar polímeros con tamaños, arquitecturas y funcionalidades químicas ajustables; para la preparación de materiales con interesantes

propiedades biológicas, electrónicas y mecánicas.⁵⁴ Como se mencionó anteriormente, la ROMP es un proceso de polimerización por crecimiento de cadena en el que una mezcla de olefinas cíclicas se convierte en un material polimérico, como se ilustra en el Esquema 10.⁴⁷



Esquema 10. Reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP).

El mecanismo general para la ROMP está basado en la propuesta original de Chauvin, y consta de tres partes fundamentales: iniciación, propagación y terminación; como se muestra en el Esquema 11.



Esquema 11. Mecanismo general de una reacción tipo ROMP.

La etapa de iniciación comienza con la coordinación del doble enlace de la cicloolefina con un complejo alquilideno de metal de transición. La cicloadición [2+2] subsiguiente proporciona un intermediario de metal-ciclobutano de cuatro miembros que forma eficazmente el comienzo de una cadena de polímero en crecimiento. En la propagación, vuelve a ocurrir lo mencionado anteriormente haciendo que la cadena polimérica crezca. Y finalmente, la polimerización entra en la etapa de terminación, cuando se consume todo el monómero, se alcanza el equilibrio en la reacción o mediante la adición de un reactivo especializado que tenga la función de eliminar y

desactivar selectivamente el metal de transición del extremo de la cadena del polímero en crecimiento e insertar un grupo funcional conocido en lugar del metal.⁵⁴⁻⁵⁶

4.9.1. CARACTERÍSTICAS

Hay tres características importantes con respecto a las reacciones ROMP mediadas por metales:

- 1) Existe un control preciso sobre las propiedades físicas y químicas del polímero sintetizado, particularmente, las características mecánicas, eléctricas y ópticas, así como la resistencia al calor y al medio ambiente.⁵⁷
- 2) Como en la mayoría de las reacciones de metátesis de olefinas, las reacciones ROMP son generalmente reversibles.
- 3) La ROMP es impulsada, de monómero a polímero, mediante la liberación de la tensión del anillo asociada a la olefina cíclica, originándose un polímero insaturado, en el cual, el grado de insaturación es preservado a lo largo de la cadena.

Asimismo, dependiendo de las condiciones de reacción, el catalizador metálico usado, y la estructura del monómero, la ROMP puede conducir a la formación de estereoisómeros geométricos *cis* y *trans*. Dicho lo anterior, esta polimerización ha aumentado en popularidad y utilidad, demandando el desarrollo de catalizadores bien definidos que permitan la síntesis de una amplia gama de polímeros con funcionalidades útiles e innovadoras.

4.9.2. SISTEMAS CATALÍTICOS

Los primeros sistemas catalíticos usados en ROMP consistían a menudo de en una mezcla heterogénea de un compuesto a base de un metal de transición, un segundo compuesto organometálico como cocatalizador, y un tercer compuesto llamado promotor. Los sistemas más comúnmente usados se basaban en cloruros, óxidos u otros compuestos a base de molibdeno (Mo), rutenio (Ru), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), titanio (Ti), cromo (Cr), vanadio (V), cobalto (Co), rodio (Rh) o tantalio (Ta), mientras que los cocatalizadores eran alquil cloruros a base de aluminio y estaño; y finalmente, los promotores eran compuestos como O₂, EtOH o PhOH.³⁹ Estos sistemas eran extremadamente sensibles al aire y la humedad, lo cual hacía difícil su caracterización; exigiendo, además, condiciones demandantes para la obtención del material polimérico deseado.

Esto llevó a la búsqueda y desarrollo de catalizadores de un solo componente con una estructura bien definida para que la metátesis de olefinas alcanzara su máximo potencial, siendo los primeros

a base de Ti, Ta, Mo y W; y posteriormente, Ru.^{54,58} Estos, permitieron el uso de condiciones de reacción más suaves y mejor tolerancia con diversos grupos funcionales. En la Figura 6, se muestra la variabilidad de la reactividad del metal-carbeno con diversos grupos funcionales incluidas las olefinas. Todos estos complejos catalizan la reacción de metátesis de olefinas, pero hay un cambio gradual en las reactividades relativas hacia el doble enlace, a medida que el centro metálico varía de un metal de transición temprano a un metal de transición tardío más rico en electrones.³⁷ Cabe resaltar que complejos a base de metales como Ru y Os son menos activos que los catalizadores a base de los metales de transición tempranos, como Mo o W, pero son capaces de tolerar bastante bien a los grupos funcionales polares sin desactivarse; incluso toleran compuestos altamente próticos como el agua. Esta característica de baja oxofilicidad, hace que los catalizadores a base de Ru sean ampliamente usados en un gran número de reacciones tipo ROMP, las cuales involucran una amplia gama de grupos funcionales en los monómeros, y que posteriormente, estarán presentes en el material polimérico.^{59 40,54}

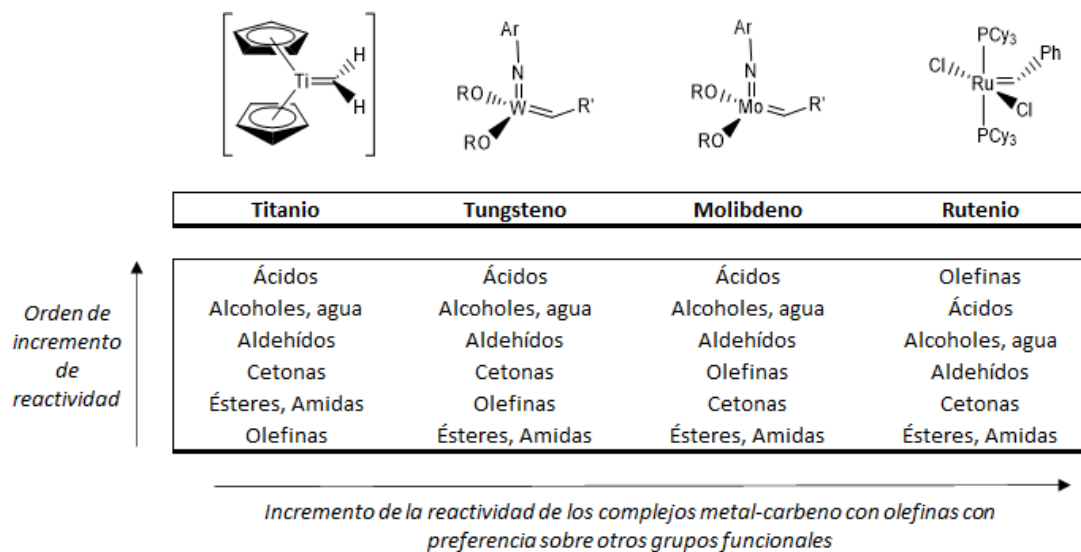
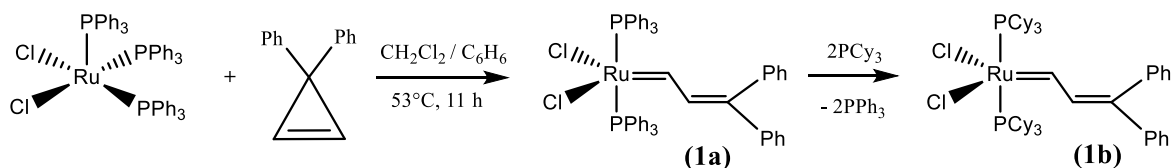


Figura 6. Reactividad de los catalizadores de metátesis de olefinas de metales de transición temprana y tardía con varios grupos funcionales.

4.9.2.1. OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES DE PRIMERA GENERACIÓN DE GRUBBS

En 1992 Grubbs sintetizó por primera vez un complejo de carbeno bien definido de rutenio, el complejo alquil-vinilideno (**1a**) (Esquema 12), el cual posee dos ligantes de trifenilfosfina (PPh_3) y un carbeno; partiendo desde el complejo simple $[Ru(Cl)_2(PPh_3)_3]$ (Esquema 12) y haciéndolo reaccionar con difenilciclopropeno.⁴⁰ El centro metálico del complejo obtenido (Ru) posee un estado

de oxidación 2+, y 16 electrones en su configuración electrónica. Este complejo mostró alta tolerancia a diversos grupos funcionales y disolventes próticos; y fue capaz de polimerizar olefinas cíclicas altamente tensionadas, es decir, anillos de cuatro, cinco y ocho miembros (ver Esquema 12).³⁷

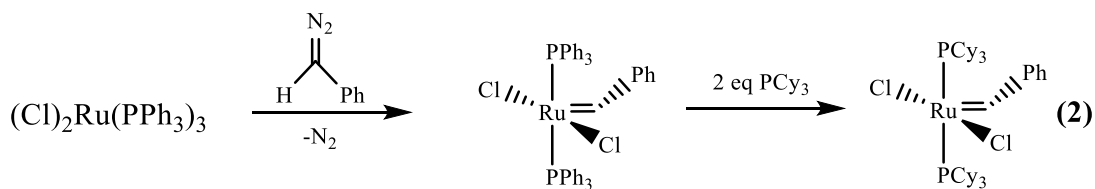


Esquema 12. Síntesis de complejos carbenos alquil-vinilidenos bien definidos.

Por otra parte, se demostró que el complejo **(1a)** producía una baja concentración de especies activas en el medio de reacción, por lo cual se realizó una modificación en los ligantes, con el objetivo de aumentar las velocidades de reacción. Los ligantes PPh_3 fueron reemplazados por triciclohexilfosfina (PCy_3), es decir, ligantes voluminosos y donadores de electrones; haciendo que la actividad catalítica aumentara dramáticamente; obteniéndose así, el nuevo catalizador **(1b)**.³⁷ Este nuevo complejo **(1b)**, fue capaz de reaccionar con una amplia variedad de olefinas terminales y cíclicas, que promovían efectivamente diversas reacciones de metátesis como ROMP, RCM y CM.

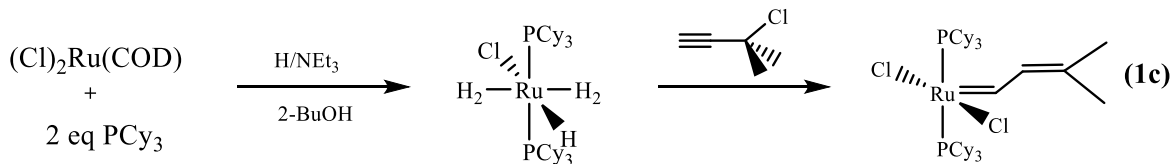
40

Tres años después, Grubbs sintetizó un nuevo tipo de carbeno de rutenio,⁴⁰ empleando diazoalcanos como precursores de carbenos. Como se ilustra en el Esquema 13, la ruta sintética consiste en hacer reaccionar el complejo $[(Cl)_2Ru(PPh_3)_3]$ con fenildiazometano, a $-78^\circ C$. Durante esta primera etapa se libera N_2 y se logra la obtención del complejo bencilideno de rutenio $[(PPh_3)_2(Cl)_2Ru = CHPh]$. Como paso final, se realiza un intercambio de los ligantes PPh_3 por PCy_3 , produciéndose así el catalizador cloruro de bis(triciclohexilfosfina)bencilideno $[(PCy_3)_2(Cl)_2Ru = CHPh]$ (**2**); con un alto rendimiento (>90 %) y pureza (>95 %). Este catalizador se conoce comercialmente como catalizador de Grubbs de primera generación, y es sumamente activo hacia diversas reacciones de metátesis incluida la ROMP; además de ser tolerante a la presencia de alcoholes, aminas y ésteres presentes en las materias primas.



Esquema 13. Obtención del catalizador de Grubbs de primera generación.

Posteriormente, se desarrolló una nueva ruta sintética para evitar el uso de diazocompuestos altamente explosivos y procedimientos de intercambio de fosfina adicionales. La nueva metodología consistió en la transposición de haluros, como se muestra en el Esquema 14. Este procedimiento utiliza alquinos simples como precursores de carbeno e introduce los ligantes tipo PCy₃ directamente en el primer paso.³⁷

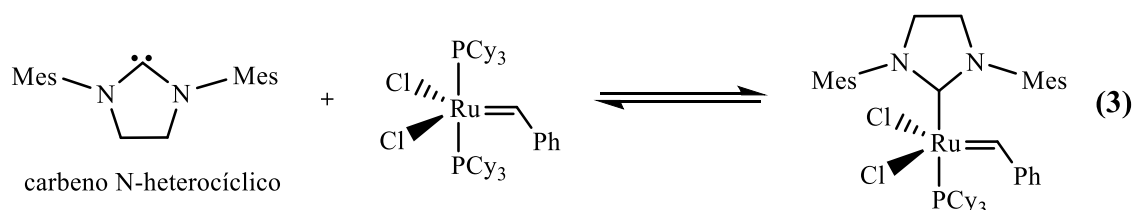


Esquema 14. Obtención del catalizador **(1c)** empleando 3-cloro-3-metil-1-butino como fuente de carbenos.

4.9.2.2. OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES DE SEGUNDA GENERACIÓN DE GRUBBS

Con la exitosa obtención del catalizador de Grubbs de primera generación, y la buena actividad mostrada hacia las reacciones de metátesis; fue posible estudiar a fondo el mecanismo de la metátesis y determinar que este mecanismo era de naturaleza disociativa; en otras palabras, un ligante de fosfina debe separarse del catalizador antes de que pueda producirse la coordinación de olefinas. De esta manera se propuso la introducción de ligantes altamente electrodonadores de tipo N-heterocíclicos (NHC) para sustituir a los ligantes PCy₃. Esta sustitución permitió una mejor estabilización de los complejos intermediarios producidos durante la metátesis, lo cual disminuyó la descomposición prematura del catalizador y aumentó el número de especies activas en el medio de reacción.^{54,60} Bajo esta premisa, se sintetizaron una serie de complejos de Ru con ligantes NHC, con la intención de formar catalizadores más activos,⁵⁶ lográndose el diseño de un sistema de ligantes mixto **(3)** mediante una reacción de intercambio de fosfina (ver Esquema 15). El complejo **(3)** demostró poseer actividades excepcionales en un gran número de reacciones de metátesis, incluida la ROMP. Particularmente, este catalizador produce polímeros en ROMP con

polidispersidades ligeramente más altas que el catalizador de primera generación **(2)**. Esto se ha atribuido a que la velocidad de iniciación de **(3)** es ligeramente más lenta.^{54,56}



Esquema 15. Obtención del catalizador de segunda generación de Grubbs.

El desarrollo de este nuevo tipo de catalizadores dio pie a un aumento en la búsqueda de nuevos complejos con mejores características, por lo que la mayoría de los avances en ROMP hacen referencia al desarrollo de catalizadores con mayor actividad. Como tal, el futuro de todas las reacciones de metátesis depende fundamentalmente del desarrollo de nuevos catalizadores.

⁵⁴Actualmente, hay mucho interés en mejorar la eficacia y la reciclabilidad de los catalizadores debido a que los complejos comerciales de primera y segunda generación de Grubbs tiene muchas ventajas, debido a que son fáciles de manipular y toleran una amplia gama de grupos funcionales. Sin embargo, son extremadamente caros en comparación con los catalizadores industriales como los tipo Ziegler-Natta. Por ejemplo, un gramo del catalizador de tricloruro de titanio (TiCl_4) es 10 veces más barato que el catalizador de primera generación de Grubbs y 24 veces más barato que su homólogo de segunda generación. Sumado a esto, los catalizadores de Grubbs no se pueden recuperar; y como se mostró en los Esquemas 13 y 14, las rutas empleadas para su síntesis involucran sustancias de naturaleza peligrosa y procesos complicados de purificación en las materias primas.

Como se comentó en secciones anteriores, la recuperación y vida útil de un catalizador es de gran interés en la actualidad, ya que permitiría que las reacciones de se lleven a cabo a un costo menor a nivel industrial. Por otra parte, de ser posible la recuperación de los catalizadores a base de Ru, las metodologías sintéticas se adherirían al principio de química verde y sustentable de no generar desechos, ahorrar energía y reducir los productos secundarios.⁶¹

4.9.2.3. EJEMPLOS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y SOPORTADOS

Como se ha mencionado anteriormente la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos se ha enfocado hoy en día en aquellos que combinen las propiedades de los catalizadores homogéneos con las ventajas de los catalizadores heterogéneos. En este aspecto los catalizadores de metátesis a base de Ru no han sido la excepción, por lo que a continuación se presentan algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos y soportados que son activos a la metátesis olefínica, y que buscan resolver el problema de no recuperar los catalizadores típicos de Grubbs.

- Catalizador de segunda generación de Grubbs-Hoveyda soportado sobre sílice. Este catalizador presenta la ventaja de ser activo a una gran variedad de reacciones de metátesis de olefinas tipo RCM, además de que no presenta mayor interacción el soporte y el centro activo del catalizador. Asimismo, tienen buena actividad en comparación con el mismo catalizador no soportado (**3**) y puede reciclarse. Lo más importante es que el catalizador no lixivia partículas de rutenio en condiciones de reacción estándar, siendo su principal desventaja, que sólo puede reutilizarse hasta por 5 ciclos (Figura 7).⁶²

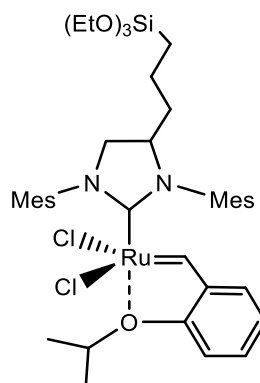


Figura 7. Catalizador de segunda generación de Grubbs-Hoveyda soportado sobre sílice.

- Catalizador de Ru inmovilizado en poli(etilenglicol) (PEG). Este catalizador es altamente reactivo a la RCM, en presencia de una amplia variedad de dienos. Es altamente reactivo en comparación con el catalizador **3** y es reciclable en MC y apertura de anillo/metátesis cruzada. Se puede reutilizar hasta por 10 ciclos con una leve disminución en su actividad, después de cada reciclaje y reutilización. Sin embargo, para obtener altas conversiones de ciertos dienos se debe prolongar el tiempo de reacción (Figura 8).⁶³

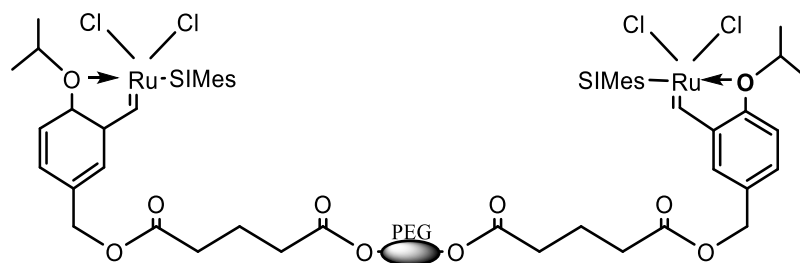


Figura 8. Catalizador de Rutenio inmovilizado en poli(etilenglicol) (PEG).

- Catalizador de Ru soportado en un polímero basado en divinilbenceno que contienen etilbenceno, conocido comercialmente como polyHIPE. Este utiliza emulsiones de fase interna alta (*high internal phase emulsions*, HIPE) como componente de la estructura porosa del polímero.⁶⁴ El catalizador es capaz de catalizar reacciones de ROMP, pero no es reutilizable en este tipo de reacciones; sin embargo es recuperable y reciclable hasta por 5 ciclos para reacciones RCM (Figura 9).⁶⁵

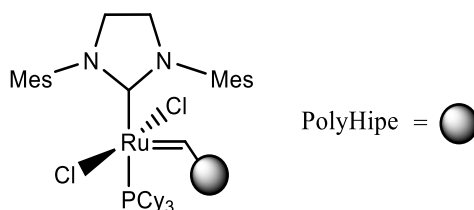


Figura 9. Catalizador de rutenio soportado en un polímero basado en divinilbenceno que contienen etilbenceno (polyHIPE).

- Catalizador Grubbs–Hoveyda anclado sobre una resina de copolímero de poli(etilenglicol) dimetilacrilamida (PEGA). Permite realizar la catálisis en agua o metanol como disolventes, y es activo en reacciones de metátesis cruzada (CM) y metátesis de cierre de anillo (RCM), en presencia de una gran variedad de alenos y malonatos de alilo; sin embargo, el catalizador tiene algunas limitaciones, principalmente el uso de disolventes clorados y glúcidos desprotegidos como materias primas (Figura 10).⁶⁶

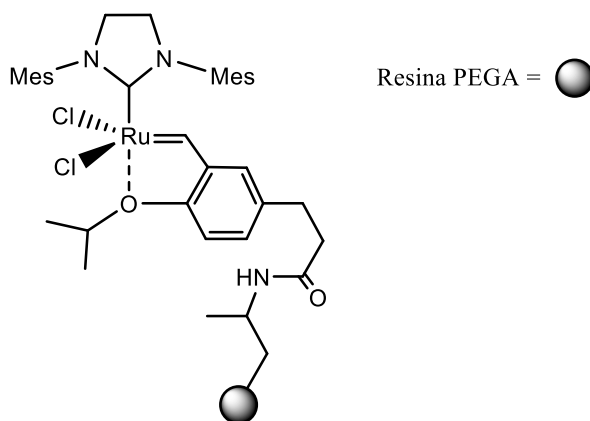


Figura 10. Catalizador de Grubbs-Hoveyda soportado en una resina de poli (etilenglicol dimetilacrilamida) (PEGA).

En general se puede decir, que, aunque existe un gran avance en el desarrollo de catalizadores heterogéneos de metátesis, todavía es un reto comercializar este tipo de catalizadores ya que se requiere realizar más estudios.

4.9.2.4. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ROMP

Las reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo es un proceso de gran importancia industrial, ya que el objetivo de la polimerización comercial es producir de forma económica un polímero de alta pureza y peso molecular controlado a una alta velocidad de reacción.

Por ello, se mencionan algunos ejemplos industriales en donde se utiliza:

- Producción de polidiciclopentadieno (PDCPD) utilizado en la construcción de vehículos, parachoques, etc. Fabricado en empresas como Metton® (Metton America, Inc.) o Telene® (BF Goodrich Co.).²⁰

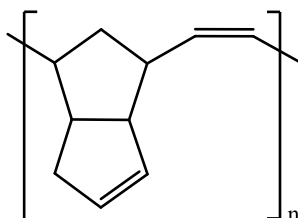


Figura 11. Estructura del polidiciclopentadieno.

- Producción del polímero polinorborneno catalizado por un sistema catalítico de $\text{RuCl}_3/\text{alcohol}$; comercializado bajo el nombre de Norsorex[®] utilizado para control de derrames de petróleo y amortiguación de vibraciones en caso de ruido.²⁰

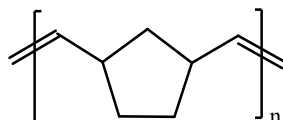
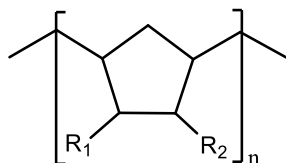


Figura 12. Estructura del polinorborneno (Norsorex).

- Producción de Zeonex[®] y Zeonor[®], son polímeros derivados del norborneno desarrollados exclusivamente bajo patente por ZEON CORPORATION. Estos polímeros se utilizan en aplicaciones ópticas, envases médicos y aplicaciones de biodiagnóstico.⁶⁷



Donde R_1 y R_2 son cadenas alquílicas

Figura 13. Estructura de los polímeros Zeonex y Zeonor.

- Producción de polioctenámero, con el uso de un sistema catalítico de $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Este polímero es comercializado bajo el nombre de Vestenamer[®] por la empresa Evonik Industries. Es un aditivo y se utiliza para una variedad de problemas en la composición y procesamiento del caucho sintético.⁶⁷

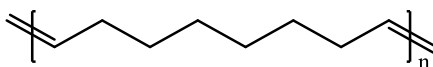


Figura 14. Estructura del polioctenámero.

4.10. GELES POLIMÉRICOS

Como se ha mencionado anteriormente, el gran avance en el progreso de nuevos catalizadores heterogéneos ha propiciado el desarrollo de nuevos soportes, tales como polímeros funcionalizados, zeolitas, resinas, etc., que permitan mejorar las propiedades de los catalizadores. Tal es el caso de los geles poliméricos que son materiales entrecruzados que forman una red tridimensional capaz retener una gran cantidad de disolvente y partículas catalíticas en su estructura.⁶⁸

4.10.1. CARACTERÍSTICAS

En general, los geles poliméricos se clasifican según la naturaleza de su unión química, es decir, geles químicos y geles físicos (Figura 15). Los geles químicos son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes **(a)**. Este tipo de enlace es muy fuerte y su ruptura conduce a la degradación del gel, por ello se consideran materiales termoestables. A diferencia de los geles químicos, los geles físicos se producen como resultado de interacciones intermoleculares del tipo Van der Waals, interacciones electrostáticas o de puente de hidrógeno **(b)**. Debido a que estas uniones son mucho más débiles que los enlaces covalentes, los geles físicos se consideran materiales termoplásticos.⁶⁹

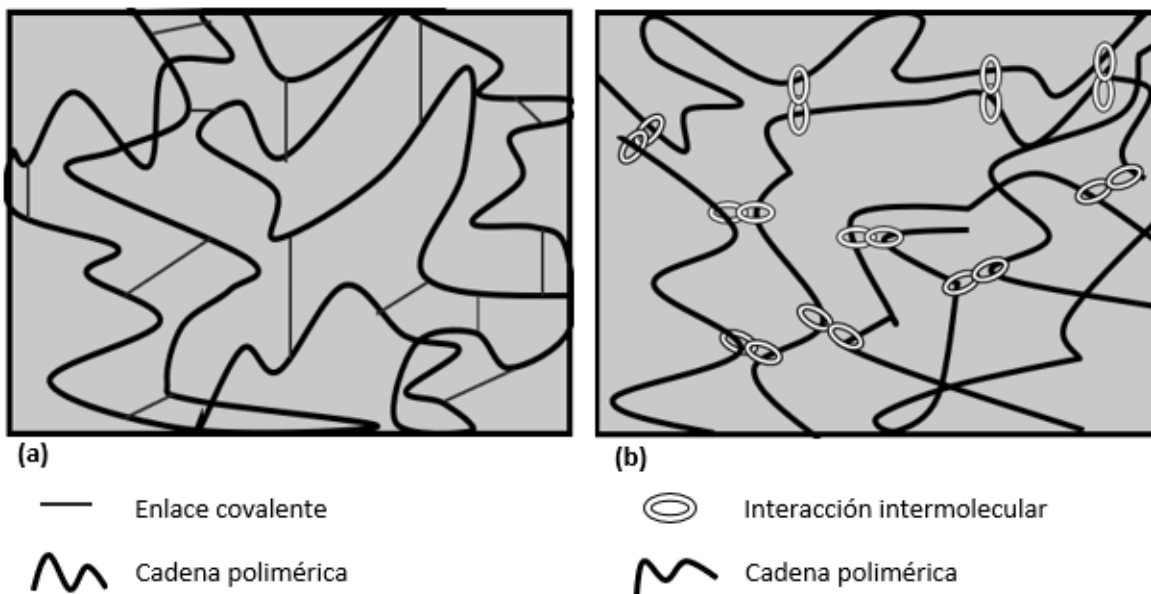


Figura 15. Estructuras de los tipos de geles poliméricos: gel químico **(a)** y gel físico **(b)**.

Dicho lo anterior, los geles poliméricos tienen la capacidad de hincharse, es decir, se tiene un cambio de volumen al sumergirlos en disoluciones y/o disolventes. Este grado de aumento de volumen del gel depende de la reticulación de las cadenas del polímero (grado de entrecruzamiento) y de la interacción polímero-disolvente. Una diferencia fundamental entre los geles poliméricos químicos (entrecruzados) y los físicos (no entrecruzados) reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas, mientras que, en los físicos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de naturaleza débil. La estructura del gel polimérico entrecruzado es insoluble mientras que la del gel polimérico no entrecruzado puede disolverse. Asimismo, la entrada de líquido en el interior de una red polimérica entrecruzada alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento; por el contrario, el hinchamiento de un polímero no entrecruzado carece de límite, puesto que la incorporación progresiva de líquido puede conducir a la disolución del gel polimérico.⁷⁰

Debido a la naturaleza del disolvente capaz de penetrar en los geles poliméricos, se puede realizar la subclasificación en: hidrogeles y organogeles. Siendo los hidrogeles, los que poseen la propiedad de absorber agua en lugar de dispersarse o disolverse en este mismo disolvente; mientras que en los organogeles, los agentes de hinchamiento son soluciones orgánicas. Este comportamiento se encuentra determinado por la naturaleza química de la matriz polimérica, es decir los grupos funcionales presentes a lo largo del gel.⁷¹

Como se menciona anteriormente el grado de entrecruzamiento determina el grado de hinchamiento, pero también puede determinar el tamaño de poro del material, el área total superficial y la resistencia mecánica del polímero. El grado de entrecruzamiento es definido como el porcentaje de agente entrecruzante respecto del monómero de la matriz polimérica, la cual es una expresión del número promedio de unidades de monómeros repetidas entre las uniones. La característica fundamental del agente entrecruzante es atar las cadenas del polímero de tal manera que se formen redes tridimensionales fuertemente atadas entre sí, confiriéndole insolubilidad y resistencia térmica al gel polimérico.² Esta propiedad se mide mediante la densidad de entrecruzamiento, por lo tanto, si se tiene una densidad de entrecruzamiento baja, entonces la red polimérica sería más abierta y elástica ocasionando un mayor grado de hinchamiento.⁷⁰

4.10.2. APLICACIONES

Estas propiedades que poseen los geles poliméricos son de gran interés en diversos campos como la medicina, industrial alimentaria, industria química, en biomedicina, entre otros.

Algunos de sus usos son para mantener la humedad de la tierra cultivada, como materiales absorbentes, en membranas, recubrimientos, microcápsulas, en productos para la industria del papel; también para la fijación de herbicidas, en cromatografía, como portadores de enzimas, en el procesamiento de alimentos, en el tratamiento del aire, como rellenos en pieles artificiales, como agentes de separación; en el campo de la medicina en la fabricación de lentes, fabricación de prótesis cardíacas y mamarias, así como guantes quirúrgicos, como soporte de catalizadores organometálicos para la producción de catalizadores heterogéneos, como vehículos para inmovilizar, encapsular y liberar de manera controlada un gran número de sustancias con actividad fisiológica, tales como: antibióticos, anticoagulantes, antineoplásicos, anticuerpos, antagonistas de fármacos, anticonceptivos, como andamios para prótesis de ingeniería de tejidos y biosensores, injertos vasculares, válvulas cardíacas, dispositivos de contacto con la sangre, recubrimientos. También se pueden utilizar en la preparación de microcápsulas y micropartículas para aplicaciones cosméticas.^{70,72,73}

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS

Todos los reactivos, disolventes y el catalizador de Grubbs 2da generación empleados fueron comprados en Aldrich, y se usaron tal como se recibieron a excepción del hule de Oaxaca, el cual proviene del árbol *Hevea Brasiliensis*.

Reactivos
3-(Aminopropiltrióxido)silano, (APTES) (99 %)
Anhídrido maleico (99 %)
Diciclopentadieno (95 %)
<i>cis</i> -cicloocteno (95 %)
Dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3- <i>bis</i> (2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno] [bencilideno] de rutenio (97 %)
2,5-Diterbutilhidroquinona (99 %)
1-octeno (98 %)
Hule natural de Oaxaca (HEM 20)

Disolventes
1,2-dicloroetano anhidro
1,2,4-triclorobenceno R.A.
Metanol R.A.
Aceite de naranja
Clororformo R.A.
<i>n</i> -Hexano R.A.
Petróleo
Tolueno R.A.

5.2. EQUIPOS

Los equipos siguientes se emplearon para la caracterización del monómero, copolímero y gel polimérico.

- I. **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR):** Los espectros fueron realizados en un espectrofotómetro Thermo Scientific NICOLET 6700 FT-IR equipado con una celda ATR de diamante, obtenidos en un intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} .
- II. **Resonancia magnética nuclear (RMN):** Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN fueron corridos en un espectrómetro VARIAN, operado a 400 y 100 MHz, respectivamente; utilizando

cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno de referencia.

III. Microscopía electrónica de barrido/ Análisis micro elemental utilizando rayos X de energía retro dispersa (SEM-EDS): Se utilizó un equipo JEOL JSM-5900. Para la caracterización se prepararon membranas por el método de “*solving casting*”, a temperatura ambiente, y fueron recubiertas con oro; para la obtención de las imágenes transversales, las membranas fueron cortadas con ayuda de una navaja. Las imágenes y el análisis semicuantitativo fueron realizados a 300 aumentos con el uso de electrones retrodispersados.

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A continuación, se detalla la metodología seguida para la síntesis de monómeros, copolímeros, preparación de catalizadores heterogéneos de metátesis y reacciones de prueba del nuevo catalizador heterogéneo de metátesis.

5.3.1. SÍNTESIS DEL MONÓMERO ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA).

Como primer paso se realizó la síntesis del monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA). Para ello, se pesaron 4.00 g (40.79 mmol) de anhídrido maleico (AM) y se disolvieron en 25 mL de 1,2,4-triclorobenceno. La disolución resultante se mantuvo en agitación y reflujo, a una temperatura de 200 °C hasta observar una mezcla homogénea. Posteriormente, mediante un goteo lento se agregó una disolución de 2.70 g (20.39 mmol) de dicitopentadieno en 4 mL de 1,2,4-triclorobenceno. Finalizada la adición, la reacción se dejó a reflujo durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo, el crudo de reacción se dejó enfriar y se precipitó en 50 mL de *n*-hexano, obteniéndose un sólido amarillo oscuro. El producto obtenido se recristalizó en caliente, con tolueno, hasta obtener un sólido totalmente blanco cristalino. Se obtuvieron 5.61 g de anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico, con un rendimiento del 83 %.

5.3.2. SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO AL AZAR [ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO-CICLOCTENO](NDA-CO).

En un matraz bajo atmósfera de nitrógeno se pesaron 1.00 g (6.09 mmol) de NDA y 0.67 g (6.09 mmol) de cicloocteno, y se disolvieron en 13 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, se adicionaron 0.5 mL de una disolución de 2×10^{-5} mol/mL de catalizador de Grubbs de segunda

generación. La disolución se mantuvo en agitación constante, a temperatura ambiente, y se dejó reaccionar durante 2 horas. Una vez terminado el tiempo, el crudo de reacción se precipitó lentamente en una disolución que contenía *n*-hexano (40 mL) y estabilizador (2,5-diterbutilhidroquinona) hasta obtener un sólido fibroso de color café. Se obtuvo 1.68 g del copolímero (NDA-CO), con un rendimiento del 98 %.

5.3.3. SÍNTESIS DEL GEL POLIMÉRICO A BASE DE NDA-CO.

Para la obtención del gel polimérico se disolvieron 1.68 g (6.13 mmol) del copolímero (NDA-CO), en 20 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. De forma independiente, se disolvieron 0.05 g de 3-aminopropil trietoxisilano (APTES), en 10 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, la disolución de APTES se adicionó a la disolución del copolímero y se dejó reaccionar durante 24 horas, en agitación constante, a temperatura ambiente. El sólido obtenido se secó a vacío durante un periodo de 24 horas. De esta manera, se obtuvieron 1.55 g un sólido altamente elástico y no fibroso de color ámbar, con un rendimiento del 93 %.

5.3.4. PRUEBAS DE HINCHAMIENTO DEL GEL POLIMÉRICO SILILADO.

El gel polimérico se cortó en ocho partes, cada una con un peso de 0.19 ± 0.03 g. Cada fracción de gel polimérico se colocó en un vial con 5 mL de cada uno de los disolventes empleados para esta prueba: petróleo, *n*-hexano, tolueno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, metanol, agua y aceite de naranja. Cada prueba de hinchamiento se dejó por un periodo de 48 horas. Terminado este tiempo, los geles fueron retirados del disolvente, se retiró el exceso de disolvente que humedecía a los materiales con ayuda de un rotavapor y, por gravimetría (diferencia de peso final e inicial del gel) se obtuvo el porcentaje de hinchamiento para el gel con cada uno de los disolventes antes mencionados.

5.3.5. OBTENCIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS.

Se prepararon 0.5 mL de una disolución de 1.18×10^{-6} mol/mL de catalizador de Grubbs de segunda generación con 1,2-dicloroetano anhidro como disolvente, bajo atmósfera de N_2 . Por otro lado, se pesaron 0.30 g del gel polimérico 5 % APTES, seco, bajo atmósfera de N_2 ; y con ayuda de una cánula se adicionó la disolución del catalizador. El matraz se mantuvo en agitación, durante 24 horas, a

temperatura ambiente. Posteriormente, se aisló el catalizador heterogéneo en un matraz y se mantuvo bajo atmósfera de N₂.

5.3.6. REACCIÓN DE DEPOLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS DEL HULE NATURAL DE OAXACA MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

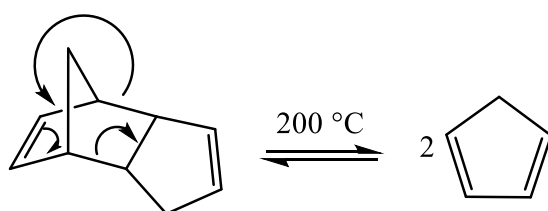
En un matraz, bajo atmósfera de nitrógeno, se pesaron 0.50 g de hule natural de Oaxaca, y se disolvieron en 25 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. La disolución se mantuvo en agitación constante, a temperatura ambiente hasta disolver por completo el hule. Una vez disuelto, se adicionaron 1.25 mL de 1-octeno, y posteriormente se agregó 0.50 g del catalizador heterogéneo. La reacción de degradación se mantuvo en agitación, a una temperatura de 40 °C, durante 48 horas. Posteriormente, los productos se precipitaron en una disolución de metanol/ácido clorhídrico y se secaron.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONÓMERO NDA

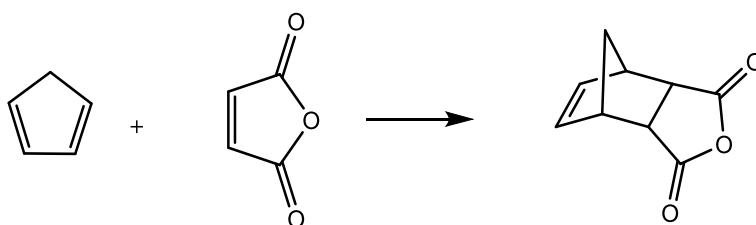
Como primer paso de esta investigación se llevó a cabo la obtención del monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) mediante una cicloadición entre ciclopentadieno y anhídrido maleico, a través de una reacción del tipo Diels-Alder. Este tipo de reacciones involucra dos especies, donde una de ellas se le conoce como dieno, la cual contribuye con cuatro electrones π y la otra especie se le conoce como dienófilo, la cual suministra dos electrones π .

Como paso previo a la reacción de Diels-Alder, es necesario la obtención *in situ* del dieno ciclopentadieno, a través de la reacción retro Diel-Alder del dicitclopentadieno, como se muestra en el Esquema 16.



Esquema 16. Reacción retro Diels-Alder del dicitclopentadieno.

Con el dieno formado y el anhídrido maleico fungiendo como dienófilo se llevó a cabo la reacción de cicloadición (Esquema 17).



Esquema 17. Reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno.

El producto obtenido (NDA) fue purificado mediante recristalización como se detalló en la sección experimental, obteniéndose un sólido totalmente blanco, con un alto rendimiento, del 83 %. El NDA fue caracterizado mediante las técnicas de FT-IR y $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -RMN.

En la Figura 16 se muestra el espectro FT-IR del monómero NDA donde observan las siguientes señales características: en 2879 y 2948 cm^{-1} se presentan dos bandas de intensidad baja que corresponden a la tensión de enlace C-H presentes en los grupos alcanos, mientras que la señal correspondiente a la tensión C-H de los carbonos de la insaturación (doble enlace) se observa a 2994 cm^{-1} . Asimismo, en 733 cm^{-1} se observa la señal de flexión asimétrica de los hidrógenos unidos al grupo C=C, por último, en 1854 y 1768 cm^{-1} se observan dos señales muy intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo presente en grupos anhídridos (C=O). Con este espectro se logró confirmar la presencia de grupos funcionales alqueno y anhídrido en el monómero.

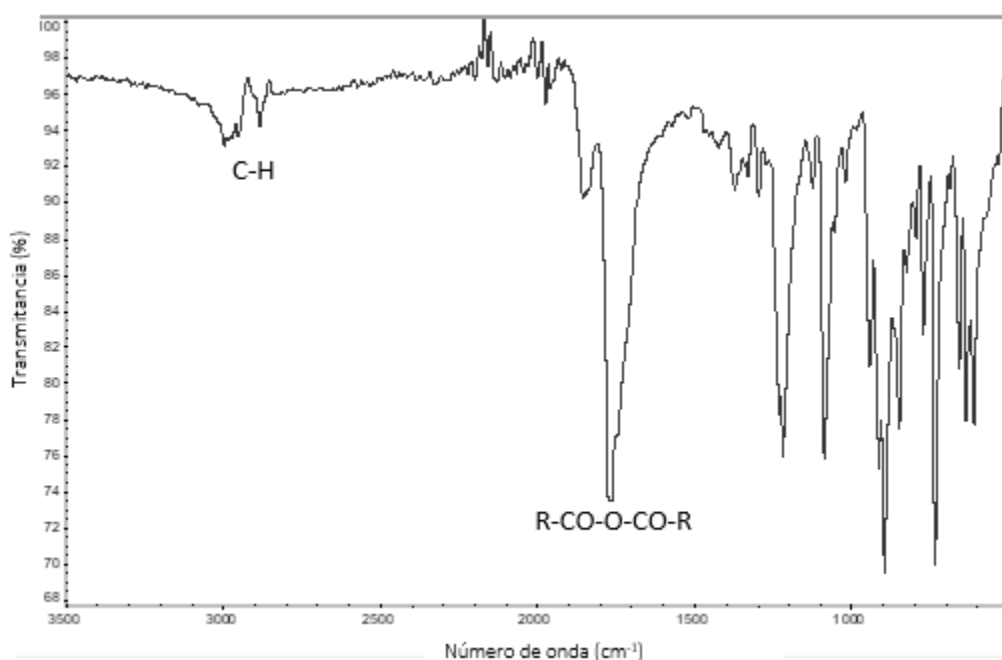


Figura 16. Espectro FT-IR del anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA).

Posteriormente, para obtener más información de la estructura del compuesto obtenido se realizó el análisis de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono. En la Figura 17 se muestra el espectro de ^1H -RMN del monómero NDA. Con $\delta = 6.31$ ppm (*m*) aparece la señal de la especie *endo* que integra para dos hidrógenos equivalentes unidos a los carbonos del doble enlace de las posiciones 1 y 5. En $\delta = 3.43$ ppm (*s*) (*exo*) y $\delta = 3.48$ ppm (*s*) (*endo*) aparece la señal que integra para dos hidrógenos equivalentes correspondientes a las posiciones 3 y 4. En $\delta = 2.98$ ppm (*d*) (*exo*) y $\delta = 3.56$ ppm (*endo*) se observan las señales que integran para los hidrógenos 2 y 6. Y por último,

en $\delta = 1.48$ ppm (*d*) y $\delta = 1.70$ ppm (*d*) aparecen las señales para los hidrógenos en el puente en la posición 7 (denotados como 7a y 7b). El contenido de la mezcla de isómeros *exo/endo* del monómero NDA, se determinó a partir del espectro de ^1H -RMN utilizando las integraciones de las señales olefínicas que aparecen en $\delta = 3.56$ ppm (*endo*) y $\delta = 2.98$ ppm (*exo*). De esta forma, el producto de reacción se obtuvo con una relación de isómeros *endo* y *exo*, del 45.45% y 54.55%; respectivamente.

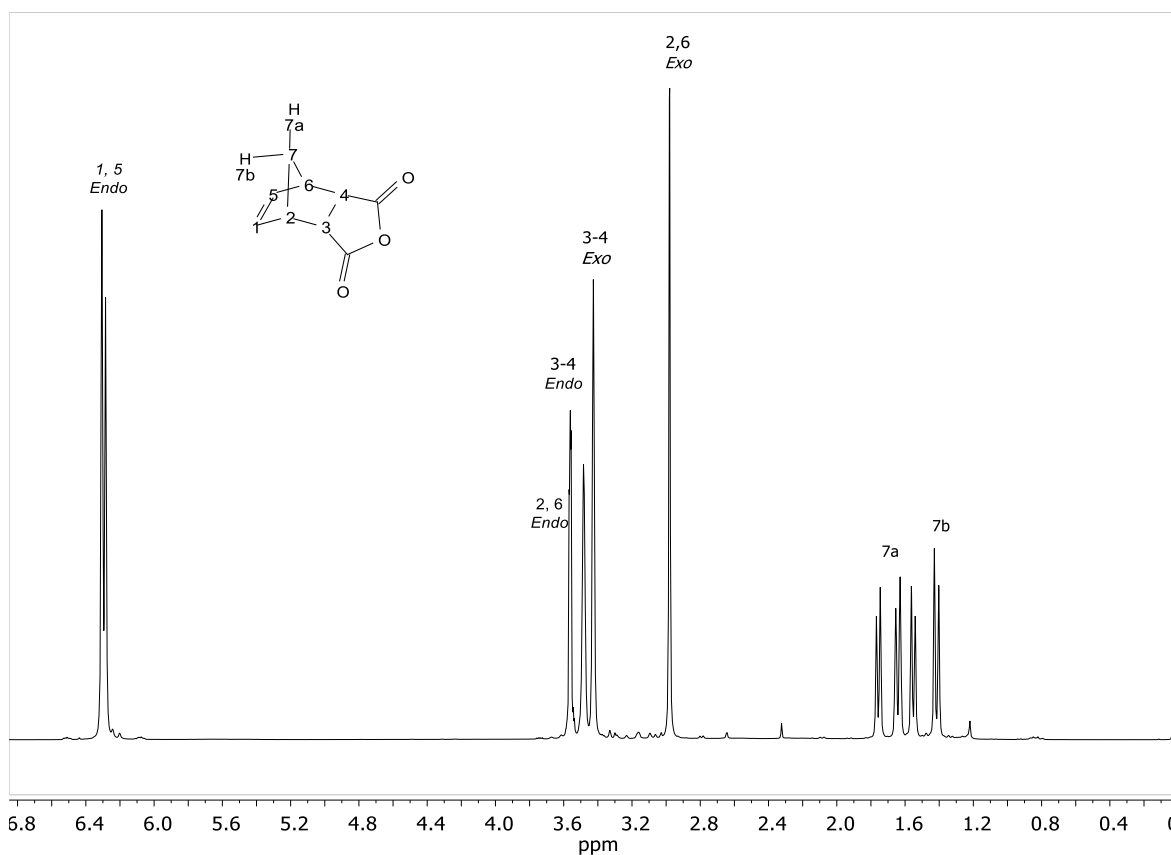


Figura 17. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, cloroformo-*d*, Me_4Si) del anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA).

En el espectro de ^{13}C -RMN del monómero NDA (Figura 18) se puede observar que aparece una señal en $\delta = 171.48$ ppm perteneciente a los carbonos carbonílicos equivalentes de la posición 4. En $\delta = 137.93$ ppm (*exo*) aparece la señal correspondiente a los carbonos sp^2 del doble enlace de la posición 1. En $\delta = 48.74$ ppm (*exo*) se observa la señal del carbono en posición 5 del puente bicíclico. En $\delta = 46.09$ ppm y $\delta = 44.09$ ppm (*exo*) se observan las señales de los carbonos sp^3 que conforman el anillo

de cinco miembros de las posiciones 2 y 3, respectivamente. Y por último, en $\delta = 77.3$ ppm aparece la señal del CDCl_3 el disolvente en el que la muestra fue analizada. Cabe mencionar, que las señales adicionales en $\delta = 135.52$, 52.73 y 46.95 ppm presentes en el espectro, corresponden al isómero *endo* del monómero.

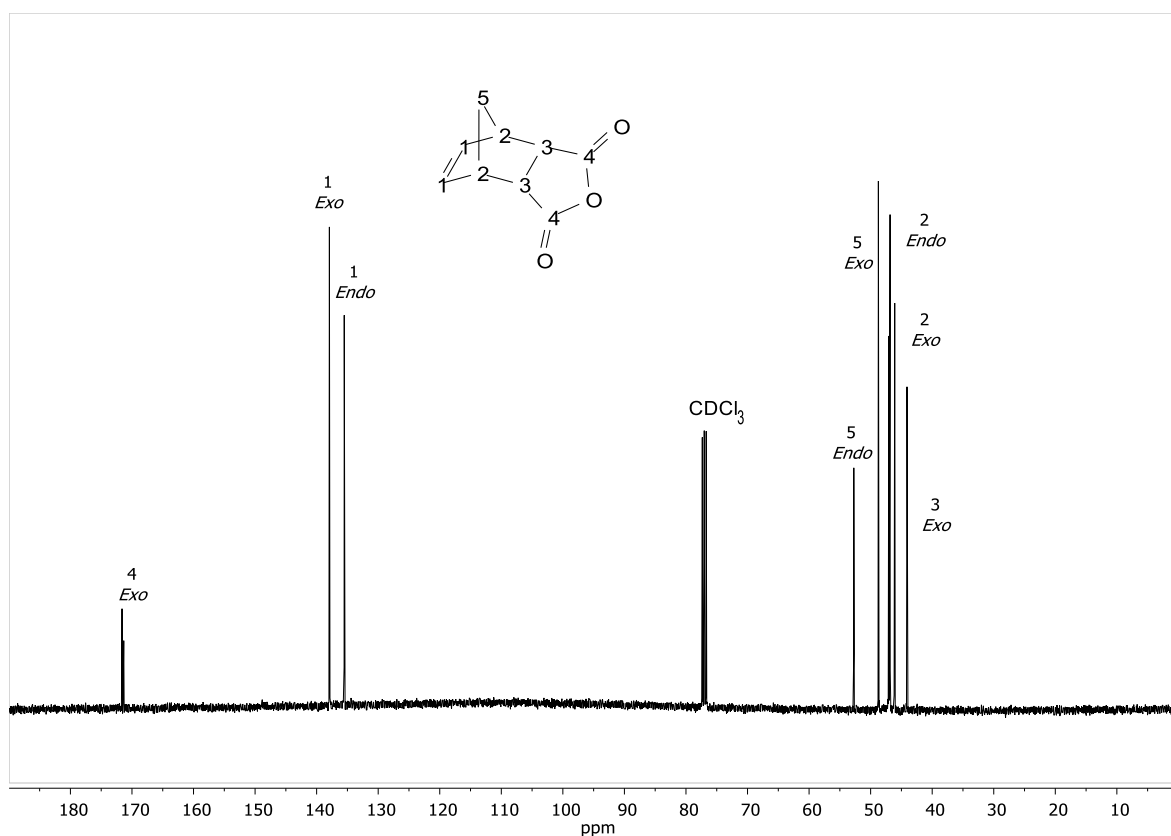


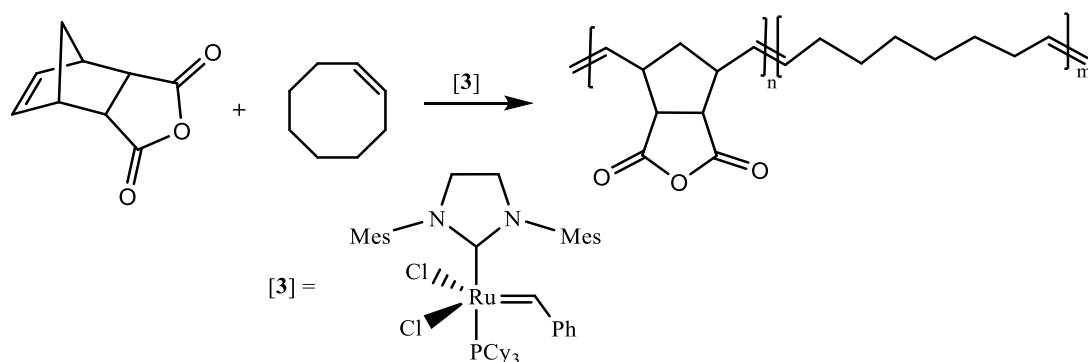
Figura 18. Espectro ^{13}C -RMN (100 Hz, cloroformo-*d*, Me_4Si) del anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA).

En conjunto con las dos técnicas espectroscópicas realizadas, se puede confirmar la obtención exitosa del monómero NDA.

6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO NDA-CO.

Para la obtención del copolímero al azar de NDA-CO, se llevó a cabo una reacción de metátesis de apertura de anillo (ROMP) entre los monómeros NDA y cicloocteno (CO), con una relación 1:1 entre ambos, utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación (**3**); como se muestra en el Esquema 18. La reacción de copolimerización se realizó a temperatura ambiente, en un tiempo de

dos horas. Finalizado este tiempo, el crudo de reacción se precipitó en una disolución de *n*-hexano con estabilizador, como se describió a detalle en la sección experimental.



Esquema 18. Ruta de síntesis del copolímero NDA-CO vía ROMP.

De esta manera, se obtuvo un sólido fibroso de color café con un rendimiento del 98 %. La verificación de la estructura del copolímero obtenido se realizó a partir de los espectros obtenidos de las técnicas: FT-IR y ¹H (¹³C)-RMN.

En el espectro de infrarrojo del copolímero NDA-CO (Figura 19) se observan las siguientes señales características: en 2919 y 2852 cm⁻¹ se presentan dos bandas de intensidad media que corresponden a la tensión de enlace C-H presentes en los grupos alcanos, mientras que la señal correspondiente a la tensión C-H en los carbonos de la insaturación se observa en 3013 cm⁻¹. Asimismo, en 792 cm⁻¹ se observa la señal de flexión asimétrica de los hidrógenos unidos al grupo C=C y, por último, en 1860 y 1777 cm⁻¹ se observan dos señales muy intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo presente en grupos anhídridos (C=O).

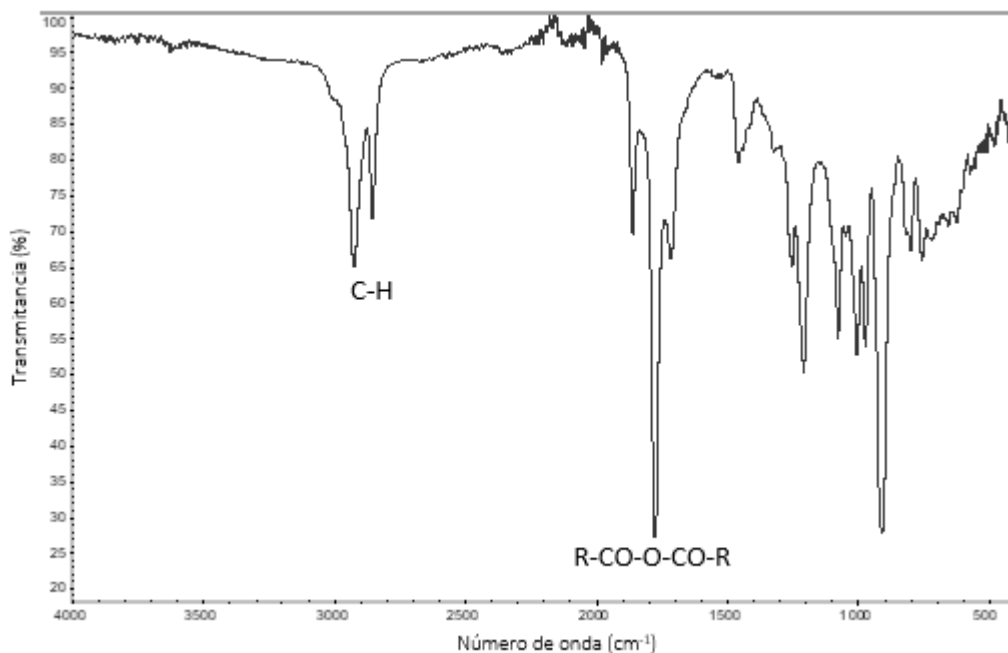


Figura 19. Espectro FT-IR del copolímero NDA-CO.

Por otro lado, en la Figura 20 se muestra el espectro de ^1H -RMN del copolímero NDA-CO. Con $\delta = 5.33$ ppm aparece la señal que integra para los hidrógenos en las posiciones 1 y 5, correspondiente a los dobles enlaces. En $\delta = 3.64$ ppm aparece la señal correspondiente a los dos hidrógenos de los carbonos alfa al grupo anhídrido en la posición señalada como 3. En $\delta = 2.28$ y 1.60 ppm aparecen las señales de los hidrógenos de las posiciones 2 y 4, respectivamente, estos hidrógenos están unidos a carbonos que constituyen la estructura cíclica de cinco miembros del NDA. En $\delta = 2.01$ y 1.26 ppm se observan dos señales intensas de metilenos debido a la presencia de la cadena alquílica proveniente de la apertura e incorporación del monómero CO. Las señales adicionales como $\delta = 3.7$, 2.7 y 0.8 ppm se deben a las distintas conformaciones *cis/trans*, y a los isómeros *exo/endo* del monómero NDA.

Con el análisis de las integrales de las señales 3 (proveniente de la incorporación del NDA) y 7 (proveniente de la incorporación del CO), se determinó que el copolímero al azar posee una composición de monómeros NDA/CO = 0.7/1.3.

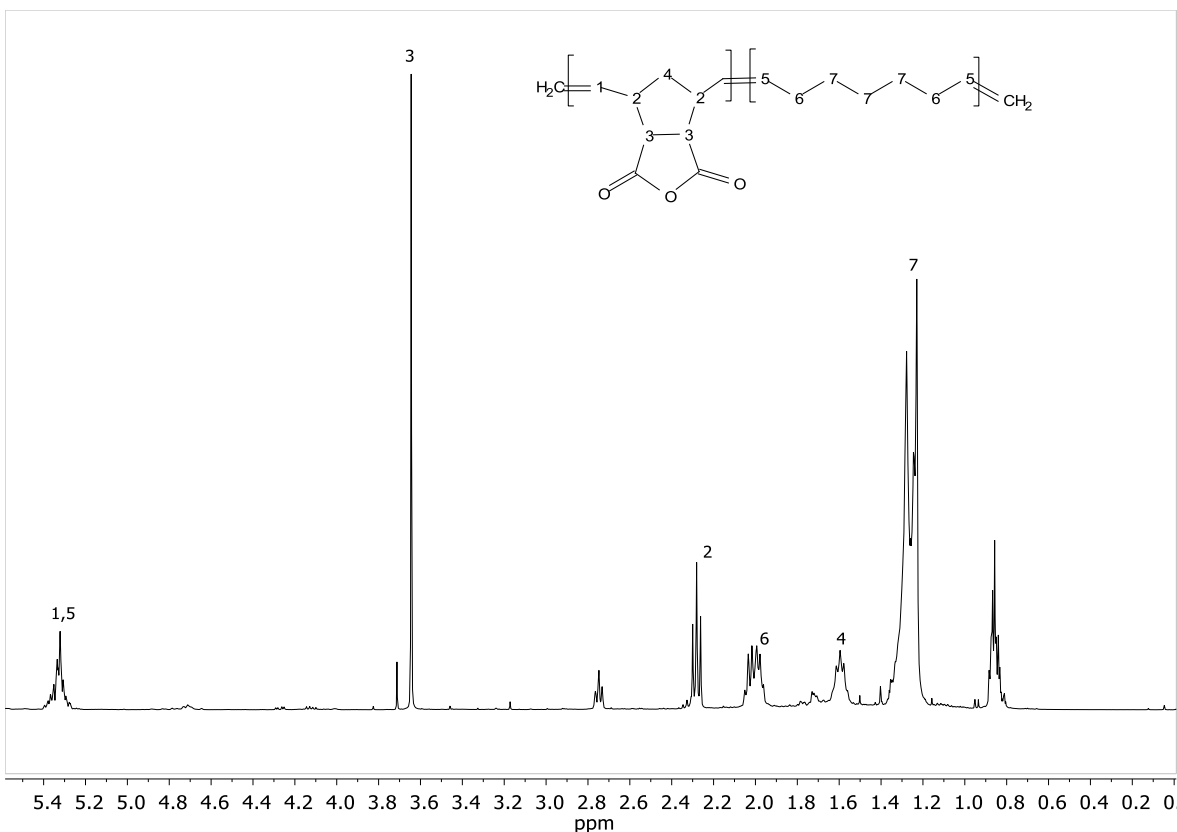


Figura 20. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, cloroformo-*d*, Me_4Si) del copolímero NDA-CO.

En la Figura 21 se muestra el espectro de ^{13}C -RMN del copolímero NDA-CO. Con $\delta = 174.34$ ppm aparece la señal que integra a los carbonos del grupo anhídrido, en posición 8. En $\delta = 129.30$ ppm aparece la señal que integra a los carbonos del doble enlace, en posición 9. En $\delta = 51.45$ ppm aparece la señal que integra a los carbonos sp^3 alfa al doble enlace de las posiciones 2. En $\delta = 32.35$ ppm aparece la señal que integra a los carbonos alifáticos alfa en posición 6. Por último, en $\delta = 28.93$ ppm aparece la señal de los carbonos alifáticos de las posiciones 7 provenientes del monómero cicloocteno. Cabe mencionar, que las señales que no están asignadas en $\delta = 127.87$, 34.09, 31.12, 27.18 y 14.11 ppm corresponden a las diversas conformaciones del copolímero *cis/trans* y también las diversas isomerías provenientes del monómero *exo/endo*.

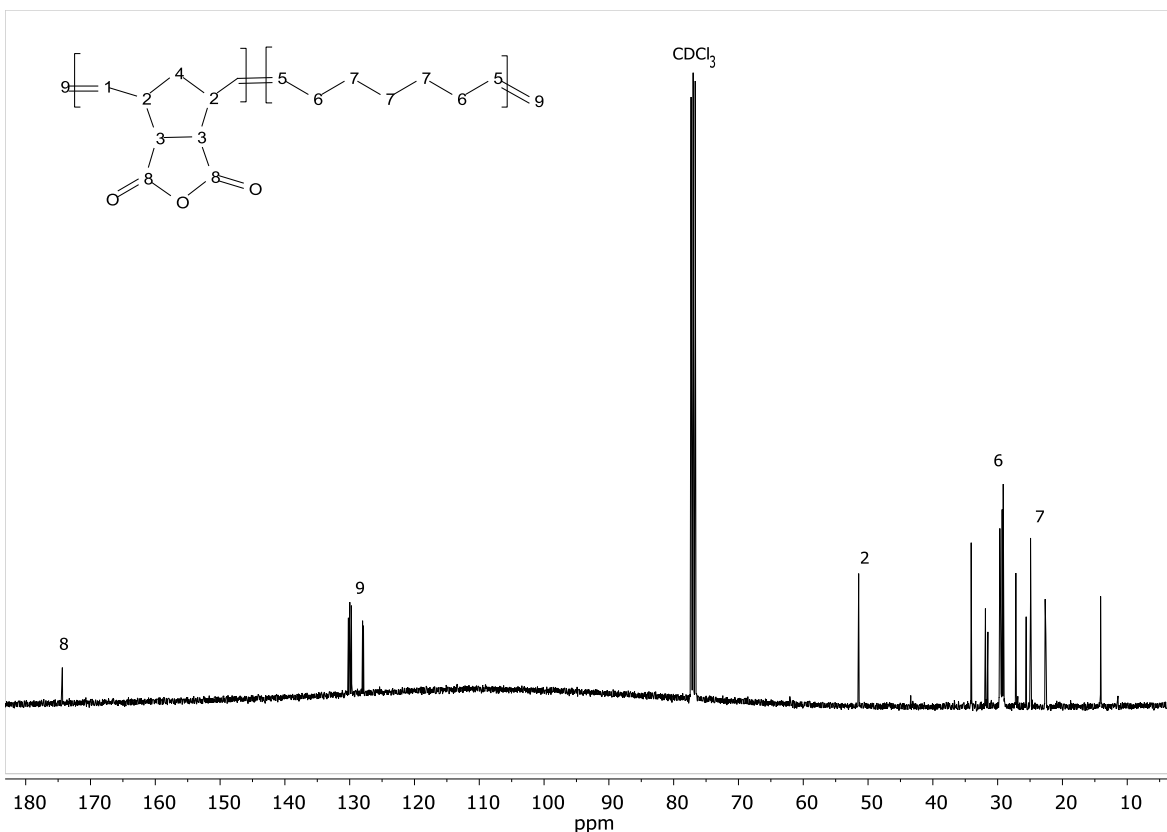
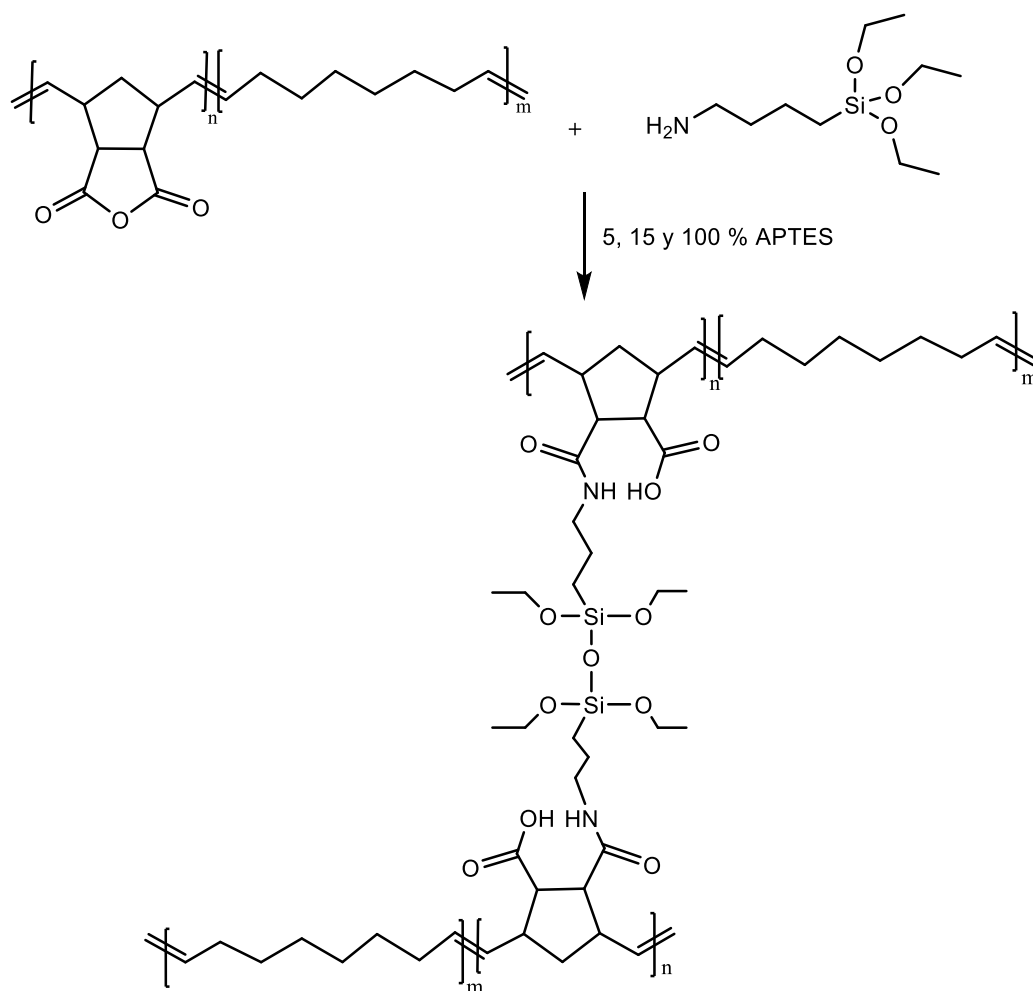


Figura 21. Espectro ^{13}C -RMN (100 MHz, cloroformo-d, Me_4Si) del copolímero NDA-CO.

Con los análisis espectroscópicos realizados, se confirmó la obtención exitosa del copolímero NDA-CO, lo cual permitió continuar con su modificación (entrecruzamiento) para la obtención de los diversos geles poliméricos.

6.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS GELES POLIMÉRICOS SILILADOS (SERIE APTES)

Con el copolímero al azar NDA-CO, se realizó la obtención de los geles poliméricos (serie APTES) usando 3-Aminopropiltrióxidosilano (APTES) como agente entrecruzante, como se muestra en el Esquema 19. En términos generales, la reacción consta de un ataque nucleofílico por parte de los grupos amina del APTES hacia los grupos anhídrido del copolímero, y de manera sincrónica, una condensación entre los grupos trimetilsilil.



Esquema 19. Síntesis de los geles poliméricos a base de NDA-CO (serie APTES).

Asimismo, en las reacciones se utilizaron tres relaciones porcentuales de APTES (5, 15 y 100 %) con respecto a la masa de los grupos anhídrido, presentes en el copolímero. De esta manera, se obtuvieron tres distintos geles poliméricos denotados como “serie APTES”: con un 5 % de APTES (**5/APTES**), un 15 % de APTES (**15/APTES**) y un 100 % de APTES (**100/APTES**); con rendimientos, del 93, 97 y 99 %; respectivamente.

Los geles poliméricos obtenidos son sólidos altamente elásticos, no fibrosos y de color ámbar; y debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos, por el entrecruzamiento, no se realizó la caracterización por espectroscopía RMN en líquido. Por otro lado, debido a que RMN de sólidos provee una menor resolución de las señales, a la requerida (señales anchas y traslapadas), tampoco

fue posible llevar a cabo este análisis. Por lo anterior, los geles poliméricos fueron caracterizado por las técnicas: FT-IR, SEM, porcentaje de hinchamiento y densidad de entrecruzamiento.

En los espectros de infrarrojo (Figura 22) se muestra la comparativa entre el copolímero NDA-CO inicial y la serie APTES. En los espectros del copolímero NDA-CO y la serie APTES se presentan dos bandas de intensidad media que corresponden a la tensión de enlace C-H presentes en los grupos alcanos en 2919 y 2850 cm^{-1} , asimismo, se observa un traslape de estas señales con una nueva señal en los espectros de la serie APTES en la región arriba de 3000 cm^{-1} , las cuales se deben a la absorción del estiramiento del O-H, la cual aparece después de la adición del APTES. Esta señal se ensancha y se intensifica con el aumento del agente entrecruzante debido a la apertura del anillo del anhídrido. Por otro lado, como se muestra en el espectro del copolímero NDA-CO, en 1860 y 1777 cm^{-1} se observan dos señales muy intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo presente en los grupos anhídridos (C=O). Conforme aumenta el porcentaje de APTES, estas señales van disminuyendo de intensidad hasta desaparecer, como en el caso del espectro del **gel 100/APTES**. En su lugar, aparecen dos señales en los espectros de la serie APTES: la primera en 1639 cm^{-1} que se asocia con el estiramiento de los grupos carbonilo perteneciente a los grupos amida, y la segunda señal aparece en 1545 cm^{-1} que corresponde a la flexión de enlace N-H de las amidas. Por último, se aprecia otra nueva señal en los espectros de la serie APTES, la cual corresponde a la tensión es de los enlaces Si-O-Si, en 1079 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con respecto al porcentaje del agente entrecruzante APTES. Los espectros de FT-IR confirman claramente la obtención de la serie APTES.

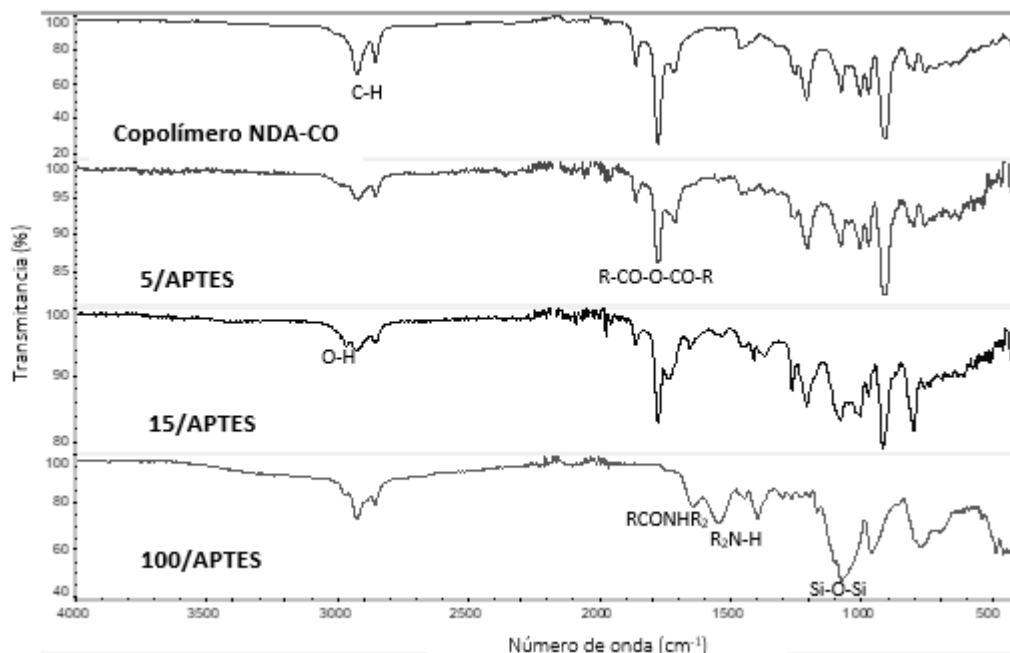


Figura 22. Comparación de los espectros FT-IR del copolímero NDA-CO y la serie APTES.

Con la aparición y desaparición de las señales descritas, se confirma la interconversión de grupos funcionales asociados a la adición del agente entrecruzante APTES.

Por otro lado, en la Figura 23 se muestran las imágenes de SEM con aumentos de x100, x500 y x1000 y una definición de 100, 50 y 10 μm ; para el copolímero NDA-CO y los geles poliméricos **5/APTES** y **100/APTES**. En estas imágenes se puede observar que la morfología inicial del copolímero NDA-CO es lisa. Sin embargo, cuando se adiciona un 5 % APTES (**5/APTES**) la morfología se vuelve ligeramente rugosa y fibrosa, conservando algunas áreas lisas en la superficie. Al modificarse con un 100 % de agente entrecruzante (**100/APTES**) se observa que la morfología se torna totalmente rugosa, y existe una textura altamente fibrosa en la superficie.

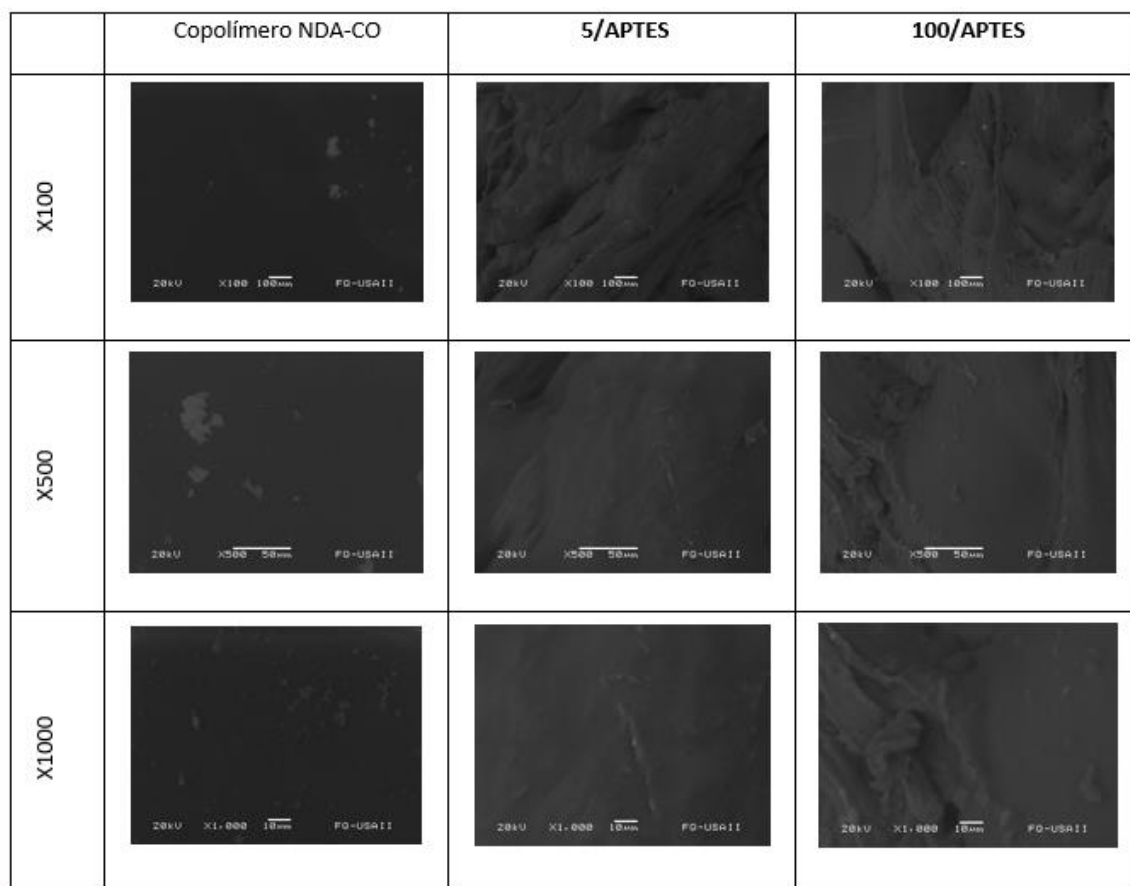


Figura 23. Imágenes SEM a x100, x500 y x1000 aumentos para el copolímero NDA-CO, y los geles poliméricos 5/APTES y 100/APTES.

De manera simultánea al análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó el microanálisis semicuantitativo EDS-SEM, para determinar la cantidad porcentual del elemento silicio (Si) en la serie APTES. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, y confirman un aumento en el porcentaje de silicio, en el gel, conforme aumentó la cantidad de APTES adicionada. Esto a su vez se ve reflejado en el aumento del entrecruzamiento para cada uno de los geles de la serie APTES. Cabe recalcar que, al ser un análisis semicuantitativo, sólo se obtiene una tendencia relativa de la proporción de silicio con respecto a otros elementos (por ejemplo, carbono, oxígeno) que se encuentran en los geles.

Tabla 4. Porcentaje de silicio obtenido mediante microanálisis EDS-SEM para el copolímero NDA-CO y la serie APTES.

Polímero	% Si
Copolímero NDA-CO	0.1
5/APTES	1.7
15/APTES	4.0
100/APTES	6.8

Con los análisis realizados anteriormente se confirmó la modificación del copolímero NDA-CO y la obtención exitosa de la serie APTES. Ahora es posible terminar su caracterización determinando su hinchamiento y densidad de entrecruzamiento.

Para la caracterización del porcentaje de hinchamiento de la serie APTES, se cortó una película de cada uno de los geles poliméricos en 8 partes, con pesos similares, y se colocaron en 8 disolventes distintos de manera independiente; dejándose durante un periodo de tiempo, como se describió en la sección experimental. En las Tablas 5 y 6 se pueden observar los distintos porcentajes de hinchamiento en función de los disolventes empleados, ordenados de acuerdo con su polaridad, del menos polar al más polar (excluyendo las mezclas petróleo y aceite de naranja).

Tabla 5. Porcentaje de hinchamiento del copolímero NDA-CO y el gel polimérico 5/APTES.

		Copolímero NDA-CO			5/APTES		
No.	Disolvente	Polímero sin disolvente [g]	Polímero con disolvente [g]	Hinchamiento (%)	Gel sin disolvente [g]	Gel con disolvente [g]	Hinchamiento (%)
		Disolventes orgánicos			Disolventes orgánicos		
1	Petróleo	0.186	0.190	2	0.188	0.259	37
2	n-Hexano	0.175	0.183	5	0.185	0.199	7
3	Tolueno	0.198	0.382	93	0.169	0.275	63

4	Cloroformo	0.152	-	-	0.199	0.806	305
5	1,2-dicloroetano	0.165	-	-	0.157	0.945	503
6	Metanol	0.168	0.246	46	0.219	0.310	42
7	Agua	0.181	0.195	8	0.179	0.181	1
		Disolventes verdes			Disolventes verdes		
8	Aceite de naranja	0.139	0.310	123	0.192	0.415	115

(-) Los copolímeros NDA-CO (sin entrecruzar) se disolvieron por completo en los disolventes 4 y 5.

Tabla 6. Porcentaje de hinchamiento de los geles poliméricos 15/APTES y 100/APTES.

No.	Disolvente	15/APTES			100/APTES		
		Gel sin disolvente [g]	Gel con disolvente [g]	Hinchamiento (%)	Gel sin disolvente [g]	Gel con disolvente [g]	Hinchamiento (%)
		Disolventes orgánicos			Disolventes orgánicos		
1	Petróleo	0.193	0.260	35	0.215	0.232	8
2	n-Hexano	0.137	0.143	5	0.273	0.277	1
3	Tolueno	0.171	0.274	60	0.141	0.172	23
4	Cloroformo	0.225	0.477	112	0.202	0.314	56
5	1,2-dicloroetano	0.235	0.476	103	0.157	0.190	21
6	Metanol	0.235	0.360	53	0.233	0.333	43
7	Agua	0.180	0.181	1	0.242	0.263	9
		Disolventes verdes			Disolventes verdes		
8	Aceite de naranja	0.156	0.265	70	0.246	0.278	13

En general, el porcentaje de hinchamiento depende de dos factores, la afinidad del polímero por el disolvente y el grado de entrecruzamiento.

En lo que respecta a la afinidad del polímero, cuanto mayor sea la interacción polímero-disolvente debido a la similitud de polaridades, el gel experimentará un mayor hinchamiento. Como se observa en la gráfica de la Figura 24, de acuerdo con el orden creciente de la polaridad de los disolventes, se observa un aumento en el porcentaje de hinchamiento, el cual, alcanza un máximo en el 1,2-dicloroetano y el cloroformo (excepto con el copolímero NDA-CO); y posteriormente, con el resto de los disolventes empieza a haber un descenso (exceptuando a los disolventes verdes). En otras palabras, los geles poliméricos mostraron un comportamiento medianamente polar y más afín a disolventes orgánicos, esto se debe a que en su estructura está conformado por cadenas alquílicas no polares, y grupos polares como las amidas, anhídridos y siloxanos.

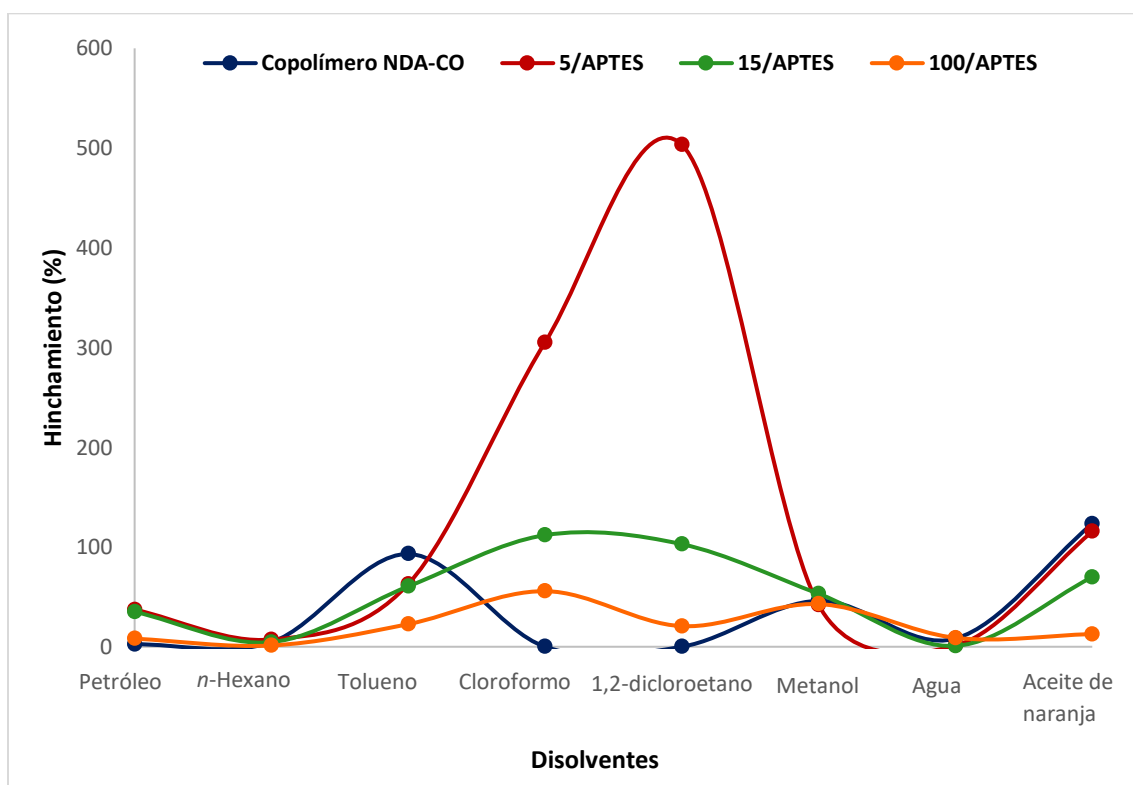


Figura 24. Porcentaje de Hinchamiento del copolímero NDA-CO y la serie APTES.

En lo que respecta al grado de entrecruzamiento del gel polimérico, a mayor grado de entrecruzamiento hay menor espacio en la estructura del gel (volumen libre) y menor movimiento segmental de las cadenas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 25; lo que impide la difusión del disolvente en las cavidades y en consecuencia hay un menor hinchamiento.

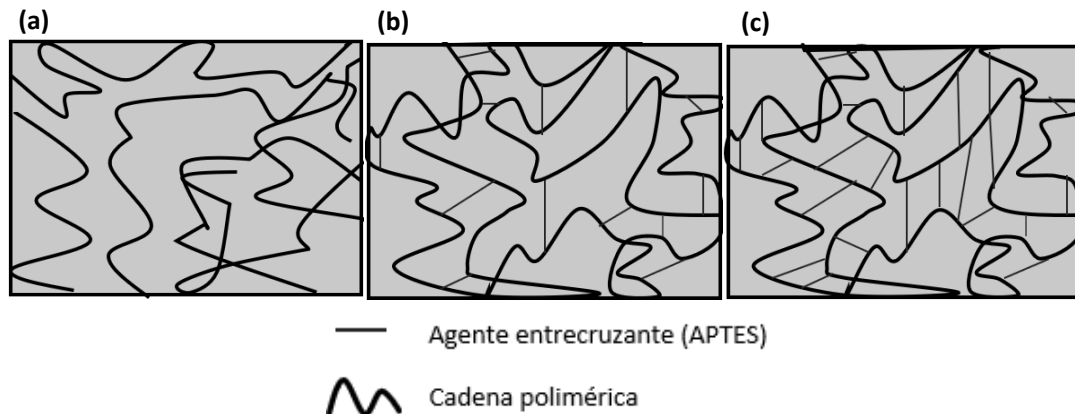


Figura 25. Representación esquemática de las estructuras del copolímero NDA-CO (a) y la serie 5/APtes (b) y 100/APTES (c).

Un claro ejemplo de lo antes dicho es el copolímero NDA-CO que se disolvió en cloroformo y 1,2-dicloroetano debido a que, al no estar reticulado (Figura 25 a) las moléculas del disolvente separan las cadenas del polímero hasta formar una disolución. En contraste, la serie APtes, en donde los polímeros se encuentran entrecruzados y su estructura es similar a una red (Figura 25 b y c), las moléculas del disolvente no llegan a separar las cadenas debido a los puntos de entrecruzamiento de la red polimérica. Esta característica que tienen los geles entrecruzados de ser insolubles en cualquier disolvente es la que se aprovechará para obtener un catalizador heterogéneo de metátesis, que permita su fácil recuperación del crudo de reacción.

Adicionalmente, con el porcentaje de hinchamiento se determinó la densidad de entrecruzamiento n de la serie APtes, con el uso de la ecuación de Flory-Renher (Ecuación 4).⁷⁴⁻⁷⁶ Específicamente, se utilizaron los valores de porcentaje de hinchamiento de la serie APtes en cloroformo, debido a que en tal disolvente se presentó un mayor hinchamiento junto con el 1,2-dicloroetano, pero se prefirió utilizar el cloroformo debido a su facilidad de manejo y menor costo.

$$n = \frac{[\ln(1 - v_2) + v_2 + X_{12}v_2]}{V_2 \left(v_2^{1/3} - v_2/2 \right)} \dots \dots \dots (4)$$

Los diferentes parámetros de solubilidad δ_1 y los parámetros de interacción polímero-disolvente χ_{12} , fueron calculados por el método de contribución de grupos y reportados por Zárate-Saldaña.⁷⁷ Los valores de los parámetros δ_1 y χ_{12} , así como la metodología de cálculo de la densidad de entrecruzamiento, se muestran en la Tabla anexo 1 en la sección de anexos.

En la Tabla 7 se presentan los valores la densidad de entrecruzamiento (n), la masa molar de cadenas entre los puntos de entrecruzamiento (M_c) y el número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento para la serie APTES.

Tabla 7. Valores de densidad de entrecruzamiento n , masa molar de cadenas entre los puntos de entrecruzamiento M_c y el número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento para la serie APTES.

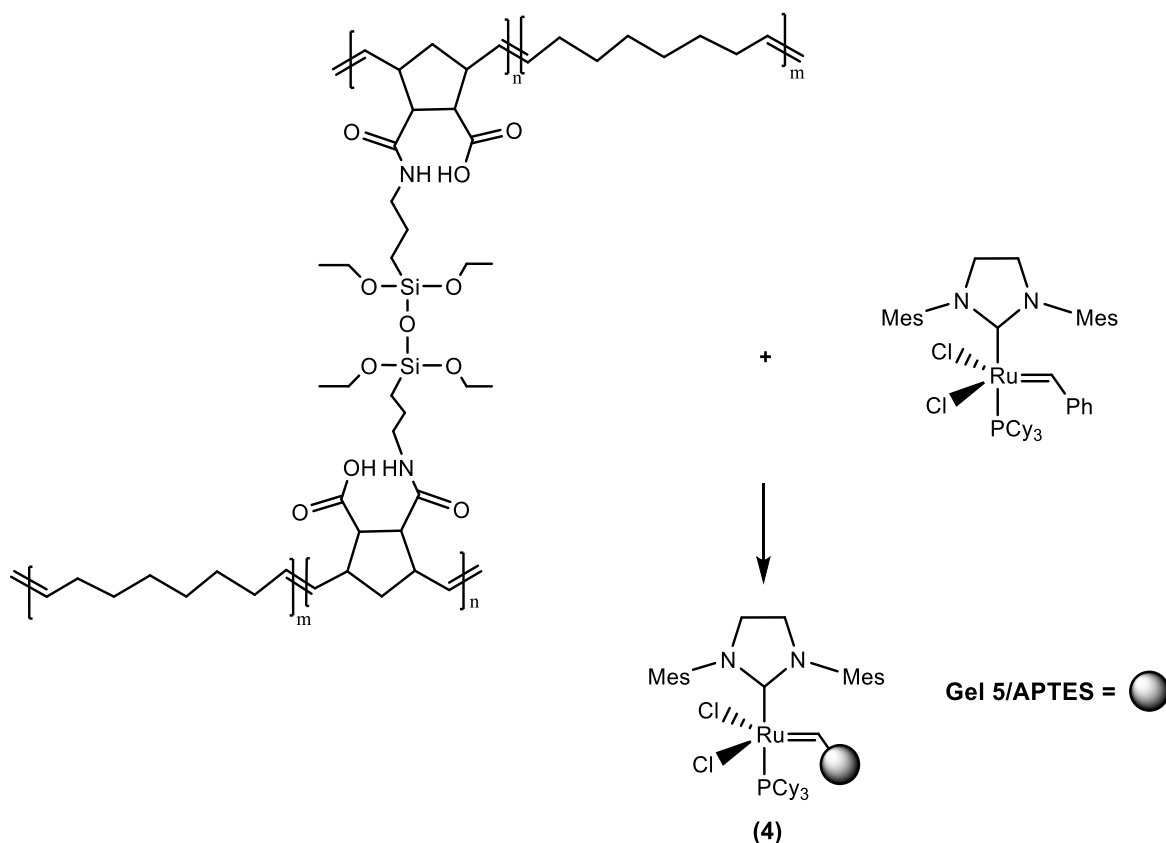
% APTES	n (mol/cm ³) (10 ⁴)	M_c (g/mol)	Núm. de segmentos entre puntos de entrecruzamiento
5	0.592	19,887	73
15	13.596	704	3
100	50.725	183	1

Como se observa en la Tabla 7 al aumentar la adición de agente entrecruzante (APTES) aumenta también la densidad de entrecruzamiento; estos valores se encuentran en concordancia con los valores de M_c , la cual brinda información sobre la masa molar de las cadenas del gel entre los puntos de entrecruzamiento, los cuales van disminuyendo con respecto a la cantidad de APTES adicionado. Por último, el número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento proporciona una estimación sobre la relación entre la cantidad de segmentos que conforman el copolímero NDA-CO por cada agente entrecruzante, de esta forma se observa que al aumentar la adición de APTES el número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento va disminuyendo, hasta llegar a una relación dónde todos los segmentos se encuentran entrecruzados como es el caso del gel **100/APTES**, en otras palabras, entre puntos de entrecruzamiento solo hay una unidad copolimérica de NDA-CO.

Los valores encontrados con este cálculo están en total concordancia con lo esperado, a mayor porcentaje de adición de agente APTES, mayor entrecruzamiento se observa; y por lo tanto las cavidades donde el disolvente se alojará para llevar a cabo el hinchamiento del gel, serán de menor tamaño.

6.4. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE METÁTESIS

Posterior a la síntesis y caracterización de la serie APTES, se seleccionó el gel **5/APTES** como soporte para la obtención del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) (ver Esquema 20) debido a sus altos porcentajes de hinchamiento. Gracias a ellos, se tendrá una buena absorción del catalizador en soporte polimérico. El catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) se preparó *in situ* adicionando una disolución 5.55×10^{-6} mol/mL del catalizador de Grubbs de segunda generación (**3**), al gel 5/APTES, agitando, a temperatura ambiente, durante un lapso 72 horas (*Reacción 1*, Tabla 8). Transcurrido el tiempo de reacción, se observó que el gel **5/APTES** se degradó formando oligómeros. Esto se debió a que el gel polimérico reaccionó vía metátesis intramolecular debido a los dobles enlaces que contiene en su estructura. Por este motivo, se modificaron las cantidades y condiciones de la reacción. Entonces, se realizó una segunda prueba, empleando una disolución 1.18×10^{-6} mol/mL del catalizador **3**, a temperatura ambiente, en agitación, durante un lapso de 24 horas (*Reacción 2*, Tabla 8). En la Tabla 8 se resumen las condiciones de reacción para la obtención del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**).



Esquema 20. Síntesis del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**).

Tabla 8. Condiciones de reacción para la obtención del catalizador heterogéneo de metátesis (4).

Reacción	Gel usado	Catalizador usado	Tiempo de formación del catalizador (h)	Temperatura (°C)	Concentración de la disolución de catalizador (mol/mL)
1	5/APTES	3*	72	Ambiente	5.55×10^{-6}
2	5/APTES	3*	24	Ambiente	1.18×10^{-6}

* Catalizador de segunda generación de Grubbs.

Debido a que el catalizador **3** se coordina con algún doble enlace del gel llevando a cabo una reacción de metátesis, donde se rompen los dobles enlaces y posteriormente se forman dos nuevos dobles enlaces, esto provoca que las cadenas del gel se rompan permitiendo que se llegue a degradar el gel al someterlo durante un lapso prolongado como fue el caso de la reacción 1. Al reducir el tiempo de formación del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) (reacción 2), no se observó la degradación del gel y se obtuvo un catalizador potencial para su uso. El catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) obtenido es sólido altamente elástico, no fibroso y de color rojo oscuro. Posteriormente, el catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) se aisló en un matraz bajo atmósfera de N₂ para mantenerlo activo.

6.5. EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO EN UNA REACCIÓN DE DEPOLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS

En esta sección, se presentan los resultados de la reacción de depolimerización vía metátesis del hule natural de Oaxaca (HNO) proveniente del árbol de *Hevea brasiliensis*. Esta reacción permitió evaluar la efectividad del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**).

Como paso previo a la reacción de depolimerización fue necesario realizar la caracterización del HNO mediante ¹H-RMN, para determinar su estructura química y composición de isómeros; y si el hule contenía impurezas que ameritaran algún proceso de purificación.

En la Figura 26 se muestra espectro de ^1H -RMN del HNO, y en éste se observan las señales esperadas para una estructura de poliisopreno con isomería *cis* en el doble enlace, sin ninguna impureza que amerite su remoción. Con un desplazamiento de 5.11 ppm (s) aparece la señal que corresponde al hidrógeno unido al carbono del doble enlace. En 2.03 ppm (s) aparece la señal que integra para los hidrógenos equivalentes correspondientes a los metilenos ($-\text{CH}_2-$). Por último, en 1.67 ppm (s) se observa la señal que integra para los tres hidrógenos equivalentes del sustituyente metileno ($-\text{CH}_3$).

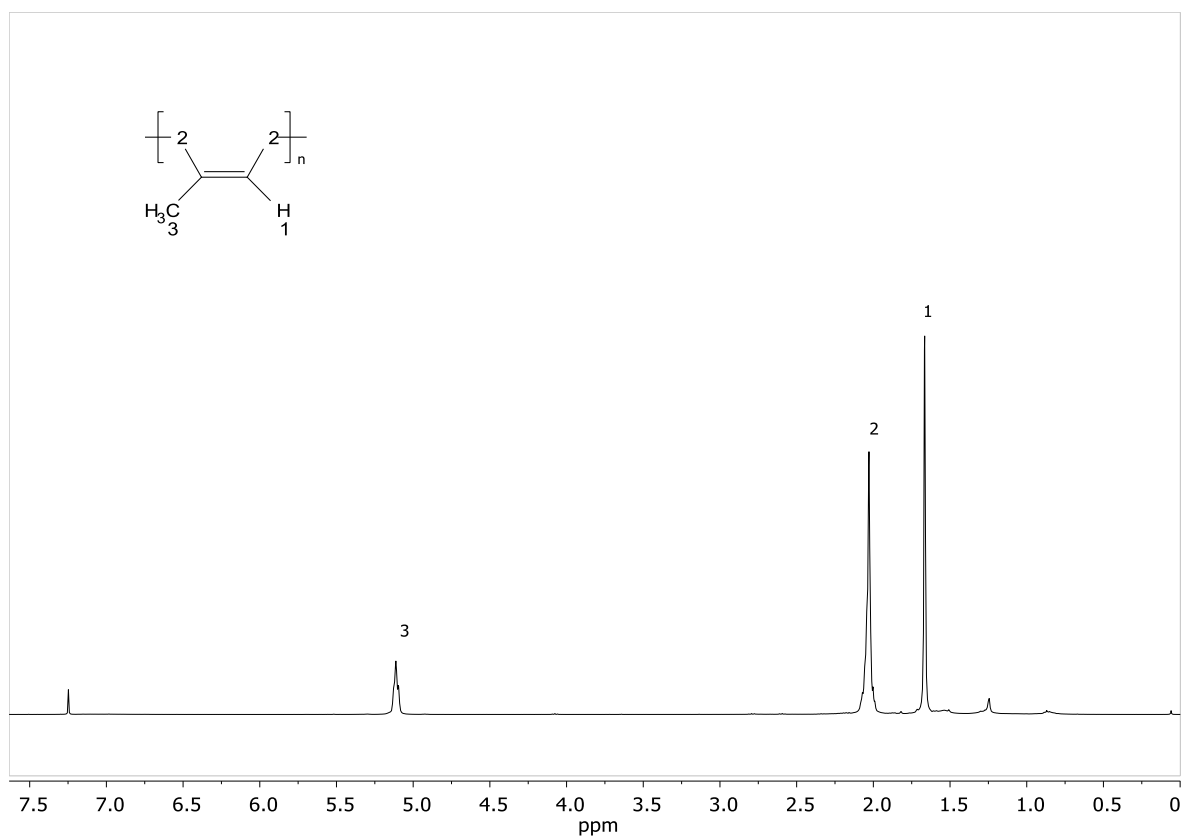
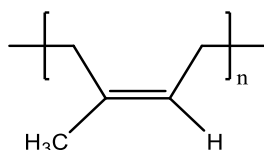


Figura 26. Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, *cloroformo-d*, Me_4Si) del hule natural de Oaxaca (HNO).

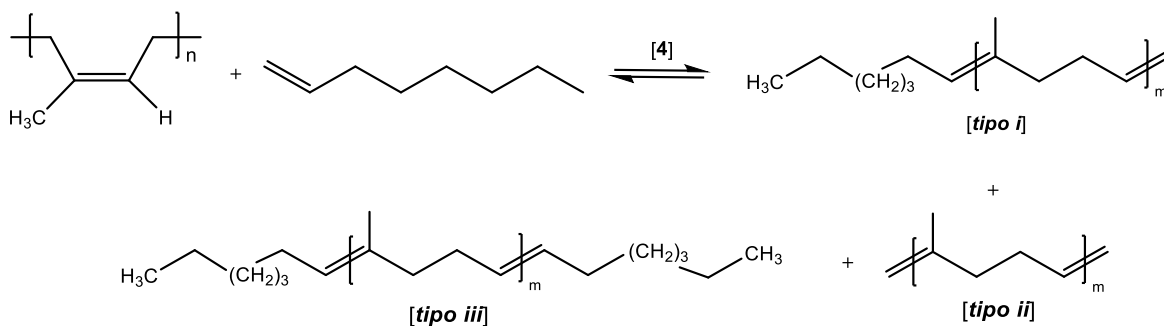
Adicionalmente, con este espectro se determinó que el HNO está compuesto en un 99.9 % por *cis*-1,4-poliisopreno (ver Esquema 21); ya que la señal de los hidrógenos del doble enlace, los grupos metileno y el metilo del isómero *trans*-1,4-poliisopreno se presentan en un desplazamiento químico mayor con respecto a las observadas con el isómero *cis* (diferencia aproximada de 0.1-0.2 ppm). El peso molecular en número de este hule reportado por el grupo de investigación es de $M_n = 137,941$ g/mol con un índice de polidispersidad (PDI) de 1.6, el cual fue determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).⁷⁸



Esquema 21. Estructura del *cis*-1,4-poliisopreno, presente en un 99.9 % en el hule natural Oaxaca.

Con la estructura del HNO elucidada, y comprobando que no existen impurezas que afecten en reacciones subsecuentes y/o en el catalizador, se realizó la depolimerización vía metátesis intermolecular, empleando el catalizador heterogéneo de metátesis (4); utilizando como agente de transferencia de cadena (ATC) al 1-octeno, con una relación molar de dobles enlaces hule/ATC ([C=C]/ATC) de 1:1; a 40 °C y 48 h de reacción, como se detalla en la sección experimental.

En el Esquema 22 se muestra la reacción de depolimerización vía metátesis intermolecular del HNO. Tal esquema presenta todos los posibles productos de depolimerización debido al uso de la olefina asimétrica 1-octeno; de esta reacción se pueden obtener: a) oligómeros formados por unidades de isopreno, un grupo terminal metileno y un grupo terminal hepteno (**tipo i**); b) oligómeros con unidades de isopreno y grupos terminales *bis*-metileno (**tipo ii**); y c) oligómeros con unidades de isopreno y grupos terminales *bis*-hepteno (**tipo iii**).



Esquema 22. Reacción de depolimerización vía metátesis intermolecular del hule natural de Oaxaca en presencia del catalizador heterogéneo de metátesis (4).

La reacción de depolimerización se realizó exitosamente, obteniéndose como producto un líquido color ocre con aspecto viscoso, con un rendimiento excelente, del 99 %. Este producto fue caracterizado por ¹H-RMN como se muestra en la Figura 27.

Al analizar este espectro, se observó que el producto de depolimerización obtenido fue el que contiene grupos terminales *bis*-hepteno (**tipo iii**). Este espectro presenta la señal de los tres

hidrógenos equivalentes de los metilos (-CH₃) con un desplazamiento de 0.91 ppm (m). La señal en 1.26 ppm (m) corresponde a los dos hidrógenos de los grupos metileno alfa al metilo terminal. La señal en 1.37 ppm (m) integra para los seis hidrógenos de los metilenos de la cadena alifática. En 1.68 ppm (m) se observa la señal del metilo de la unidad de isopreno. En 2.04 ppm aparece la señal de los metilenos de hule con un traslape de la señal de los metilenos de la olefina. En 5.12 ppm (m) y en 5.35 ppm (m) aparecen las señales de los hidrógenos de los dobles enlaces. Por último, en 3.67 ppm aparece la señal del disolvente 1,2-dicloroetano usado para el análisis. De igual manera, en este espectro se logró detectar en 6.58 ppm una señal que se puede asociar a oligómeros de degradación del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**), esto se debe al que el gel posee dobles enlaces en su estructura, los cuales reaccionaron simultáneamente a la depolimerización del HNO.

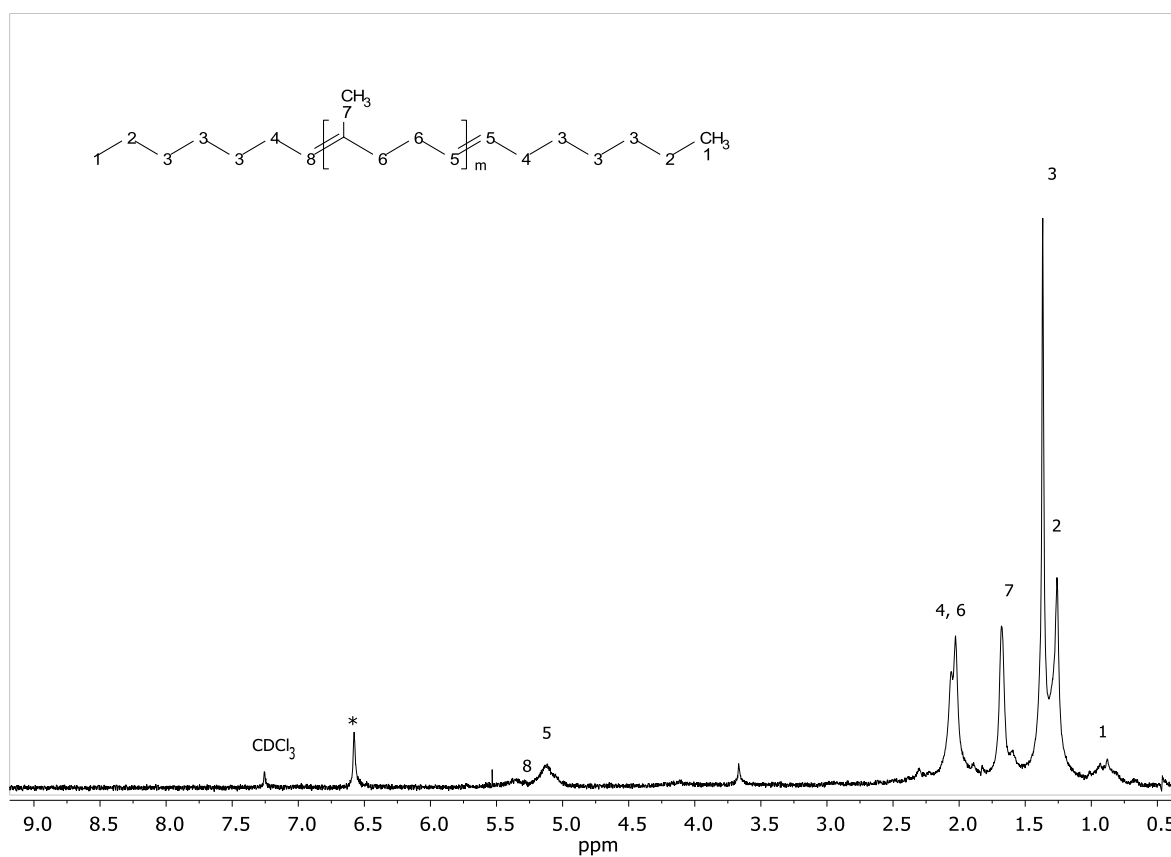
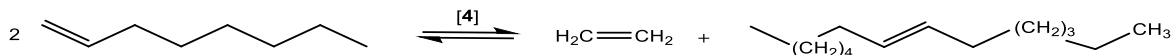


Figura 27. Espectro de ¹H-RMN (90 MHz, cloroformo-d) de los productos de depolimerización del hule natural de Oaxaca; (*) señal de los oligómeros de degradación del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**).

Adicionalmente, se realizó el análisis de las integrales de los grupos terminales $=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$; y se determinó que, experimentalmente, el número de unidades repetitivas de isopreno en el producto de depolimerización fue $m = 1.49$, con un peso molecular en número total de 297.32 g/mol; en comparación con los valores teóricos (productos **tipo iii**) de $m = 1$ y una masa molar de 264 g/mol. Esto significa, que esta reacción de metátesis en presencia del catalizador heterogéneo (**4**), no sólo posee excelentes rendimientos, si no también permitió la degradación controlada del hule para la formación de productos preferentemente del **tipo iii**, con una reducción del peso molecular de tres órdenes de magnitud (de 137, 941 g/mol a 297.32 g/mol).

En este punto es importante mencionar que, aunque la reacción se llevó a cabo con el mayor grado de depolimerización posible, el producto con grupos terminales *bis*-hepteno detectado por $^1\text{H-RMN}$, no era el producto mayoritario esperado. Debido a que el que el ATC 1-octeno usado es una olefina asimétrica, se esperaba la obtención del dieno monomérico (formado por un grupo terminal metileno y un grupo terminal hepteno (**tipo i**));⁷⁹ como producto mayoritario.

Una posible explicación para lo anterior es la presencia de la reacción secundaria de *self*-metátesis del 1-octeno (ATC) para formar etileno y 7-tetradeceno (Esquema 23).



Esquema 23. Reacción de *self*-metátesis del 1-octeno.

Como se puede observar, esta posible reacción secundaria produce etileno gaseoso, el cual es liberado del medio de reacción; de esta manera el fragmento metileno no estará disponible para seguir participando en la formación de productos de metátesis, específicamente para la formación de los productos de **tipo i**; quedando en su lugar, un nuevo ATC *bis*-hepteno capaz de reaccionar con el HNO y formar los productos de **tipo iii**.

En general, este tipo de reacciones son complicadas desde el punto de vista químico, debido a que el *cis*-1,4-poliisopreno tiene baja tensión en su estructura y se encuentra estéricamente impedido debido a la presencia de un grupo metilo directamente enlazado al carbono del doble enlace, lo cual dificulta su coordinación con el centro activo de Ru; por lo antes dicho, las depolimerizaciones vía metátesis requieren catalizadores altamente estables y selectivos, como los catalizadores de Grubbs. En este sentido, el catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) resultó ser eficiente y capaz de

llevar a cabo la reacción, pero es necesario profundizar en el estudio del control y la formación de productos, debido a la posible presencia de reacciones secundarias, efectos estructurales y físicos del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**). El catalizador (**4**) tiene una estructura diferente al catalizador de Grubbs de segunda generación, debido a que contiene grupos oxigenados, sililados, amidas y ácidos, que pueden afectar la forma en la que se coordinan el ATC y el HNO. Adicionalmente, la difusión de los reactivos estará determinada por la estructura del gel polimérico, y por ende, las propiedades del catalizador como son la estabilidad y selectividad serán diferentes a sus homólogos homogéneos del tipo Grubbs.

Los resultados obtenidos, presentan un panorama prometedor para el uso del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**) en reacciones de depolimerización vía metátesis, pero es necesario más pruebas que ayuden a elucidar su mecanismo de acción, por lo que se plantean las siguientes perspectivas:

- a) Hacer un análisis minucioso, con ayuda de las técnicas de cromatografía líquida (HPLC) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), las cuales proporcionarán más información de los productos de la reacción de depolimerización, y sus respectivas masas moleculares.
- b) En el caso del catalizador heterogéneo de metátesis (**4**), realizar pruebas exhaustivas para la determinación de los valores del TON y TOF, para obtener información sobre la eficiencia y rendimiento de este nuevo catalizador.
- c) Usar los ligantes del catalizador como puntos de anclaje al gel polimérico, para evitar la degradación de este en la reacción de depolimerización de metátesis.
- d) Utilizar diversos ATC simétricos para comprender los procesos químicos de coordinación con el catalizador heterogéneo de metátesis (**4**), y que ayuden a comprender los procesos físicos de difusión en la estructura del gel polimérico.

Con base en los resultados obtenidos, el desarrollo de catalizadores heterogéneos en el campo de la metátesis, con el uso soportes poliméricos a base de derivados de norborneno y cicloocteno, es prometedor; permitiendo su aplicación potencial a nivel industrial. En las últimas décadas, se ha registrado un aumento en el uso de catalizadores heterogéneos para promover el desarrollo de procesos sustentables.

7. CONCLUSIONES

En la presente investigación, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El monómero anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) fue sintetizado a través de la reacción Diels-Alder, con un alto rendimiento del 83 %. Su caracterización por las técnicas FT-IR y $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -RMN confirmó la estructura e isomerías *exo/endo* de 45.45% y 54.55%; respectivamente.
- El copolímero al azar con base en los monómeros anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) y cicloocteno (CO), fue sintetizado vía ROMP empleando el catalizador de Grubbs de segunda generación, con un rendimiento del 98 %. Asimismo, su caracterización por las técnicas FT-IR y $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ -RMN confirmó la estructura y sus diversas conformaciones *cis/trans* e isomerías *exo/endo* provenientes del monómero NDA. Se determinó que el copolímero al azar posee una composición de monómeros NDA/CO = 0.7/1.3 (35% / 65%).
- Se sintetizaron diversos geles poliméricos a base de NDA-CO empleando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) como agente entrecruzante, con relaciones de porcentaje en masa de (grupos anhídrido) / (agente entrecruzante) de: 5, 15 y 100 % con altos rendimientos del 93, 97 y 99 %; respectivamente. Su caracterización por las técnicas FT-IR y SEM confirmó la obtención de los geles poliméricos con grupos amidas, anhídridos en la cadena principal y grupos siloxanos como puntos de entrecruzamiento en su estructura.
- La obtención del porcentaje de hinchamiento indicó que los geles poliméricos mostraron un comportamiento medianamente polar y más afín a disolventes orgánicos esto debido a que en su estructura está conformado por cadenas alquílicas no polares, y grupos polares. Por lo cual, se obtuvo altos porcentajes de hinchamiento con el gel polimérico de 5 % APTES, principalmente con el disolvente 1,2-dicloroetano, alrededor de 503 %, esto debido a la afinidad del polímero por el disolvente y el grado de entrecruzamiento.
- La estimación de la densidad de entrecruzamiento confirmó a mayor grado de entrecruzamiento hay menor espacio en la estructura del gel (volumen libre) y menor movimiento segmental de las cadenas, lo que impide la difusión del disolvente en las cavidades y en consecuencia hay un menor hinchamiento.
- Se sintetizó exitosamente un catalizador heterogéneo de metátesis, empleando el complejo Ru-alquilideno [$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$] conocido como catalizador de Grubbs de segunda generación,

soportado en el gel polimérico sililado con 5 % APTES. El catalizador heterogéneo de metátesis se logró mantener activo para su uso.

- La depolimerización vía metátesis del hule natural de Oaxaca con peso molecular inicial de 137,941 g/mol, se realizó exitosamente, con un rendimiento del 99 %; empleando el catalizador heterogéneo de metátesis (**4**). Asimismo, la depolimerización se realizó en forma controlada debido a que el análisis de grupos terminales por RMN demostró que el número de unidades repetitivas y el peso molecular de los oligómeros, teóricos ($m = 1$, masa molar = 264 g/mol) y experimentales ($m = 1.49$, masa molar = 297.32 g/mol), muestran gran concordancia. ^1H -RMN confirmó que los oligómeros con grupos terminales *bis*-hepteno (**tipo iii**) son los productos mayoritarios.
- Se encontró que el agente de transferencia 1-octeno utilizado experimenta una reacción secundaria de *self*-metátesis debido a que es una olefina asimétrica con un doble enlace en su estructura.
- Los geles poliméricos sililados sirvieron como un buen soporte, debido a que su estructura proporcionó la libre difusión y desorción de los reactivos y productos, permitiendo obtener un catalizador heterogéneo de metátesis, eficiente en reacciones de depolimerización. Sin embargo, deben mejorarse algunos aspectos, como el cambio en los puntos de anclaje, para evitar su degradación.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Xiao, T. *et al.* The Catalyst Selectivity Index (CSI): A Framework and Metric to Assess the Impact of Catalyst Efficiency Enhancements upon Energy and CO₂ Footprints. *Top. Catal.* **58**, 682–695 (2015).
2. Carballo Suárez, L. M. *Introducción a la catálisis heterogénea*. (Universidad Nacional de Colombia, 2002).
3. Fogler, H. S. Catálisis y reactores catalíticos. in *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* 709–710 (Pearson Educación, 2008).
4. Wisniak, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educuation Chimcia* **21**, 60–69 (2010).
5. Shiver, D. F., Atkins, P. W. & Langford, C. H. Catálisis. in *Química inorgánica. II vol. Volumen 2* 755–761 (Reverte, 1998).
6. Odetti, H. S., Bottani, E. J., Pliego, O. H. & Villareal, E. R. Termodinámica y termoquímica. in *Química General* 229–233 (Universidad Nacional del Litoral, 2006).
7. Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. Catálisis homogénea y heterogénea. in *Química inorgánica* 786–808 (Pearson Educación, 2006).
8. Klages, F. Reacciones lentas y catálisis. in *Tratado de química orgánica: Química orgánica sistemática* vol. Volumen 1 42–45 (Reverte, 2006).
9. Bender, M. L. & Brubacher, L. J. Las bases de la catálisis. in *Catálisis y acción enzimática* 10–21 (Reverte, 1977).
10. Hagen, J. Introduction. in *Industrial Catalysis* 1–16 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
11. V. Twigg, M. *Catalyst Handbook. Catalyst Handbook* (Manson Pub., 1996).
12. Himmelblau, D. M. Introducción a los cálculos de ingeniería química. in *Principios básicos y cálculos en ingeniería química* 67–70 (Pearson Educación, 1997).
13. Lloyd, L. *Handbook of Industrial Catalysts*. (Springer Science & Business Media, 2011).
14. End, N. & Schöning, K.-U. Immobilized Catalysts in Industrial Research and Application. in

- Immobilized Catalysts: Solid Phases, Immobilization and Applications* 241–271 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
15. De Paula, J. Catálisis homogénea. in *Química-Física* 839–840 (Ed. Médica Panamericana, 2007).
 16. Fuentes Moyado, S. Catálisis Homogénea. in *Catalizadores* (ed. Fondo de Cultura Económica) (2016).
 17. Claramunt Vallespí, R. M. & Esteban Santos, S. Tipos de catálisis. in *Catálisis en química orgánica* 20–21 (UNED, 2017).
 18. van Leeuwen, P. W. N. M. Introduction. in *Homogeneous Catalysis* 1–28 (Springer Netherlands, 2004).
 19. Castells, X. E. Posibilidades de valorización de material filtrante y catalizadores agotados. in *Reciclaje de residuos industriales: Residuos solidos urbanos y fangos de depuración* 618–619 (Ediciones Díaz de Santos, 2012).
 20. Hagen, J. Homogeneously Catalyzed Industrial Processes. in *Industrial Catalysis* 47–80 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
 21. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. & Turek, T. Heterogenous Catalysis and Solid Catalysts 1. Fundamentals. in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* 565–582 (2012).
 22. Bergbreiter, D. E. Applications of Catalysts on Soluble Supports. 113–176 (2004)
 23. Kozuch, S. & Martin, J. M. L. 'Turning over' definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* **2**, 2787–2794 (2012).
 24. Ye, S., Ding, C. & Li, C. Artificial photosynthesis systems for catalytic water oxidation. in *Advances in Inorganic Chemistry* vol. 74 3–59 (Academic Press Inc., 2019).
 25. Krstic, V. Preparación y Caracterización de Precursores y Catalizadores. in *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación* 116–165 (2015).
 26. Hagen, J. Catalyst Shapes and Production of Heterogeneous Catalysts. in *Industrial Catalysis* 211–238 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
 27. Hagen, J. Heterogeneously Catalyzed Processes in Industry. in *Industrial Catalysis* 261–298 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).

28. Hagen, J. Heterogeneous Catalysis: Fundamentals. in *Industrial Catalysis: A Practical Approach* 99–210 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
29. Cole Hamilton, D. & Robert, T. *Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Catal. Met. Complexes* vol. 30 (Springer, 2006).
30. Albuñia, A. R., Prades, F. & Jeremic, D. *Multimodal polymers with supported catalysts: Design and production.* (Springer International Publishing, 2019).
31. Hagen, J. Polymerization Catalysis. in *Industrial Catalysis* 381–394 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
32. Ivin, K. J. (Kenneth J., Mol, J. C. & Ivin, K. J. (Kenneth J. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* (Academic Press, 1997).
33. Grubbs, R. H. Olefin metathesis. *Tetrahedron* **60**, 7117–7140 (2004).
34. Martínez, A., Clark-Tapia, R., Gutierrez, S. & Tlenkopatchev, M. Synthesis and Characterization of New Ruthenium Vinylidene Complexes. *Lett. Org. Chem.* **11**, 748–754 (2014).
35. Pineda, A. *et al.* Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable. *Mater. Av.* **29**, 65–81 (2018).
36. Gomes Carneiro, T. M., Dupont, J., Luke, M. & Matt, D. The preparation of Keim's ethylene oligomerization catalyst. An introductory experiment for organometallic chemistry. *Quim. Nova* **11**, 215–216 (1988).
37. Grubbs, R. H., Trnka, T. M. & Sanford, M. S. *Transition metal-carbene complexes in olefin metathesis and related reactions. Current Methods in Inorganic Chemistry* vol. 3 (Elsevier Masson SAS, 2003).
38. Katz, T. J. & McGinnis, J. The mechanism of the olefin metathesis reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1592–1594 (1975).
39. Singh, O. M. Metathesis catalysts: Historical perspective, recent developments and practical applications. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **65**, 957–965 (2006).
40. Imamoglu, Y. & Bencze, L. *Novel Metathesis Chemistry: Well-Defined Initiator Systems for Specialty Chemical Synthesis, Tailored Polymers and Advanced Material Applications. NATO Science Series* (2003).

41. Scholl, M. & Grubbs, R. H. Total synthesis of (-)- and (±)-frontalin via ring-closing metathesis. *Tetrahedron Lett.* **40**, 1425–1428 (1999).
42. Monfette, S. & Fogg, D. E. Ring-Closing Metathesis synthesis of medium and large rings: challenges and implications for sustainable synthesis. in *Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology* 129 (Springer, 2009).
43. Nevado Blázquez, C. La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos. *An. la Real Soc. Española Química* **104**, 15–22 (2008).
44. Tallarico, J. A., Randall, M. L. & Snapper, M. L. Selectivity in ring-opening metatheses. *Tetrahedron* **53**, 16511–16520 (1997).
45. Zukowska, K., Szadkowska, A. & Grela, K. Olefin Metathesis. in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications* vol. 6 105–126 (Elsevier Ltd, 2013).
46. Chatterjee, A. K., Choi, T. L., Sanders, D. P. & Grubbs, R. H. A general model for selectivity in olefin cross metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11360–11370 (2003).
47. Wagener, K. B., Boncella, J. M. & Nel, J. G. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. *Macromolecules* **24**, 2649–2657 (1991).
48. Buchmeiser, M. R. Ring-opening metathesis polymerization. in *Handbook of Ring-Opening Polymerization* 197 (John Wiley & Sons, 2009).
49. Muhlebach, A. *et al.* Ruthenium catalysts for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and related chemistry. in *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry: State of the Art and Visions for the New Century* vol. 56 23–24 (Springer Science & Business Media, 2012).
50. Risse, W., Wheeler, D. R., Cannizzo, L. F. & Grubbs, R. H. Di- and Tetrafunctional Initiators for the Living Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerization of Strained Cyclic Olefins. *Macromolecules* **22**, (1989).
51. Da Silva, L. C. *et al.* Metathesis Polymerization Including ADMET. in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* 1–6 (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
52. Bachler, P. R. & Wagener, K. B. Functional precision polymers via ADMET polymerization. *Monatshefte fur Chemie* **146**, 1053–1061 (2015).

53. Korshak, Y. V., Tlenkopatchev, M. A., Dolgoplosk, B. A., Avdeikina, E. G. & Kutepov, D. F. Intra- and intermolecular metathesis reactions in the formation and degradation of unsaturated polymers. *J. Mol. Catal.* **15**, (1982).
54. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1–29 (2007).
55. Kobayashi, S. Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Encycl. Polym. Nanomater.* 1–12 (2014) .
56. Sutthasupa, S., Shiotsuki, M. & Sanda, F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. *Polym. J.* **42**, 905–915 (2010).
57. Dragutan, V. & Streck, R. *Catalytic Polymerization of Cycloolefins: Ionic, Ziegler-Natta and ring-opening metathesis polymerization.* (Elsevier, 2000).
58. Imamoglu, Y. *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes.* (1998).
59. Schuster, M. & Blechert, S. Olefin metathesis in organic chemistry. *Angew. Chemie (International Ed. English)* **36**, 2036–2056 (1997).
60. Allaert, B. *et al.* Towards New Generations of Metathesis Metal–Carbene Pre-catalysts. 39–78 (2007).
61. Ahmed, M., Arnauld, T., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C. & Procopiou, P. A. Second generation recyclable ‘boomerang’ polymer supported catalysts for olefin metathesis: Application of Arduengo carbene complexes. *Synlett* 1007–1009 (2000)
62. Allen, D. P., Wingerden, M. M. V. & Grubbs, R. H. Well-defined silica-supported olefin metathesis catalysts. *Org. Lett.* **11**, 1261–1264 (2009).
63. Yao, Q. & Rodriguez Motta, A. Immobilization of the Grubbs second-generation ruthenium-carbene complex on poly(ethylene glycol): A highly reactive and recyclable catalyst for ring-closing and cross-metathesis. *Tetrahedron Lett.* **45**, 2447–2451 (2004).
64. Silverstein, M. S. & Cameron, N. R. PolyHIPEs - Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 1–4 (John Wiley & Sons, Inc., 2010).
65. Ünnü, V. Ş. & Çetinkaya, S. Synthesis and Catalytic Activity of PolyHIPE-Supported NHC-

- Bearing Ruthenium Initiator for ROMP. *Catal. Letters* **148**, 2432–2445 (2018).
66. Connon, S. J. & Blechert, S. A solid-supported phosphine-free ruthenium alkylidene for olefin metathesis in methanol and water. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **12**, 1873–1876 (2002).
 67. Lefebvre, F. & Basset, J. M. Industrial Applications of the Olefin Metathesis Reaction. in *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes* 341–356 (Springer Netherlands, 1998).
 68. Hassan, P. A., Verma, G. & Ganguly, R. *Soft materials-properties and applications. Functional Materials* (Elsevier Inc., 2012).
 69. de Oliveira Sousa Neto, V., Teixeira, R. N. P., Saraiva, G. D. & do Nascimento, R. F. Polymer Gels: Molecular Design and Practical Application. in *Gels Horizons: From Science to Smart Materials* 29–51 (Springer, 2018).
 70. Sáez, V., Hernández, E. & Sanz, L. Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. *Rev. Iberoam. Polímeros* **4**, 21–91 (2003).
 71. Zhang, J., Hu, Y. & Li, Y. Polymer Gels. in *Gel Chemistry. Lecture Notes in Chemistry* 153–189 (Springer, 2018).
 72. Barui, A. Synthetic polymeric gel. *Polym. Gels* 55–90 (2018).
 73. Mitura, S., Sionkowska, A. & Jaiswal, A. Biopolymers for hydrogels in cosmetics: review. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2020 316** **31**, 1–14 (2020).
 74. Flory, P. J. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J. Chem. Phys.* **18**, 108–111 (1950).
 75. Flory, P. J. & Rehner, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *J. Chem. Phys.* **11**, 512–520 (1943).
 76. Flory, P. J. & Rehner, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* **11**, 521–526 (1943).
 77. Zárate Saldaña, D. Preparación de nuevas membranas poliméricas biodegradables a a base de derivados sililados de norborneno. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2021).
 78. Ramírez Álvarez, R. Innovación y evaluación de rutas verdes para obtener una mezcla de biocombustibles tipo diésel-biodiésel. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2021).

79. Gutiérrez, 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. Stab.* **83**, 149–156 (2004).

9. ANEXO

Valores del parámetro de solubilidad e interacción de la serie APTES

Los parámetros de interacción χ_{12} recopilados fueron estimados mediante el uso de parámetros de solubilidad de la serie APTES (δ_1), a 25 °C; por el método de contribución de grupos desarrollado por Hoy (ver Tabla anexo 1).

Tabla anexo 1. Parámetros de solubilidad, parámetros de interacción y porcentajes de hinchamiento para la serie APTES.

% APTES	δ_1 (Mpa) ^{1/2}	χ_{12} ^a	ρ_1 (g/cm ³)	% Hinchamiento
5	20.519	0.108	1.177	305
15	20.295	0.083	0.958	112
100	18.881	0.001	0.929	56

a: se consideró el valor experimental $\delta_2 = 18.7$ para el disolvente cloroformo.

Obtención de la densidad de entrecruzamiento (n)

Se obtuvo la densidad de entrecruzamiento de la serie APTES, mediante la ecuación (4) de Flory-Rehner.⁷⁴⁻⁷⁶

$$n = \frac{[\ln(1 - v_2) + v_2 + X_{12}v_2]}{V_2 \left(v_2^{1/3} - v_2/2 \right)} \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

n = densidad de entrecruzamiento

χ_{12} = parámetro de interacción polímero disolvente

v = fracción volumétrica del polímero en la masa hinchada

V_2 = volumen molar del disolvente

La fracción volumétrica del polímero en la masa hinchada se obtienen a partir de la ecuación (5)

$$v_2 = \left[1 + \frac{\rho_2(m_s - m_i)}{m_i\rho_1} \right]^{-1} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

m_i = masa del polímero son disolvente (seco)

m_s = masa del polímero con disolvente

ρ_1 = densidad del polímero

ρ_2 = densidad del disolvente

Obtención de la distancia de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento (M_c)

Con los valores de la densidad de entrecruzamiento se obtuvo la distancia de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento, a partir de la ecuación (6).

$$M_c = \frac{\rho_1}{n} \dots \dots \dots (6)$$

Obtención del número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento (#segmentos)

Con la obtención de la distancia de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento, se posible calcular el número de segmentos entre puntos de entrecruzamiento, a partir de la ecuación (7).

$$\#segmentos = \frac{M_c}{(PM_{NDA} + PM_{CO})} \dots \dots \dots (7)$$

Donde:

PM_{NDA} = Peso molecular del monómero NDA

PM_{CO} = Peso molecular del monómero CO