



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y APLICACION DE FOLINORBORNENOS IONICOS EN PROCESOS DE EXTRACCION DE METALES PESADOS

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
VICTOR HUGO GONZALEZ MAYA



MEXICO, D.F.

*2000*



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



2000



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            Prof. S. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA  
Vocal                 Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO  
Secretario            Prof. MOUKHAMED MIKHAIL TLENKOPATCHEV  
1er. Suplente        Prof. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS  
2º. Suplente         Prof. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHAVÉZ

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLO EN EL DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS DEL  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

Asesor del tema

  
Dr. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev

Sustentante

  
Victor Hugo González Maya

Portada	I
Jurado	II
Indice	III
Dedicatorias y Agradecimientos	V
<b>Capitulo 1</b>	
1.1    Introducción	2
1.2    Planteamiento del problema	4
1.3    Objetivos	5
<b>Capitulo 2</b>	
2.1    Generalidades	7
2.1.1    Reacción de metátesis	7
2.1.2    Metátesis de olefinas	8
2.1.3    Mecanismo metal carbeno	9
2.2    Polimerización por apertura de anillo vía metátesis (ROMP)	11
2.3    Metátesis de olefinas acíclicas	14
2.4    Co-metátesis de olefinas cíclicas y acíclicas	17
2.5    Degradación de polímeros insaturados	17
2.5.1    Degradación intramolecular	18
2.5.2    Degradación intermolecular	19
2.6    Peso molecular	20
2.7    Sistemas catalíticos	22
2.7.1    Catalizadores basados en rutenio	24
2.8    Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas	26
2.8.1    Aplicaciones industriales de la ROMP de cicloolefinas	29
2.9    Extracción en fase sólida	30
2.9.1    Membranas de intercambio iónico	31
<b>Capitulo 3</b>	
3.1    Procedimiento experimental	35
3.1.1    Material	35
3.1.2    Equipo	35
3.1.3    Reactivos y disolventes	36

---

3.1.4 Purificación de disolventes	37
3.2 Síntesis del monómero	37
3.3 Preparación de catalizadores	39
3.4 Polimerización del monómero	40
3.5 Modificación del polímero	41
3.6 Extracción en fase sólida (EFS)	42
3.7 Caracterización	44
<b>Capítulo 4</b>	
4.1 Síntesis y caracterización del mono-TSN	46
4.2 Síntesis y caracterización del poli-TSN	51
4.3 Funcionalización del poli-TSN	56
4.4 Experimentos de EFS y caracterización	58
<b>Capítulo 5</b>	
5.1 Conclusiones	69
<b>Capítulo 6</b>	
6.1 Bibliografía	71
<b>Glosario</b>	
Términos y abreviaturas empleadas	76

Esta tesis esta dedicada con todo mi cariño para mi familia:

A Padre Antonio, por su ejemplo y apoyo incondicional en todo lo que hago

A Madre Bertha, por su dedicación y cariño

A J. Antonio, por sus regaños

A Adrian, por sus enojos

A Nora, por sus risas

A mis sobrinos, Iván, Berenice y el nuevecito que aún no se su nombre

Y va por:

Martha Graciela, por ser mi sino

Para mis cuadernos:

Mis amigos Leo R., Mike A., Roberto Lolo, Ramón Magic M., y a todos los demás de la fabulosa cascara

Mis amigos de la escuela, Anita Ruiz por tus didácticos correos, al Chobi López, Gerson L., Marco C., Said Panchito S., Juan Carlos C., Sergio Sexy y Eduardo M., a todos ellos por las interminables horas de estudio y dedicación, los viernes por la tarde

Además para mis colegas:

Carito, por todas esas asesorías que me fueron de gran utilidad, y por tu amistad

A Estela y Rulox, el dueto pachiche, por sorprenderme con su inteligencia

Al trío galaxia, Dulce Fernanda., Rafas C. y Raúl S., por dejarme, a veces, ser parte de su equipo

Al German S., por dejarme utilizar medio disco duro de su servidor y por sus enseñanzas

A Greys por su buen humor, a Marina por su mal humor y a Anel por su ausencia de humor

A Kenia, por que de no haber sido con sus alicientes, esta tesis estaría aún por escribirse

A mis compañeras de laboratorio Paty Guau, Paty Pon y Susan, a las tres por sus valiosos consejos

Para Adrianita Ayudante 1 Bárcenas, por tantas y tantas ayudas en el laboratorio y por brindarme su amistad

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a sus profesores, por la educación brindada.

Al Dr. Mikhail Tlenkopatchev por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por la acertada dirección de esta tesis y por la confianza depositada en mí.

A la Dra. Guillermina Burrillo y Al M. en C. Marco Uresti por la revisión y recomendaciones hechas para enriquecer estas tesis.

Al Q. Miguel Canseco, por su valiosa contribución tanto técnica como personal, para el desarrollo de esta tesis.

Al Ing. Juan Manuel García por la realización de las cromatografías de permeación en gel.

Al Q Ruben Gabiño Y Q. Wilber Matus por la realización del análisis de RMN.

Al Dr. Alejandro Baeza por los análisis realizados en la determinación de metales.

Al CONACyT por las becas recibidas durante la realización de esta tesis.



Escribir es un intento  
de comprender la vida,  
de comprenderse uno mismo  
y de dialogar con los demás.

Senel Paz

---

# CAPITULO I

**Introducción, Planteamiento del problema y Objetivos.**

---

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros utilizados como membranas con grupos funcionales que pueden formar complejos con metales pesados son muy importantes para la resolución de algunos problemas tales como:

- 1) La purificación de aguas residuales industriales que contienen metales pesados como cromo, cobre, mercurio, etc.
- 2) La extracción de metales radiactivos de desechos industriales.
- 3) La adsorción de metales como vanadio, níquel, etc. de petróleo crudo.
- 4) La separación selectiva de metales en hidrometalurgia. Por ejemplo, para la preparación de tungstenato de amonio puro que es un importante producto intermediario en la fabricación de óxido de tungsteno ( $WO_3$ ) y tungsteno puro (tungsteno ultrapuro que tiene muchas aplicaciones) para esto es necesario realizar la purificación de soluciones de tungstenatos crudos de otros metales como molibdeno, uranio y elementos como fósforo, azufre, arsénico, etc. utilizando membranas poliméricas.

Las policicloolefinas, por ejemplo los polinorbornenos funcionales son muy atractivos como membranas por las siguientes causas: el bajo costo de los monómeros que se pueden preparar a partir de productos de petroquímica, el control simple en la estructura de la cadena principal de los polímeros (saturados e insaturados) además de la fácil introducción en la cadena lateral de grupos funcionales activos y selectivos en relación de los diferentes metales a extraer.

Hace algunos años, este grupo de trabajo<sup>(1)(2)(3)</sup> y grupos de investigadores<sup>(4)(5)</sup> en otros países, han desarrollado la preparación de nuevos polímeros derivados de norborneno. Los monómeros de norborneno han llamado la atención debido a su bajo costo, fácil funcionalización y su alta reactividad, en la polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) utilizando catalizadores basados en rutenio.

En este trabajo se plantea sintetizar un polímero de norborneno a partir de materias primas de bajo costo, la polimerización procede vía ROMP. Además se planea la funcionalización de este polímero, introduciendo una sal cuaternaria de amonio en su cadena lateral, esto con el fin de evaluar el polímero funcionalizado como una membrana adsorbente de metales en solución, provenientes de desechos industriales, tales como  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las investigaciones que pueden resolver los problemas de protección del medio ambiente, la conservación de recursos energéticos y el reciclado de productos industriales son muy importantes y han llamado mucho la atención últimamente. La necesidad de proteger el medio ambiente en primer lugar significa controlar las condiciones de los desechos industriales, mediante la purificación y reciclado de estos. Por ejemplo, el problema de la contaminación del agua por metales pesados es muy serio y demanda su resolución rápida, usando métodos efectivos y económicos. Uno de los métodos que existe actualmente para resolver el problema de la contaminación de desechos industriales líquidos, es el método basándose en el proceso de contacto líquido-sólido usando membranas poliméricas. La extracción y separación selectiva de metales pesados de desechos industriales por membranas poliméricas tiene muchas ventajas en comparación de otros métodos por su selectividad, su alta estabilidad química y mecánica, su alta capacidad extractiva y su poder regenerativo después de su aplicación. <sup>(6)</sup>

Por lo anterior se han planteado algunos objetivos a seguir, los cuales se detallan mas adelante

### 1.3 OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son:

- 1) La preparación y caracterización de un norborneno de bajo costo usando productos derivados de petroquímica de bajo costo como el ciclopentadieno y olefinas con grupos funcionales
- 2) Llevar a cabo la polimerización y caracterización del norborneno obtenido, por una reacción de metátesis por apertura de anillo (ROMP), para la fabricación de un polímero con grupos funcionales controlados.
- 3) Estudiar la funcionalización del polinorborneno mediante la reacción de cuaternización de una sal de amonio como grupo lateral.
- 4) Probar la eficiencia de nuevos catalizadores de metátesis-complejos de  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  con acetilenos terminales en la polimerización por apertura de anillo del norborneno sintetizado.
- 5) Realizar las investigaciones de propiedades de los polímeros obtenidos como membranas, y su posible aplicación, para la purificación de aguas residuales provenientes de desechos industriales, de metales pesados como iones de cromo, cobre, níquel.

---

## CAPITULO 2

**Antecedentes para fundamentar el presente trabajo.**

---

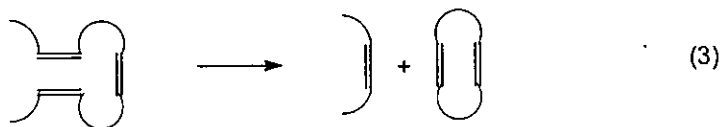
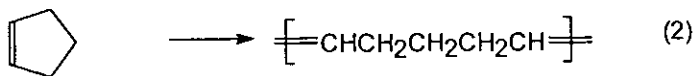
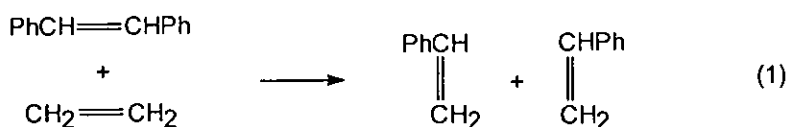
## 2.1 GENERALIDADES

### 2.1.1 REACCIÓN DE METÁTESIS

La palabra metátesis se deriva de las palabras griegas *meta* (cambio) y *títemi* (lugar), en términos químicos esto se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. <sup>(7)</sup> La reacción de metátesis de olefinas consiste en un proceso continuo de desdoblamiento y reformación del doble enlace carbono-carbono sin migración o intercambio de protones.

Así la metátesis de olefinas es una reacción catalizada por un metal de transición que, de manera formal, provoca el mutuo intercambio de grupos alquilideno entre dos alquenos sustituidos, en otras palabras la metátesis constituye un método catalítico para la partición y reformación del doble enlace C-C, entre ambos alquenos. <sup>(8)</sup>

La reacción de metátesis de olefinas se puede dividir en tres grandes grupos: (1) Intercambio, (2) polimerización por apertura de anillo, ROMP, -por sus siglas en inglés- y (3) degradación.



Esquema 1, Principales reacciones de metátesis



Estas reacciones son generalmente reversibles y, con el sistema catalítico correcto, el equilibrio se puede alcanzar en un corto tiempo.

### 2.1.2 METÁTESIS DE OLEFINAS

Calderon<sup>(9)</sup> fue el primero en emplear la expresión metátesis de olefinas. Antes de esto las reacciones químicas de intercambio, reacción (1), y las reacciones de polimerización, reacción (2), fueron desarrolladas independientemente. La conexión entre los dos tipos de reacciones no fue aparente de inmediato, principalmente porque en ellas se utilizaban diferentes catalizadores y condiciones de reacción. Por un lado la desproporción (dismutación) de olefinas acíclicas, como fueron llamadas en un principio estas reacciones, se llevaron a cabo usualmente con catalizadores de óxidos soportados, como  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a elevadas temperaturas ( $160^\circ\text{C}$ ), mientras que la polimerización por apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas fue iniciada en su mayor parte con catalizadores tipo Ziegler-Natta tales como  $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$  a temperatura ambiente o menor. <sup>(7)</sup> Los catalizadores de óxidos soportados fueron usados por Eleuterio en 1957 pero solamente se obtuvo un bajo rendimiento de polímero. <sup>(10)</sup>

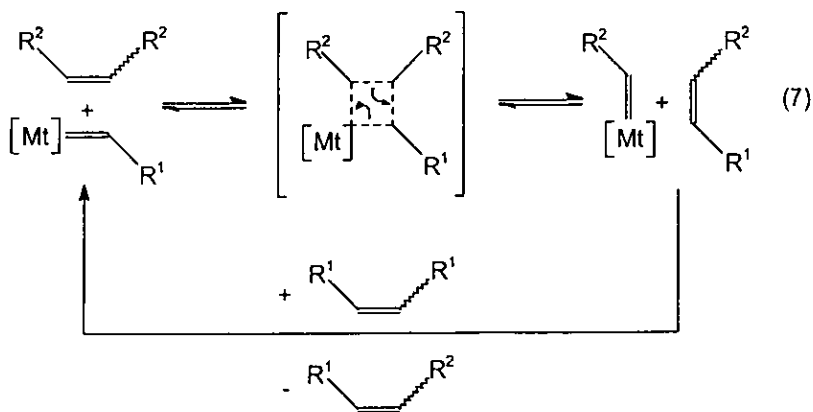
El descubrimiento del sistema  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  (1/4/1) dió como resultado la polimerización rápida del cicloocteno y 1,5 ciclooctadieno además de esto la desproporción de 2-penteno a temperatura ambiente <sup>(9)(11)</sup>, proporcionando así el puente que condujo a la conclusión de que estos ejemplos eran una y única reacción química.

Los estudios fundamentales, para iniciar el entendimiento de esta reacción, fueron realizados por Calderon et. al.<sup>(12)(13)(14)</sup> y Mol et. al. <sup>(15)</sup>, La investigación de la conversión de olefinas marcadas isotópicamente demostró que el intercambio de los grupos alquilideno ocurre durante la metátesis.

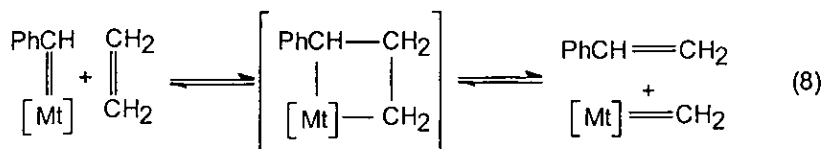
Estos estudios fueron la reacción (4), entre el 2-buteno y 2-buteno( $d_8$ ), que condujo solamente a 2-buteno( $d_4$ ), demostrando el hecho notable de que los dobles enlaces se rompen durante la reacción, para un intercambio de grupos alquilideno principalmente. <sup>(13)(14)</sup>



Este mecanismo fue eventualmente descartado a favor del propuesto, por Hérimsson y Chauvin<sup>(19)</sup>, los cuales propusieron que esta reacción procede vía la formación del metal-ciclobutano, reacción (7), en la que interviene forzosamente la especie metal carbeno<sup>20</sup>.



De acuerdo con estas ideas<sup>(20)(21)</sup>, este mecanismo es válido aún hoy en día, la metátesis de olefinas procede por una cicloadición [2+2], entre el doble enlace C-C y el complejo metal carbeno seguido de una cicloreversión. En esta propuesta mecanística la especie promotora, que es la especie metal carbeno, es la formada por el sistema catalizador/substrato, como un ejemplo de esto en el siguiente esquema se representa en los pasos apropiados, vía especie propagadora, para los tres grandes grupos de reacciones de metátesis de olefinas: (8) Intercambio, (9) ROMP, y (10) degradación.

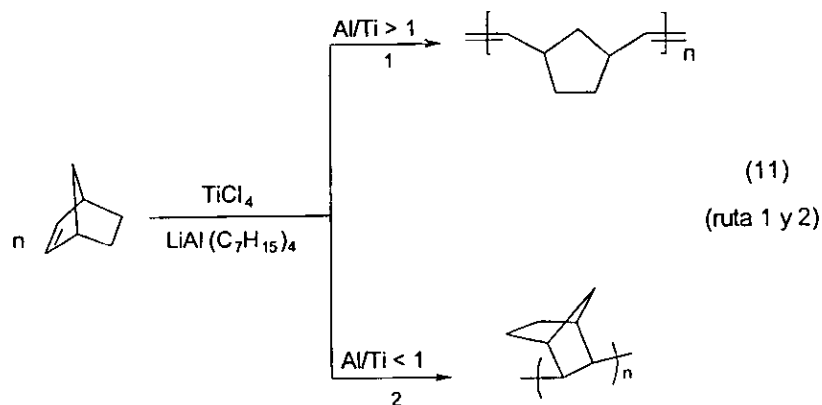


<sup>20</sup> Típicamente, si un metalolefina tiene un alto estado de oxidación es llamado complejo alquilideno, así sus análogos en bajo estado de oxidación son referidos como complejos carbenos, los complejos descritos en este trabajo no demuestran todas las características para estas dos clases de complejos. De acuerdo con las reglas IUPAC, estos complejos son todos metalolefinas; De cualquier forma en este trabajo el termino que se emplea es metal carbeno o en algunas ocasiones complejos carbeno.



En 1955 Anderson y Merckling describen la polimerización catalítica de norborneno (biciclo-[2.2.1]-2-hepteno), por compuestos de  $Ti^{II}$  formados in situ. <sup>(24)</sup>, en 1964 Natta y sus colaboradores reportan la ROMP de olefinas cíclicas por catalizadores de metátesis homogéneos. <sup>(25)(26)(27)</sup>

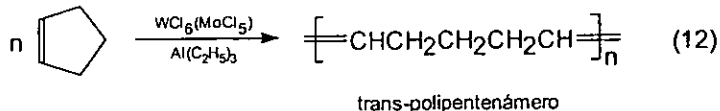
La polimerización de cicloolefinas (norborneno, ciclopenteno, etc.) por metales de transición, puede proceder por dos rutas diferentes: 1) polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) y 2) polimerización de adición sin apertura de anillo (AMP).



El primer trabajo sobre la polimerización de norborneno, utilizando un catalizador típico Ziegler-Natta, fue reportado por Truett <sup>(28)</sup>, este catalizador típico fue el  $TiCl_4-LiAl(C_7H_{15})_4$ , donde se observó que la dirección de la polimerización de norborneno depende de la relación entre los componentes del catalizador. En el caso cuando la polimerización se desarrolla con una relación molar de  $Al/Ti$  mayor a uno, produce polinorborneno que contiene dobles enlaces (ruta 1), cuando la relación es menor que uno se forman unidades de cadenas cíclicas (ruta 2).

La ROMP de ciclopenteno, que es de bajo costo, lleva a la formación de polipentanámero cis o trans dependiendo del sistema catalítico empleado y de las condiciones de reacción. El cis-polipentanámero tiene buenas características a bajas

temperaturas y el trans-polipentenámero (reacción 12) tiene propiedades parecidas al hule natural. <sup>(26)</sup>



La polimerización de cicloolefinas por catalizadores de metátesis –ROMP–, como una nueva ruta de catálisis, hace posible la fabricación de nuevos materiales poliméricos los cuales no se pueden preparar por Ziegler-Natta u otros métodos de polimerización ordinarios <sup>(7)(29)</sup>, además se ha reportado la ROMP de cicloolefinas que contienen grupos funcionales como ésteres, nitrilos, siloxanos, anhídridos, dobles enlaces conjugados en su estructura, etc. <sup>(30)(31)(32)</sup>

Los productos generados en la polimerización de cicloolefinas, iniciada vía un catalizador de metátesis, han mostrado consistir de dos diferentes partes: Una fracción de alto peso molecular, generalmente este peso molecular excede de  $10^5$ , y otra fracción de bajo peso molecular, consistente en series de oligómeros cíclicos. Este comportamiento ha sido observado y reportado para ciclopenteno<sup>(33)</sup>, cicloocteno<sup>(34)</sup>, 1,5-ciclooctadieno<sup>(34)</sup>, ciclodeceno<sup>(35)</sup>, ciclopentadeceno<sup>(36)</sup> y norborneno<sup>(37)</sup>.

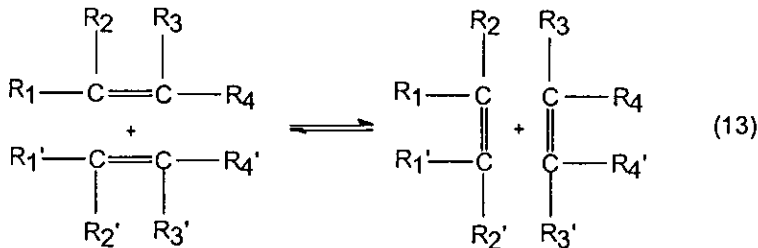
La vida media de las polimerizaciones varía de unos segundos a muchos días. La actividad de los sistemas catalíticos depende frecuentemente de las proporciones de los componentes, el orden de mezclado de los componentes y el periodo de incubación de la mezcla catalizador cocatalizador. Existen sistemas catalíticos que alcanzan su actividad máxima rápidamente después de ser mezclados, bajo estas circunstancias es aconsejable agregar el monómero antes del cocatalizador, en cambio, a algunos sistemas les toma demasiado tiempo desarrollar su potencia total, por lo que en este caso los componentes del catalizador deben ser mezclados y adicionados al monómero posteriormente.

Los disolventes usados comúnmente, en la polimerización de olefinas, son clorobenceno o cloruro de metileno, en el caso que se requiera una polimerización a baja temperatura.

### 2.3 METÁTESIS DE OLEFINAS ACÍCLICAS

La "metátesis cruzada" o "co-metátesis" entre dos olefinas acíclicas nos da una gran posibilidad de sintetizar olefinas altamente sustituidas o demasiado costosas<sup>(7)</sup>. El uso de olefinas asimétricas altamente sustituidas no es práctico debido a lo complejo de los productos esperados. En 1988 Marciniak y sus colaboradores publican la primera cometátesis de silanos vinílicos <sup>(38)</sup> y más tarde de vinilalcoxi- y silanos alqueni-sustituidos<sup>(39)(40)(41)</sup> con olefinas terminales, usando catalizadores clásicos de rutenio y rodio.

Ambos alquenos terminales e internos pueden experimentar metátesis, que corresponde a la reacción 13, donde R y R' representan un grupo alquil o hidrógeno.

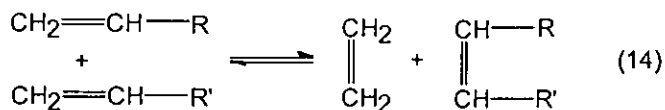


La molécula del alqueno que reacciona necesita ser diferente; Cuando dos alquenos diferentes reaccionan entre ellos el término "cometátesis" (o "metátesis cruzada") se utiliza. Cuando se lleva a cabo la ROMP entre moléculas idénticas se dice que hay "metátesis idéntica" y se puede notar que la ROMP de alquenos es una reacción reversible.

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

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

La metátesis de un  $\alpha$ -alqueno (alqueno terminal) acíclico como reactante proporciona eteno y un alqueno interno simétrico (14).

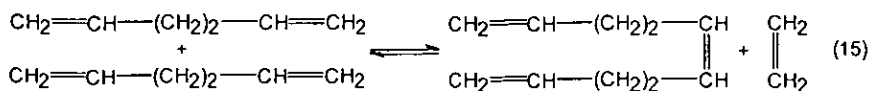


Esto hace posible producir, por ejemplo, 5-deceno a partir de 1-hexeno, 7-tetradeceno a partir de 1-octeno, etc. El equilibrio puede ser cambiado fácilmente a la derecha por la remoción continua del coproducto volátil eteno. El reverso de la reacción (14) es una reacción de cometatesis con eteno como uno de los reactantes, ésta es llamada "etenólisis" o "división de eteno". Por este camino, los  $\alpha$ -alquenos tienen un número impar de átomos de carbono que pueden ser preparados por parejas numeradas de alquenos lineales.

La reacción de metátesis no esta limitada a mono alquenos: dienos y polienos pueden también reaccionar. La metátesis de alquilidienos y polienos puede seguir una ruta inter o intra molecular. La reacción intermolecular de un  $\alpha,\omega$ -dieno da como resultado la



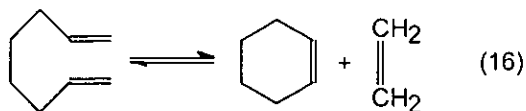
formación de un trieno y eteno simétricos. Un ejemplo la conversión de 1,5-hexadieno es la ecuación (15).



En la practica solamente polienos de bajo peso molecular se forman de  $\alpha,\omega$ -dienos, debido a la competencia entre la metátesis intramolecular y las reacciones intramoleculares. Es así como también el 1,4-pentadieno y otros dienos conjugados pueden experimentar metátesis. De esta manera el 2,4-hexadieno se convierte a 2-buteno y 2,4,6-octatrieno como productos primarios de la reacción de metátesis.

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

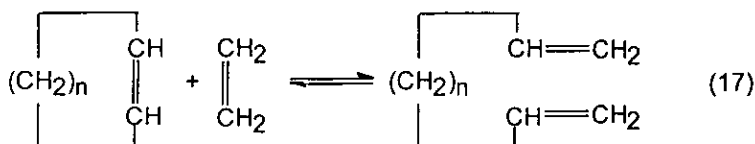
La metátesis intramolecular de un  $\alpha,\omega$ -diene proporciona un eteno y un cicloalqueno. Un ejemplo es la reacción entre 1,7-octadieno para producir ciclohexeno y eteno (16).



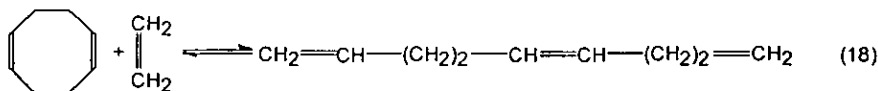
Donde la vía predominante, inter o intra molecular, depende de la estabilidad relativa de los productos lineales.

## 2.4 CO-METÁTESIS DE OLEFINAS CÍCLICAS Y ACÍCLICAS

La co-metátesis entre una olefina cíclica y una acíclica proporciona una ruta conveniente para ciertos compuestos poli-insaturados: Donde estas cicloolefinas son divididas a etenos para producir  $\alpha,\omega$ -dienos que pueden ser utilizados como agente de entrecruzamiento para polímeros. Por ejemplo, el 1,9-decadieno (17) puede ser obtenido



por eteno separado de cicloocteno; El 1,13-tetradecadieno puede ser obtenido por ciclodeceno y eteno. Los trienos son sintetizados por etenólisis de ciclodienos. Entonces el 1,5,9-decatrieno puede ser preparado por cometátesis de 1,5-ciclooctadieno con eteno (18)

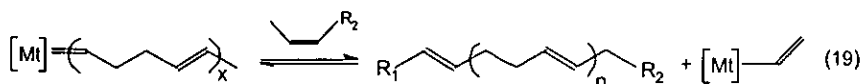


## 2.5 DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS INSATURADOS

Los polímeros insaturados pueden experimentar dos tipos de degradación mediante la reacción de metátesis olefínica. Estas son llamadas intramolecular e intermolecular. <sup>(7)</sup>

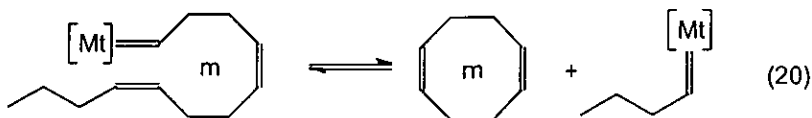
La reacción intermolecular se caracteriza por la escisión de los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica, seguida por una recombinación de los grupos alquilideno, como resultado en las unidades del polímero  $(-\text{HC}=\text{CH}-)_n$  son insertadas, entre los grupos alquilideno, olefinas de bajo peso molecular, preferentemente simétricas

(R-HC=CH-R) como el etileno, 2-buteno, 3-hexeno o 4-octeno, para obtener un producto lineal, como se muestra en la siguiente reacción (19)



Donde:  $R_1=H, CH_3-, C_2H_5-,$  etc. y  $R_2=R_1=H, CH_3-, C_2H_5-,$  etc.  $Mt=Mo, W,$  etc.

Cuando la reacción se lleva a cabo sin la presencia de olefinas se generan oligómeros cíclicos, como se puede apreciar en la siguiente reacción. <sup>(42)</sup>



donde  $m$ =número de carbonos (8, 12, 16, 8, 20, etc.) y  $Mt=Mo, W,$  etc.

### 2.5.1 DEGRADACIÓN INTRAMOLECULAR

Las reacciones de degradación intramoleculares pueden ocurrir durante la ROMP de cicloalquenos, como reacciones secundarias y se caracterizan por la formación de una serie de oligómeros cíclicos.

Lo anterior fue detectado en primera instancia por Scott<sup>(34)</sup> durante la formación del poli 1-butenileno a partir de la ROMP del 1.5-ciclooctadieno. Se observó que cuando el polímero formado de alto peso molecular, se libera de los oligómeros cíclicos (formados durante la reacción) por extracción de estos con hexano/2-propanol, y se pone en contacto nuevamente con el mismo catalizador de metátesis, los oligómeros cíclicos son reformados en la misma proporción anterior, además se encontró que si la concentración inicial del polímero de alto peso molecular formado, esta por debajo de la concentración

de equilibrio de los oligómeros cíclicos, el polímero se degrada completamente dando oligómeros cíclicos.

Otro ejemplo de la ocurrencia de la reacción secundaria de degradación intramolecular, se observó durante la polimerización del ciclopenteno, ya que se detectó por la observación de un máximo pronunciado en el valor de la viscosidad del polímero (visto en un a gráfica de viscosidad contra tiempo); Si la concentración inicial del monómero es baja (3.3%), el polímero de alto peso molecular formado inicialmente es convertido eventualmente, casi completamente, en oligómeros cíclicos, mientras que con unas altas concentraciones iniciales (15%), se observó poca formación de oligómeros cíclicos, aún después de 22h. <sup>(26)</sup>

## 2.5.2 DEGRADACIÓN INTERMOLECULAR

Los primeros experimentos sobre la metátesis cruzada de polibutadieno con olefinas acíclicas fueron reportados por Ast <sup>(43)</sup> al realizar la reacción del polibutadieno con 2-hexeno, utilizando el sistema catalítico  $WCl_6/EtAlCl_2$ . En los productos obtenidos de esta reacción se detectaron una y dos unidades de butadieno, con dos grupos terminales etilideno o butilideno; resultados similares fueron obtenidos utilizando 2-octeno.

Para minimizar el número de posibles productos en la degradación de polímeros por metátesis intermolecular, se han utilizado olefinas acíclicas simétricas, desde 2-buteno a 7-tetradeceno. De esta manera, algunos autores utilizaron Q para denotar la unidad alquilideno la cual es la mitad de la olefina simétrica interna  $Q_2$ , y  $M_x$  para denotar x unidades de butadieno. <sup>(44)</sup>

Se ha encontrado que si la relación de unidades alquilideno Q, con respecto a las unidades de monómero M, es razonablemente grande ( $>10$ ), las principales especies presentes en el sistema, cuando se alcanza el equilibrio, son  $Q_2$ ,  $QM$ ,  $QM_2Q$  y  $QM_3Q$ , la concentración de cada especie decrece en este mismo orden.

Por ejemplo con Q = butilideno, M =  $[\text{CH}_2\text{HC}=\text{CHCH}_2]$ , y  $[\text{Q}]/[\text{M}] = 10$  la proporción molar relativa de estas especies al equilibrio son 82.4%, 14.1%, 2.4% y 0.4% respectivamente. <sup>(44)</sup>

Por otro lado, los polibutadienos que contienen unidades 1,2 o bien 1,4 son degradados por metátesis cruzada con 2-buteno o 3-hexeno para dar una variedad de productos. <sup>(45)</sup> Los polibutadienos reticulados (sin contenido de azufre) son también relativamente degradados por metátesis hasta el punto donde los productos llegan a ser solubles, la adición de olefinas acídicas pueden ayudar a este proceso pero no son esenciales para la total degradación. <sup>(46)</sup>

## 2.6 PESO MOLECULAR

Cuando se habla del peso molecular de un polímero, se está hablando de un peso molecular promedio, este concepto difiere ampliamente del peso molecular de una molécula pequeña. Los polímeros sintéticos son polidispersos o heterogéneos, debido esto a las variaciones estadísticas que se presentan durante los procesos de polimerización.

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

Ciertas técnicas para determinar pesos moleculares son capaces de proporcionar los pesos promedio de la distribución. Estos promedios son definidos en términos del peso molecular  $M_i$  y el número de moles  $n_i$  o el peso  $w_i$  de las moléculas que lo componen.

De esta manera el peso molecular promedio en número  $M_n$  se determina midiendo las propiedades coligativas, como el punto de congelamiento (crioscopía), el punto de ebullición (ebullometría), la presión osmótica, y la presión de vapor.  $M_n$  se define como el

peso total  $w$  de todas las moléculas existentes en una muestra de polímero, dividida entre el número de moles totales presentes. Por lo tanto el peso molecular promedio en número  $M_n$  está dado por:

$$M_n = w / \sum N_i = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

Donde se suman todas las moléculas de diferentes tamaños del polímero, de  $x = 1$  a  $x = \infty$  y  $N_i$  es el número de moles cuyo peso es  $M_i$ .

El peso molecular promedio en peso  $M_w$ , se obtiene por dispersión de luz y se enfoca principalmente a moléculas de tamaño grande y se define como:

$$M_w = \sum W_i M_i$$

Donde  $W_i$  es la fracción peso de las moléculas de peso  $M_i$  o bien puede ser definido como:

$$M_w = \sum C_i M_i / \sum C_i = \sum C_i M_i / c = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

Donde  $C_i$  es la concentración peso de las moléculas  $M_i$ ,  $c$  es la concentración del peso de todas las moléculas de polímero y se relaciona de la siguiente manera:

$$W_i = C_i / c$$

$$C_i = N_i M_i$$

$$c = \sum C_i = \sum N_i M_i$$

El peso molecular promedio viscosimétrico  $M_v$  se obtiene midiendo la viscosidad y se define como:

$$M_v = [\sum W_i M_i^n]^{1/n} = [\sum N_i M_i^{n+1} / \sum N_i M_i]^{1/n}$$

Donde  $a$  es una constante la viscosidad. La viscosidad y el peso molecular promedio en peso son iguales cuando  $a$  es igual a la unidad. Así,  $Mv$  es un poco menor que  $Mw$ , y  $a$  usualmente esta en el rango de 0.5 a 0.9.

## 2.7 SISTEMAS CATALÍTICOS

En décadas recientes han sido reportados<sup>(47)</sup> un gran numero de catalizadores de metátesis, homogéneos, heterogéneos y micro-heterogéneos. Han sido determinadas tanto las actividades catalíticas y condiciones de reacción, para cada tipo de catalizador y el metal de transición empleado.

Los sistemas catalíticos empleados en la metátesis de olefinas contienen, invariablemente, un compuesto con un metal de transición. Estos compuestos son a veces eficaces por si mismos, pero comúnmente, para incrementar su actividad, se utilizan en unión o combinados con otro compuesto, conocido como co-catalizador y en ocasiones por un tercer compuesto llamado promotor.

Los sistemas catalíticos más usados están basados en cloruros, óxidos u oxiclururos de un metal de transición tal como Mo, W, Re, Ru, Os e Ir. Los cocatalizadores normalmente consisten de un compuesto organometálico de un metal de los grupos I-IV, los usados comúnmente son BuLi, AlCl<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>Al y R<sub>4</sub>Sn (donde R= Me, Bu, Ph, etc.) Su función puede ser primeramente proporcionar un ligante alquilo al metal de transición, el cual puede ser convertido subsecuentemente a un ligante alquilideno por eliminación reductiva, en segundo lugar puede servir para la reducción del metal de transición para hacer accesible sitios vacantes para la coordinación de la olefina reactiva y finalmente el cocatalizador puede actuar propiamente como un ligante, atacando el complejo catalítico en alguna forma, modificando la densidad electrónica del átomo del metal de transición. Algunos promotores contienen oxígeno, por ejemplo, EtOH, PhOH.<sup>(48)</sup>

Los catalizadores activos para la reacción de metátesis pueden ser clasificados en varios tipos:

- a) Sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta. Estos catalizadores, que se consideran clásicos, consisten en su mayoría en haluros o haluros-óxidos de metales como W, Mo, Ta, etc. y un compuesto organometálico del grupo metálico I-III como cocatalizadores.
- b) Catalizadores que contienen complejos carbenos basados en W, Mo, Re, Ru, Ta.
- c) Catalizadores soportados, por ejemplo  $WO_3/Al_2O_3$ ,  $Re_2O_7/SiO_2$ .

Dentro de los catalizadores que contienen complejos carbenos se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- El primero consiste en complejos de metal carbeno tal como  $(CH_3)_2C=W(CO)_5$ .
- El segundo contiene un grupo alquilo o alilo en uno de los componentes, por ejemplo  $C_2H_5AlCl_2$  del cual un ligante carbeno se genera través de la reacción con el compuesto del metal de transición.
- En el tercero los componentes carecen de un carbeno preformado o un grupo alquilo, en este caso se puede formar un carbeno ligante únicamente por interacción del monómero mismo en el centro del metal de transición.<sup>(49)</sup>

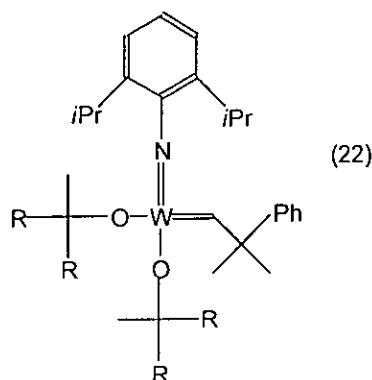
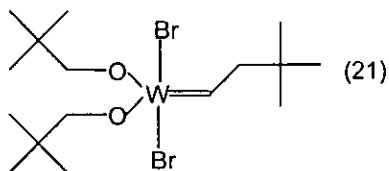
El ligante carbeno puede llegar a ser un grupo terminal en la cadena polimérica. Los grupos terminales pueden ser formados por reacciones de terminación y transferencia: En la iniciación por complejos estables de metal carbeno, los métodos espectroscópicos confirman la presencia de los esperados grupos terminales de carbeno.

Los catalizadores de metátesis que toleran fuertes grupos funcionales han sido estudiados desde el descubrimiento de la reacción de metátesis. Por ejemplo, se desarrolla una nueva generación de catalizadores estables a base de complejos carbenos (vinilcarbenos) de Ru, Os, W y Mo.<sup>(50)(51)</sup> En contraste con los catalizadores de Ziegler-Natta, los complejos arriba mencionados no son ácidos de Lewis fuertes y por lo tanto pueden tolerar varios grupos polares en los monómeros, lo que es muy importante para la preparación de polímeros funcionales. Desde entonces se sabe que el centro metálico del



catalizador para metátesis muestra un carácter electrofílico, esto puede tener relación directa con la razón por la cual el doble enlace metal carbeno reacciona con el doble enlace carbono carbono y la razón por la cual reacciona con grupos funcionales como el carbonilo.

El primer sistema catalítico del tipo metal carbeno fue obtenido por Osborn<sup>(52)(53)</sup> (por ejemplo 21) y Schrock<sup>(54)(55)</sup> (por ejemplo 22) por abstracción termal de H<sub>α</sub>.



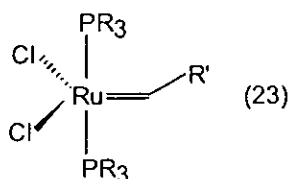
### 2.7.1 CATALIZADORES BASADOS EN RUTENIO

Los sistemas catalíticos basados en rutenio generalmente son utilizados para la ROMP de cicloolefinas como el ciclobuteno y el norborneno. Por ejemplo el RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, que es disponible comercialmente, en soluciones alcohólicas se ha usado en la polimerización de ciclobuteno, 3-metilciclobutano y norborneno.

Existen complejos de rutenio que llegan a ser activos en presencia de un exceso de ácido trifluoroacético (TFA), como el RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/TFA (1/200) el cual se ha probado en la copolimerización de norborneno con ciclopenteno. La polimerización del norborneno también puede ser iniciada por complejos de rutenio que pueden incluir la participación de trazas de oxígeno, cuando se burbujea oxígeno a una solución de norborneno en

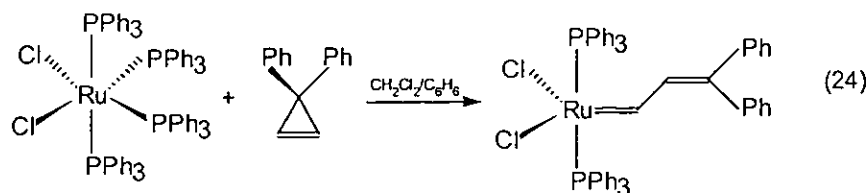
clorobenceno con la presencia del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{Py})_2(\text{PPh}_3)_3$  la rapidez de la ROMP se incrementa. Otros complejos de rutenio utilizados en la polimerización de cicloolefinas son  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  y  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$ .

Los rutenio-alquilideno complejos, desarrollados por Grubbs et al. <sup>(51)(56)(57)</sup>, como en 23, son extremadamente dependientes del sustituyente  $\text{R}'$ ,



en el cual R puede ser Ph o Cy, y  $\text{R}'$  puede ser  $\text{CH}=\text{CPh}_2$  o Ph.

Como ya se ha mencionado, se han estudiado sistemas catalíticos basados en rutenio, que toleran en un alto grado la presencia de dichos grupos funcionales, además recientes estudios han mostrado que pueden ser preparados complejos catalíticos tolerantes a grupos funcionales, y que exhiban ambas propiedades; actividad en metátesis y estabilidad en disolventes acuosos. Por ejemplo, la reacción de 3,3-difenilciclopropeno con cualquiera de los siguientes  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  o  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  (como en 24) en una mezcla 1:1 de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$  produce el carbeno estable. <sup>(45)</sup>

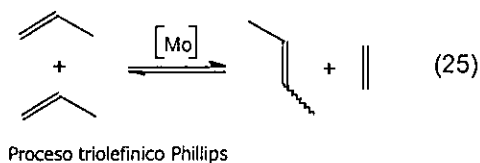


Recientes investigaciones hechas por Grubbs y colaboradores<sup>(58)</sup> sobre los mecanismos de reacción, justifican la conclusión de que en este tipo catalizadores se disocia un ligante fosfina del centro metálico, esto se ha comprobado por el aislamiento y caracterización de un rutenio-alquilideno intermediario realizada por Snapper et al. <sup>(59)</sup> en donde un ligante fosfina es reemplazado por un doble enlace.

La mayoría de los polímeros, preparados con catalizadores basados en rutenio, tienen un alto contenido de isómero trans en los dobles enlaces. <sup>(60)(61)</sup>

## 2.8 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA METÁTESIS DE OLEFINAS

La metátesis de olefinas a sido usada, desde el descubrimiento de esta reacción, en diferentes procesos industriales <sup>(62)</sup>, un ejemplo clásico de esto es el proceso triolefínico Phillips <sup>(63)</sup>, (esquema 25) en donde el propeno es convertido en una mezcla de etano y 2-buteno. La reacción inversa puede ser usada cuando sea necesaria; el buteno requerido para esta reacción es obtenido de la dimerización de etano.



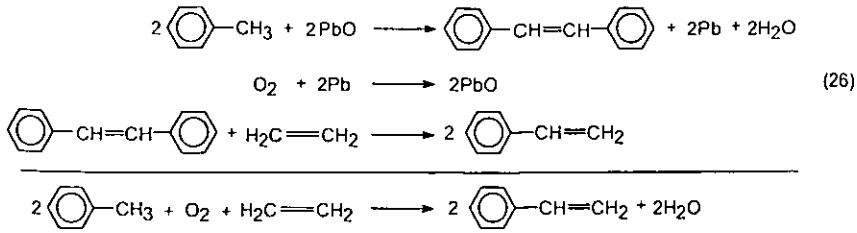
La compañía petrolera Phillips tienen la licencia del proceso de química Shawinigan (Quebec, Canadá) la cual convierte cerca de 32,000 toneladas al año de propeno soportado con un catalizador de  $WO_3$ ; El propeno se obtiene de cracking de nafta. El proceso triolefínico opera bajo una conversión cerca de 40% a 43%, con una selectividad mayor al 95%, convirtiendo el propeno que es reciclado al reactor. La alimentación en el reactor puede contener mayores cantidades de propeno, así que se pueden utilizar mezclas de propeno/propano de la refinería.

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

Técnicamente el proceso actual más importante en la aplicación de la metátesis de olefinas, es el paso intermediario dentro del proceso Shell para grandes olefinas (SHOP)<sup>(64)(65)</sup>, el proceso combinado inicia con eteno para producir olefinas de C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>. La metátesis es aplicada en este proceso para obtener fracciones de destilación de bajo y alto peso molecular, utilizando la oligomerización catalítica de eteno con un catalizador basado en níquel. Con la isomerización y subsecuente metátesis de las olefinas, es posible obtener olefinas adicionales, con el número de carbonos deseado, en un proceso cíclico controlado. Desde 1979 el establecimiento del proceso SHOP en diferentes plantas, se han producido 100,000 toneladas métricas anualmente.<sup>(47)</sup> Una unidad piloto de metátesis esta en operación desde 1983 en los laboratorios de desarrollo de Shell en Amsterdam (Holanda) en el cual el 1,5-hexadieno y el 1,9-decadieno son preparados por etenólisis de 1,5-ciclooctadieno y cicloocteno respectivamente, llevándose a cabo con un catalizador de renio.

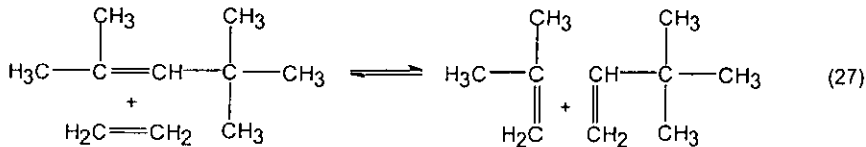
Alquenos de grandes cadenas lineales con C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> son usados para la síntesis de alcoholes plastificantes, y de C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> son usados como intermediarios para la fabricación de lubricantes sintéticos y una gran variedad de surfactantes, que pueden ser producidos por propeno o buteno integrados en múltiple etapas de las unidades de metátesis.

Una interesante posibilidad es la producción de estireno por co-metátesis de eteno y estilbeno (con catalizadores de WO<sub>3</sub> a 773 K). El estilbeno se obtiene de la oxidación de tolueno con PbO a 873 K. (esquema 26)



Síntesis de estireno con tolueno y eteno.

Aplicaciones adicionales incluyen la preparación de neohexeno (3,3-dimetil-1-buteno) que es un intermediario de la manufactura de almizcle sintético<sup>(66)</sup> por reacción de 2,4,4-trimetilpenteno con eteno. (esquema 27)

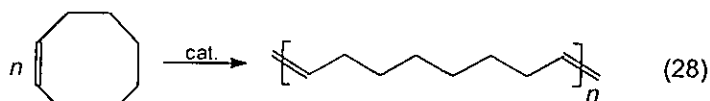


El isobuteno producido es reciclado a un reactor de dimerización de isobuteno. Dado que el diisobuteno comercial es una mezcla de  $\alpha$ (2,2,4-trimetil-1-penteno) y  $\beta$ -isómero; por medio del cual la división del eteno al  $\alpha$ -isómero regenera el material inicial. Un catalizador para la isomerización selectiva mezclado con un catalizador de metátesis es utilizado para cambiar el doble enlace, convirtiendo el  $\alpha$ -isómero a  $\beta$ -isómero durante la reacción de metátesis. Con una mezcla de catalizadores de  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  Y  $\text{MgO}$  (643 K, 30 Bar,  $\text{WHSV}=25$ , relación eteno diisobuteno = 2:1) el por ciento de conversión de diisobutano es del 65 al 70% y la selectividad del neohexeno es de cerca del 85%.

## 2.8.1 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ROMP DE CICLOOLEFINAS

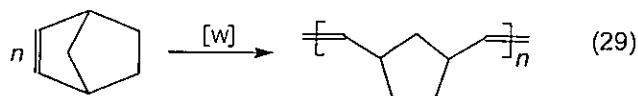
Otra área de aplicación de la química de metátesis es la polimerización de olefinas, representativos de los muchos procesos establecidos, aquí sólo mencionaremos algunos.

En 1980 Química Werke-Hüls (Marl, Alemania) comercializó un nuevo polialquénamero (Vestenamer 8012) que se obtiene de la ROMP de cicloocteno<sup>(67)(68)</sup> (esquema 28) este producto contiene 80% de compuesto trans que puede ser usado mezclándolo con otros plásticos, los cuales tienen bastantes aplicaciones.



Proceso Hüls-Vestenamer

Otra compañía, Charbonnages de Francia, Carlin/Saint-Avoid (Marsella, Francia) desde 1976 aplica la polimerización de norborneno (esquema 29) con un 90% del polímero trans (Proceso Norsorex)<sup>(69)</sup> a escala industrial. - Una planta con capacidad para producir 45,000 toneladas al año.-<sup>(51)</sup> Este proceso utiliza catalizadores basados en rutenio y produce elastómeros muy útiles, algunos de los cuales son utilizados para la recuperación de petróleo derramado, como barrera sónica o para evitar la humedad.



Proceso Norsorex

Otros procesos de la ROMP se desarrollan en Bayer AG (Leverkussen, Alemania) para la producción de trans 1,5-polipenténamero a partir de ciclopenteno. El polímero fue reportado como un importante sustituto de hule natural<sup>(26)</sup>, utilizado por ejemplo en la

producción de llantas, pero no fue muy comercializado debido a que las propiedades del polímero eran poco satisfactorias en las condiciones de trabajo requeridas.

## 2.9 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (EFS)

La búsqueda de sistemas de separación y purificación para mejorar u optimizar los métodos clásicos (extracción líquido-líquido, precipitación e intercambio iónico) ha conducido al desarrollo de diversas tecnologías con fundamentos similares a las técnicas que les dieron origen. Algunas inconveniencias ineludibles de éstas han sido aprovechadas para el desarrollo de novedosos sistemas de extracción; de esta manera, la contaminación de precipitados por los componentes menores presentes en el medio, (coprecipitación debida a la adsorción o sustitución isomórfica en la red cristalina del sólido) considerada con anterioridad como una de las principales limitaciones en el proceso de precipitación, es ahora comúnmente utilizada como método de separación y preconcentración de elementos traza, siendo, en ocasiones, altamente selectiva. <sup>(70)</sup>

Por otra parte, técnicas que anteriormente se manejaban con cierto recelo, desde el punto de vista industrial y ambientalista, como la extracción líquido-líquido, han evolucionado con los sistemas de membranas líquidas de soporte sólido tubulares y planares, que no sólo eliminan las limitaciones de carácter tecnológico que implicaban, (separación de fases, altos volúmenes de disolventes orgánicos, etc.), sino que también algunas de carácter químico, tales como selectividad, cinética de extracción, extracción simultánea, etc.

El intercambio iónico ha sido conocido por poco más de 100 años, siendo las zeolitas los primeros materiales conocidos con capacidad de retener o intercambiar partículas. En 1935 se desarrollaron polímeros orgánicos basados en estireno, divinilbenceno y sus derivados sulfonados que dieron origen a los primeros sistemas de extracción en fase sólida (EFS), basados en el simple intercambio de partículas y su retención por fuerzas electrostáticas. La poca selectividad mostrada por éstos (DOWEX<sup>®</sup>, Amberlita<sup>®</sup>) condujo a la síntesis de nuevos polímeros con diferentes terminales quelantes

y, con ello, a la aparición en el mercado de resinas tales como DOWEX A-1<sup>®</sup>, Chelex-100<sup>®</sup>, Chelex-20<sup>®</sup>, Muromac A-1<sup>®</sup>, entre otras, cuya afinidad hacia elementos de transición las hace atractivas como método de separación de éstos. Sin embargo, se ha comprobado <sup>(71)(72)</sup> que, aún después de varios años de estudios, estos sistemas no se encuentran optimizados e incluso algunos no son aún lo suficientemente reproducibles, ya que variables tales como, impurezas en los reactivos utilizados en el proceso de síntesis <sup>(73)</sup> y lavado del material polimérico <sup>(71)</sup> juegan un papel de vital importancia tanto en la capacidad de intercambio, como en la eficiencia del método de separación. Asimismo, las propiedades hidrófobas inherentes a dichos materiales, la absorción de cantidades considerables de co-iones y el hinchamiento de la red polimérica en función del disolvente utilizado resultan ser las mayores debilidades de estos sistemas.

Pearson ha clasificado los materiales adsorbentes reactivos de acuerdo a la estructura del ligante adherido y las propiedades ácido/base de éste. Kantipuly et al. <sup>(74)</sup> los clasifican en la forma en que se muestra en la figura 1, esta referencia los clasifica dentro de los polímeros orgánicos.

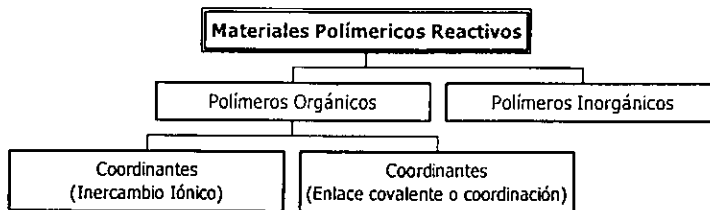


Figura 1

### 2.9.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El desarrollo de métodos eficientes de separación, recuperación y concentración es muy importante para el mejoramiento del medio ambiente y para la economía de un país que posee yacimientos minerales importantes.



De entre las técnicas más empleadas para remediar la contaminación y para la recuperación de metales se separan dos debido a su uso más común: la extracción por par de disolventes y la extracción en fase sólida.

En la primera, un compuesto que es capaz de interactuar con el metal en cuestión se pone en contacto con una solución acuosa que contiene al metal. El extractante, el cual es disuelto en una fase no miscible con agua, traerá al metal hacia la fase no miscible. Después de que esta fase ha sido cargada con el metal, se separan las fases y se recupera el metal con una solución regeneradora apropiada o por evaporación del disolvente y descomposición térmica del extractante.

La extracción por par de disolventes, (EPD), es una técnica muy popular debido a su versatilidad, rápida cinética de extracción y selectividad para una gran cantidad de metales. Sin embargo, no es económicamente rentable debido al costo, toxicidad y volatilidad de los solventes.

En la extracción en fase sólida (EFS), la pérdida de disolvente se evita al tener una fase sólida no miscible, bien un polímero orgánico o uno inorgánico, los polímeros orgánicos de vinilbenceno son los más socorridos, Se debe hacer notar que una de las ventajas más importantes de este método es la regeneración del polímero. Por lo regular estos polímeros se pueden utilizar infinidad de veces sin sufrir alteraciones apreciables en la capacidad extractiva.

Por otro lado, entre más efectiva sea la resina, peor será la recuperación del metal, pues se necesitan agentes regenerativos muy especializados, tales como: ácido 1-hidroxietán-1,1-difosfónico, ácido etiléndiaminotetraacético o en el mejor de los casos ácido oxálico.

Los polímeros empleados en la extracción en fase sólida más comunes con: sílica gel, alúmina, carbón activado, vidrio poroso, poliestireno, polivinilbenceno, polietileno y algunos copolímeros. Sobre estos polímeros se soportan distintos grupos funcionales, los

cuales son los encargados del proceso de extracción, al proveer la hidrofiliidad y la selectividad necesarias.

La resina de intercambio iónico más utilizada en todo el mundo es la resina sulfónica soportada en poliestireno. La sal sódica de la resina se emplea para el ablandamiento del agua, mientras que la combinación la resina en forma  $H^+$  con una resina aniónica se utiliza para desionizar el agua. El problema de una resina de este tipo, que remueve todos lo cationes, es que es poco selectiva y no se pueden separar trazas de un catión de otro que se encuentra en mayor concentración.

Por otra parte, las resinas carboxílicas son mas selectivas que las sulfónicas, la desventaja de éstas es la dependencia tan marcada del pH, siendo prácticamente inútil a pH muy bajos.

---

# CAPITULO 3

**Procedimiento experimental.**

---

En este capítulo se describen en detalle los procedimientos experimentales, síntesis del monómero, preparación de catalizadores, síntesis del polímero así como su modificación química, los experimentos de extracción en fase sólida de metales en diferentes medios acuosos, además la instrumentación, equipo y reactivos utilizados para el desarrollo experimental.

### 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1.1 MATERIAL

Agitadores magnéticos

Baño de glicerina

Desecador

Embudo de separación, 500 mL

Equipo de destilación

Espátulas

Filtro de Hirtch

Gradilla

Jeringas de vidrio, 1, 5, 10 mL

Matraz bola 50, 100, 250, 500 mL

Matraz erlenmeyer 50, 100 mL

Matraz kitazato, 100, 250 mL

Parrilla de calentamiento con agitación

Tapones de hule Suba-Seal®

Termómetro -20 a 250°C

Trampa para vacío

Vaso de precipitados 100, 250, 500 mL

#### 3.1.2 EQUIPO

Agitador tipo muñeca Termoline® S100

Balanza analítica

Bomba para vacío

Equipo de línea de vacío con inyección para gas inerte

Equipo de cromatografía CPG Waters compuesto de:

    Inyector U6K

    Bomba 6000<sup>a</sup>

    Integrador modelo 730

    Refractómetro diferencial modelo 410

    Columnas: 500 Å y lineal de ultraestiragel, empaque de estirendivinilbenceno

    Solvente: CHCl<sub>3</sub> HPLC.

Espectrómetro de Infrarrojo Nicolet<sup>®</sup> 510p FT-IR

Espectrómetro de RMN 300 MHz. Varian<sup>®</sup>300 con sondas para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

Fisher Jonhs<sup>®</sup>

Molino de bolas Mixer-Mill<sup>®</sup>T1000

pHmetro con electrodo de vidrio Corning<sup>®</sup> 440

Rotoevaporador

### 3.1.3 REACTIVOS Y DISOLVENTES

Acetona

Alcohol etílico (EtOH)

Alcohol metílico (MeOH)

Bromuro de potasio (KBr)

Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), y HPLC

Clorobenceno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)

Cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>)

Cloruro de cromo(III) (CrCl<sub>3</sub>)

Cloruro de metileno (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cloruro de rutenio al 99% (RuCl<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O)

Cloruro de p-toluensulfonil (tosil cloruro)

Dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

Fenilacetileno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡CH)

Hexano

Hidruro de calcio  
Nitrógeno líquido y gas  
Norbornileno  
Sodio metálico  
Sulfato de Ni(II) y Cu(II) ( $\text{NiSO}_4$ ), ( $\text{CuSO}_4$ )  
Trimetilsililacetileno ( $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-C}\equiv\text{CH}$ )  
Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ )  
Triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ )  
Trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ )  
Tetrahidrofurano (THF)

#### 3.1.4 PURIFICACIÓN DE DISOLVENTES

Los disolventes tales como clorobenceno, cloruro de metileno, tolueno y hexano al utilizarlos en la síntesis del monómero y polimerización del mismo, así como en la preparación de los diferentes catalizadores, se tuvieron que secar y desgasificar antes de emplearse, esta purificación fue efectuada refluendo los disolventes por 2 horas en presencia de hidruro de calcio o sodio metálico, para su posterior destilación.

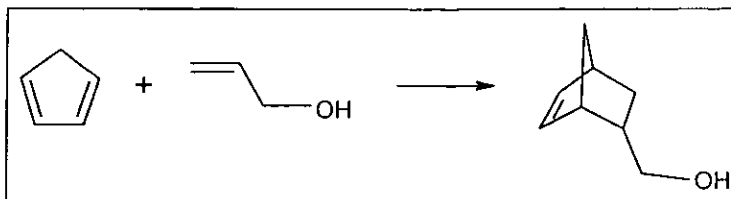
Los demás disolventes y materias primas (Aldrich, grado reactivo) se utilizaron tal como se recibieron.

### 3.2 SÍNTESIS DEL MONÓMERO

La síntesis del 5-norborneno-2-metanol, mostrada en el esquema 1, fue realizada por una reacción tipo Diels Alder, esta reacción fue preparada sólo unas pocas veces y el procedimiento experimental se describe a continuación.

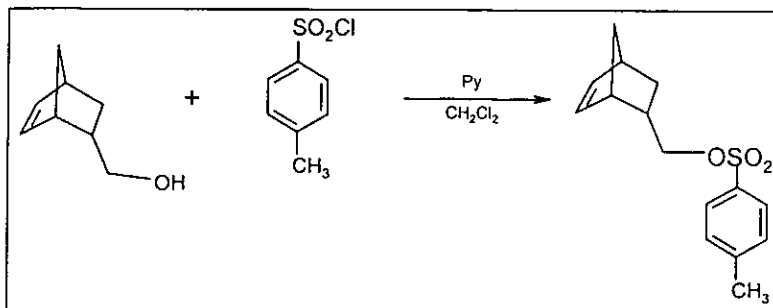
En un matraz bola se ponen, en relación equimolar, ciclopentadieno (anteriormente craqueado, ya que sólo se contaba con diclopentadieno) y alcohol alílico, utilizando como disolvente tolueno, la reacción se lleva a cabo a  $100^\circ\text{C}$ , siendo esta exotérmica al principio, al matraz se pone en agitación constante y acoplado al matraz un refrigerante, al final de

la reacción se separan los productos por destilación simple y el producto es un líquido incoloro con un  $p_e$  de 96-97°C.



Esquema 1, Síntesis del 5-norborneno-2-metanol

La síntesis del monómero 5-norborneno-2-*p*-toluensulfonato<sup>(3)</sup> (mono-TSN), mostrada en el esquema 2, se realizó a partir del 5-norborneno-2-metanol y tosil cloruro. En un matraz bola de 250mL se coloca, 33.44g (176 mmol) de tosil cloruro disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> posteriormente se agrego 20mL de piridina, finalmente se pone, en baño de hielo, 19.47mL (160 mmol) de 5-norborneno-2-metanol también disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se agito por unos minutos a temperatura ambiente y después lo se dejo en el refrigerador por unas horas, se agrego ácido clorhídrico diluido. El aceite formado se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y después lavado con agua 2 veces y secado con sulfato de magnesio anhidro, se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de la reacción a temperatura ambiente, se disuelve el aceite en hexano y se enfria a -50°C en nitrógeno líquido, el precipitado blanco se filtró a vacío a temperatura ambiente, se recristalizó en metanol, obteniendo cristales blancos con un punto de fusión de 32°C. Con un rendimiento final de 87.5 %.



Esquema 2, Síntesis del 5-norborneno-2-*p*-toluensulfonato

### 3.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

- **RuCl<sub>3</sub>**

En un matraz secado y purgado previamente con N<sub>2</sub>, se pesa el RuCl<sub>3</sub> *n* H<sub>2</sub>O, comúnmente de 0.5 a 1 gramos, posteriormente se inyecta alcohol etílico hasta una concentración 0.03M, para activar este catalizador se pone en reflujo durante 120 minutos. <sup>(75)(76)</sup>

- **Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** <sup>(51)(56)(57)</sup>

Se utiliza el RuCl<sub>3</sub> *n* H<sub>2</sub>O 0.5g (2.41 mmol), activado previamente en EtOH 0.0241M, se adicionan 2.08g (8 mmol) de trifetilfosfina (PPh<sub>3</sub>) y se refluja por 2 hr. con agitación constante. Finalizado el tiempo de reacción se observa la formación de un precipitado café, se decanta el EtOH y se lava el precipitado, todavía dentro del matraz, con éter etílico anhidro 2 veces y después se decanta y se conecta el matraz a la línea de vacío para evaporar el disolvente remanente así como el disolvente del lavado. Se obtiene cristales café claro de tamaño muy pequeño. Finalmente se introduce nitrógeno en el matraz para cerrarse con un tapón Suba Seal<sup>®</sup>, posteriormente se hicieron soluciones de este catalizador en clorobenceno con concentración 0.03 M. El rendimiento de esta reacción es en promedio 81%.

- **Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C≡CH), Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-C≡CH),  
Cl<sub>2</sub>Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>-((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-C≡CH), (como precursores de carbenos)** <sup>(57)(77)</sup>

Estos catalizadores se utilizaron en algunas de las polimerizaciones descritas en este capítulo. La base para la preparación de estos es el Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, el complejo metal-carbeno estable formado por el acetileno correspondiente, se puede pre-formar o formarse in situ en la polimerización.

El complejo con Cl<sub>2</sub>Ru(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>, se prepara a partir de una solución de Cl<sub>2</sub>Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en clorobenceno y agregando PCy<sub>3</sub> en relación molar con el primero 1:2, y



agitación constante a temperatura ambiente por 60 min. para después precipitarse en hexano anhidro, el hexano se evapora del matraz en la línea de vacío. Este complejo ya formado se almacena en solución de clorobenceno bajo atmósfera inerte.

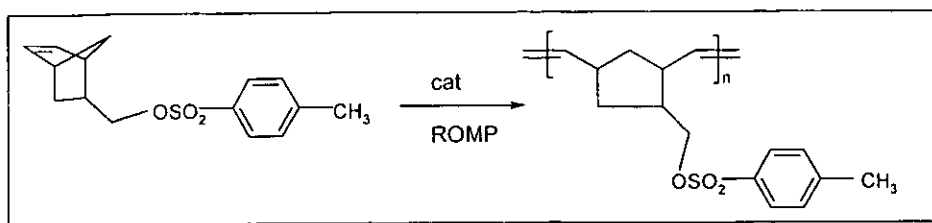
Cuando el complejo es formado in situ en la reacción se prepara una disolución del catalizador obtenido en clorobenceno, y otra de fenil acetileno o trimetilsilil acetileno, en clorobenceno, las cuales se agregaron a la reacción en forma separada. De esta manera el complejo de metal-carbeno estable será formado en el sitio de la reacción.

Por otro lado cuando el catalizador se prepara en forma directa se hace una disolución en clorobenceno del catalizador y fenilacetileno o trimetilsilil acetileno (estos se pondrán en la relación requerida) así el complejo metal-carbeno estable es preformando antes de la polimerización.

### 3.4 POLIMERIZACIÓN DEL MONÓMERO

La polimerización de este monómero, mostrada en el esquema 3, se lleva a cabo de la siguiente manera:

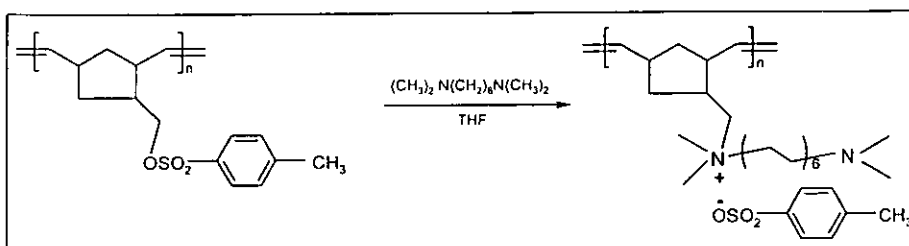
En un matraz de bola de 50mL se colocó 1g (3.6 mmol) del monómero y un agitador magnético, se colocó el matraz en la línea de vacío para secar y desgasificar el monómero para después taponarlo con un tapón Suba Seal<sup>®</sup>, se inyecta el disolvente y por último el catalizador en disolución, para después si es necesario ponerse en un baño de aceite de silicon a temperatura constante, terminado el tiempo de reacción, el polímero se precipita en metanol y después se seca en un desecador al vacío.



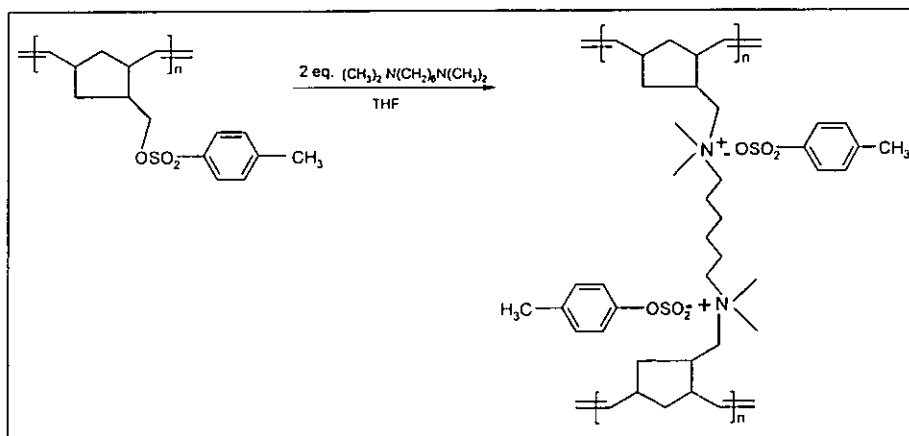
Esquema 3, Polimerización del monómero

### 3.5 MODIFICACIÓN DEL POLÍMERO

El polímero totalmente seco se disuelve en THF hasta una concentración final de 0.08M, se agrega la hexameten-N, N, N', N'-tetrametil-1,6-diamina, en relación molar con el polímero 1:1.5 y se deja en reflujo 24hr. Transcurrido el tiempo de reacción, la sal de amonio cuaternaria obtenida con el polímero, (Esquemas 4 y 5) se precipita en metanol, se seca colocándose en un desecador al vacío. El rendimiento de esta reacción es del 95%.



Esquema 4, modificación del polímero



Esquema 5, modificación del polímero

### 3.6 EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (EFS)

El polímero modificado, después de secarse totalmente, se pulveriza en un molino de bolas Mixer-Mill<sup>®</sup> T1000 para después tamizarse, esto con el fin de obtener un tamaño de partícula  $\leq$  a 0.20 mm.

Los experimentos que se describen a continuación se realizaron con el fin de evaluar el polímero químicamente modificado como posible adsorbente de Cr(III), Cr(VI), Cu(II) y Ni(II) en diferentes medios acuosos.

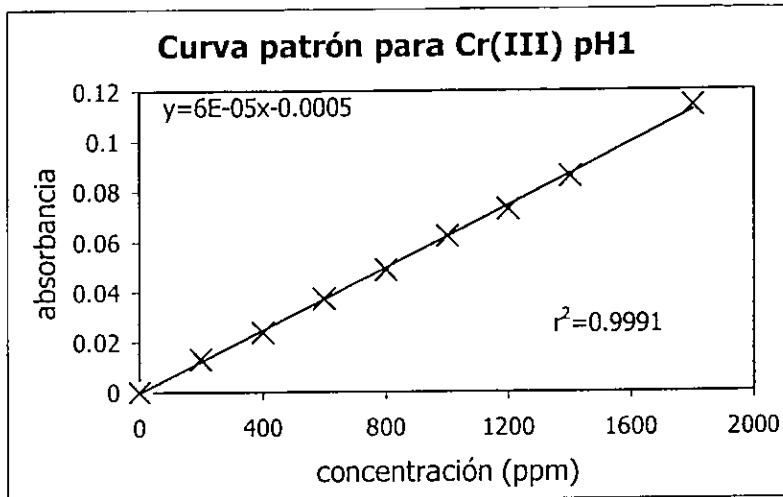
El proceso de extracción se lleva a cabo utilizando la técnica de extracción discontinua por lote, <sup>(78)</sup> poniendo en contacto una masa conocida del polímero modificado con un volumen de una disolución de concentración conocida del catión en estudio en un matraz erlenmeyer, la relación masa entre el polímero y el metal fue de 10 a 1, el matraz se coloca en un agitador tipo muñeca (shaker) marca Termoline<sup>®</sup> modelo S100, estos experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Una vez transcurridos los tiempos de extracción, la mezcla se separó por filtración, para la posterior medición de la concentración del catión en estudio en fase acuosa, en un espectrómetro o por polarografía diferencial de barrido (PDB); la concentración en fase sólida se calculo por diferencia.

En ambas técnicas se utilizo un estándar interno para la medición de la cantidad extraída del catión por medio de una curva patrón (por ejemplo para el espectrómetro ver gráfica 1), esto se hizo preparando disoluciones estándar con concentración de 1800 ppm de cada catión disolviendo la sal correspondiente en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agua deionizada (resistencia específica 17 M $\Omega$ ).

El pH de la solución se ajusto añadiendo pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH y registrado con un pHmetro Corning<sup>®</sup> 440 con electrodo de vidrio; el pHmetro fue calibrado

con disoluciones amortiguadoras comerciales cada vez que fue utilizado. A continuación se muestra la curva patrón obtenida para cuantificar Cr(III) a pH 1.



Gráfica 1, Curva patrón para la medición de Cr(III), obtenida en el espectrómetro.

Una vez obtenidas las muestras del metal en solución transcurridos los tiempos de contacto la concentración se obtuvo mediante la siguiente memoria de calculo:

$$\text{concentración} = (K \cdot \text{Abs}) + r^2$$

donde  $K=16660$

Por ejemplo, la solución obtenida del proceso de EFS transcurridos 90min. de contacto, tiene una absorbancia de 0.044, sustituyendo valores en la memoria de calculo, la solución tiene una concentración de 733ppm, ahora por diferencia se puede calcular cuanto se ha quedado adsorbido al polímero.

### 3.7 CARACTERIZACIÓN

Para realizar la caracterización e identificación de los productos e intermediarios obtenidos, se emplearon métodos espectroscópicos, tales como infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono ( $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ )

Los estudios por espectroscopía de FTIR se llevaron a cabo en un espectrómetro Nicolet<sup>®</sup> 510p; la muestra fue prensada con KBr grado espectroscópico, o bien cuando se trataba de polímero, la muestra se disolvía en cloroformo y después se depositaba sobre un cristal de KBr.

Las muestras analizadas por RMN se analizaron en un espectrómetro Varian<sup>®</sup> con un magneto de 300 MHz. La muestra se prepara disolviendo de 50 a 80 mg en  $\text{CDCl}_3$ , y colocando la disolución en un tubo de vidrio especial para RNM.

La técnica que nos sirve como complemento en la información para determinar cuantitativamente el peso molecular de las muestras es la del GPC, la forma en que se realiza es disolviendo las muestras en  $\text{CHCl}_3$ , el equipo para análisis se calibra previamente con estándares de poliestireno, cuando la muestra está totalmente disuelta es filtrada y se inyecta al equipo con una microjeringa, alrededor de  $50\mu\text{L}$  de disolución, obteniéndose el reporte del peso molecular.

---

# CAPITULO 4

## **Resultados y discusión.**

---

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la experimentación.

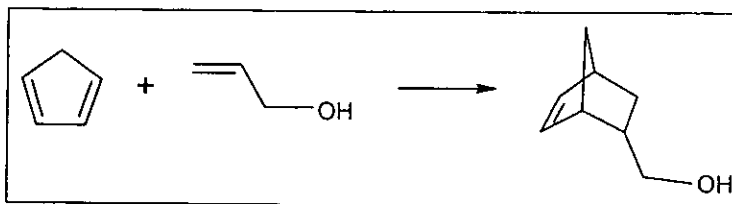
#### 4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MONO-TSN

Como se mencionó en el capítulo anterior, la síntesis consistió de cuatro pasos:

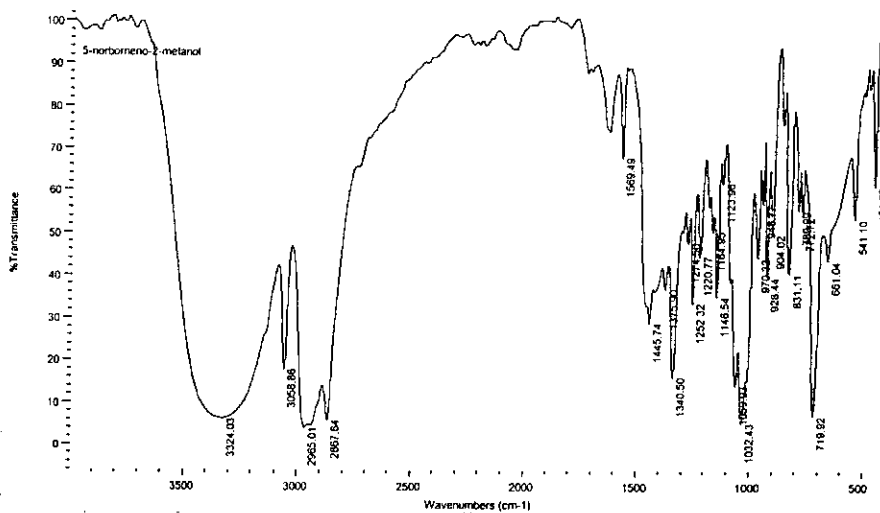
1. Síntesis del 5-norborneno-2-metanol
2. La preparación del 5-norborneno-2-p-toluensulfonato<sup>(3)</sup>
3. La polimerización de este
4. Su posterior funcionalización preparando una sal cuaternaria de amonio.

Además en este capítulo se presentan los resultados de la adsorción de los diferentes metales empleados utilizando el polímero funcionalizado mediante los procesos de extracción en fase sólida

Como producto del primer paso se obtuvo un líquido incoloro con un p.e. de 96-97°C, cuyo espectro de absorción FTIR se muestra en el esquema 1. En la tabla 1 se presenta un resumen de las bandas observadas, así como las transiciones vibracionales a las que se encuentra relacionadas.



Esquema 1, Síntesis del 5-norborneno-2-metanol


 FTIR, KBr,  $\text{cm}^{-1}$ , 5-norborneno-2-metanol

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada <sup>(79)*</sup>	observada		
3480	3324	O-H primario	Acortamiento O-H
3020	3058	=CH-	u & g =CH-
2850	2867	-CH <sub>2</sub> -	Acortamiento C-H
1660	1650	C=C	u & g C=C cis
1415	1445	HC=CH	u & g C-H
1050	1059	C-OH primario	Acortamiento C-OH

Tabla 1, frecuencias observadas, 5-norborneno-2-metanol

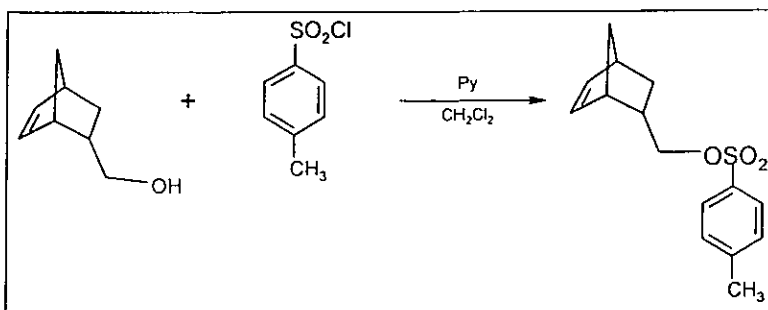
\* reportadas para frecuencias características del grupo funcional en general.

La aparición de bandas de absorción correspondientes al grupo hidroxilo primario (3324 y 1059  $\text{cm}^{-1}$ ), así como también las que indican la presencia del doble enlace (3058, 1650 y 1445  $\text{cm}^{-1}$ ) corroboran la síntesis del compuesto.

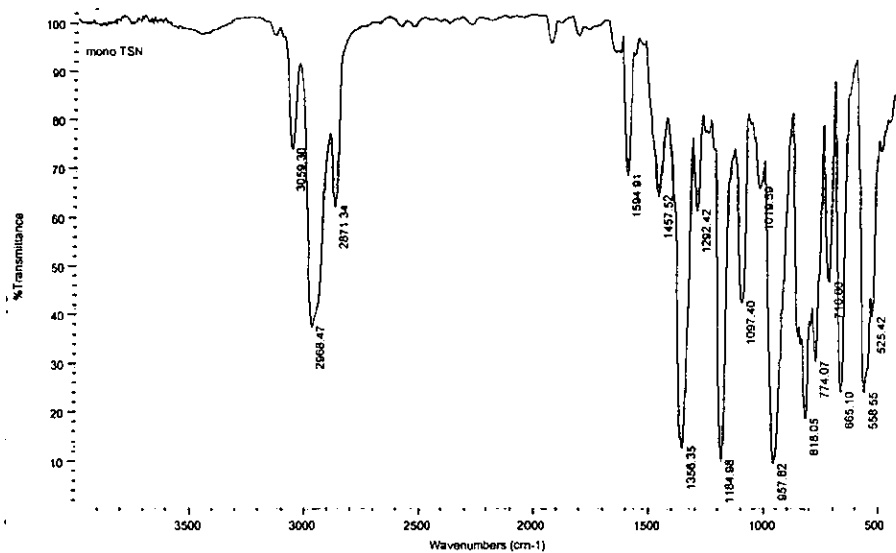
El segundo paso total, es la síntesis del monómero 5-norborneno-2-*p*-toluensulfonato<sup>(3)</sup> (mono-TSN), que se observa en el esquema 2, obteniendo cristales blancos con un punto de fusión de 32°C. Con un rendimiento final de 87.5 %, el espectro de absorción FTIR se presenta en la figura 2, y en la tabla 2 un resumen de las bandas



observadas, además en la figura 3 se muestra el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  obtenido del 5-norborneno-2-*p*-toluensulfonato, seguida de la figura 4 de  $^{13}\text{C-RMN}$



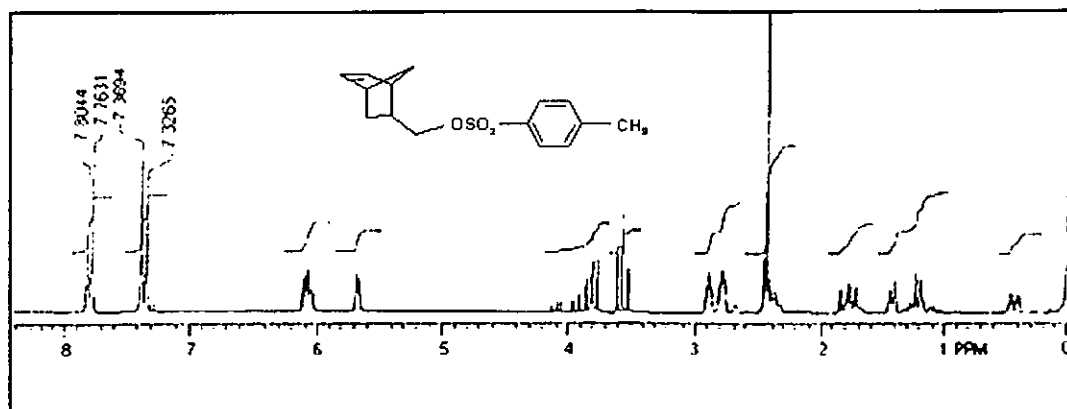
Esquema 2, Síntesis del 5-norborneno-2-*p*-toluensulfonato



FTIR, KBr  $\text{cm}^{-1}$ , mono-TSN

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada	observada		
~3050	3059	C-H aromático	simétrica C-H
3020	3059	=CH-	g =CH-
2850	2867	-CH <sub>2</sub> -	acortamiento C-H
1590	1594	C=C	g C=C vinit
1420~1330	1356	R-SO <sub>2</sub> -OR',	u & g SO <sub>2</sub>
1200~1145	1184	R-SO <sub>2</sub> -OR'	u & g SO <sub>2</sub>
840~810	818	aromático	deformación fuera del plano
patrón de <i>para</i> sustitución para un anillo bencénico, en la región 2000 a 1660.			

Tabla 2, frecuencias observadas, mono-TSN.


 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ (ppm), mono-TSN

## Asignación de señales

 7.8-7.76 (d, 2H, aromáticos orto a -SO<sub>2</sub>)

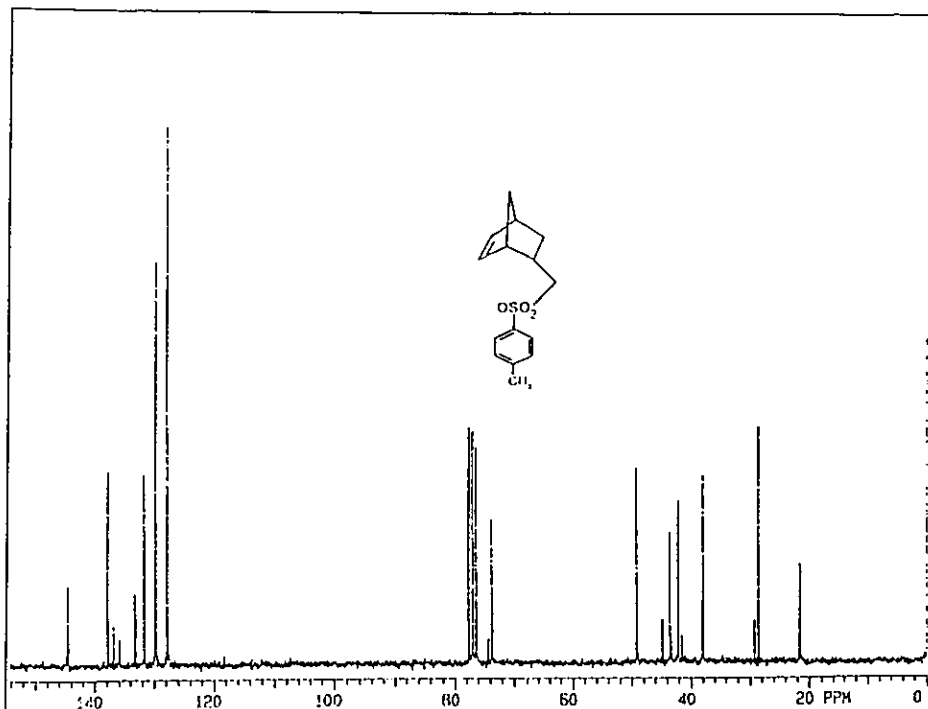
 7.36, 7.32 (d, 2H, aromáticos orto a -CH<sub>3</sub>)

5.8, 6.1 (m, 2H, protones olefinicos del anillo de norborneno, -HC=CH-)

 2.4 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> en posición *para*)

 3.5-4.1 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-O-)

0.23-2.89 (7H alifáticos)



RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  (ppm) m-TSN

Asignación de señales

22 ppm (1 C, carbono del  $\text{CH}_3$  en posición *para* del anillo bencénico)

29-45 ppm (5 C, carbonos alifáticos del anillo de norborneno)

59 ppm (1 C, carbono alifático,  $\text{CH}_2\text{-O}$ )

94-98 ppm (carbonos del  $\text{CDCl}_3$ )

128 ppm (2 C, carbonos del anillo bencénico *meta* al grupo tosilo,  $-\text{OSO}_2$ )

130 ppm (2 C, carbonos del anillo bencénico *orto* al grupo tosilo,  $-\text{OSO}_2$ )

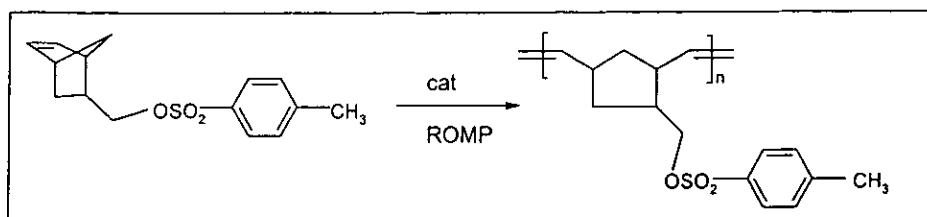
132 ppm (2 C, carbonos olefinicos del anillo de norborneno)

139 ppm (1 C, carbono del anillo bencénico *para* al grupo tosilo,  $-\text{OSO}_2$ )

144 ppm (1 C, carbono del anillo bencénico unido al grupo tosilo,  $-\text{OSO}_2$ )

## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL POLI-TSN

El tercer paso es la polimerización de este monómero (esquema 3), para esto se utilizaron diferentes catalizadores basados en Rutenio.



Esquema 3, Polimerización del monómero

A continuación se muestra en la tabla 3, la polimerización de mono-TSN y las condiciones de dichos experimentos.

# Exp. <sup>a</sup>	catalizador	[M]/[C] <sup>b</sup>	[M] <sub>0</sub> <sup>c</sup> [mol/L]	M <sub>n</sub> (x10 <sup>5</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T °C	t (hr)	rendimiento (%) <sup>d</sup>
1	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O activado	100	[0.8]	3.75	1.9	65	16	69.2
2	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O activado	100	[0.8]	4.8	2.3	65	18	65.3
3	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O activado	100	[0.8]	-	-	70	24	83.125
4	RuCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O activado	100	[1.0]	5.6	1.7	70	24	81.4

Tabla 3, polimerización de mono-TSN

a) El monómero utilizado fue el mono-TSN en solución de clorobenceno

b) Relación molar monómero catalizador

c) Concentración inicial de monómero

d) Polímero insoluble en metanol

La tabla 3 muestra que el monómero sintetizado es activo a la polimerización por apertura de anillo vía metátesis con el catalizador RuCl<sub>3</sub> / n H<sub>2</sub>O y además nos muestra las condiciones a las cuales se obtienen mejores rendimientos.

El catalizador RuCl<sub>3</sub> / n H<sub>2</sub>O utilizado para la polimerización del mono-TSN, ha sido utilizado anteriormente en ROMP de norborneno y de norbornenos con diferentes grupos

funcionales. <sup>(3X75X76)</sup> Es por ello es que se utilizó este catalizador en la polimerización de este monómero.

Diferentes grupos de investigadores han reportado la ROMP de este tipo de monómeros, utilizando catalizadores basados en rutenio, <sup>(51X57)</sup> un ejemplo de son los catalizadores  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ , y  $\text{Cl}_2\text{RuPPh}_3(\text{PCy}_3)_2$ , recientemente se ha investigado que complejos de vinilcarbeno a base de rutenio, presentan cierta tolerancia a diferentes grupos polares así como estabilidad ante la humedad y el oxígeno, además presentan una gran actividad en reacciones ROMP de olefinas cíclicas. <sup>(51X57)</sup>

En esta investigación se probaron nuevos sistemas catalíticos;  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ -fenilacetileno,  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ -trimetilsililacetileno y  $\text{Cl}_2\text{RuPPh}_3(\text{PCy}_3)_2$ -trimetilsililacetileno, todos como precursores de carbenos estables<sup>(77)</sup>, en la ROMP del mono-TSN. Enseguida se muestran las tablas de polimerización obtenidas en la utilización de estos sistemas catalíticos.

# Exp. a	catalizador	[M]/[C] <sup>b</sup>	[M] <sub>0</sub> <sup>c</sup> [mol/L]	Mn (x10 <sup>5</sup> )	Mw/Mn	T °C	t (hr)	rendimiento (%) <sup>d</sup>
1	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	100	[1.0]	4.0	2.3	70	24	45
2	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	80	[1.0]	3.8	1.95	45	18	66.88
3	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	80	[0.8]	-	-	45	24	85.2
4	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH IS}^*$	100	[0.8]	5.6	1.9	45	24	55.1
5	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	100	[0.8]	4.1	2.1	45	24	86.2
6	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	100	[0.8]	5.2	1.95	50	18	40.3
7	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	200	[0.8]	3.9	2.0	50	18	16.3
8	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	60	[1.0]	-	1.55	50	18	49.3
9	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{PhC}\equiv\text{CH}$	100	[1.0]	5.0	1.95	45	36	78.2

Tabla 4, polimerización de mono-TSN

a) El monómero utilizado fue el mono-TSN en solución de clorobenceno

b) Relación molar monómero catalizador

c) Concentración inicial de monómero

d) Polímero insoluble en metanol

\*in situ

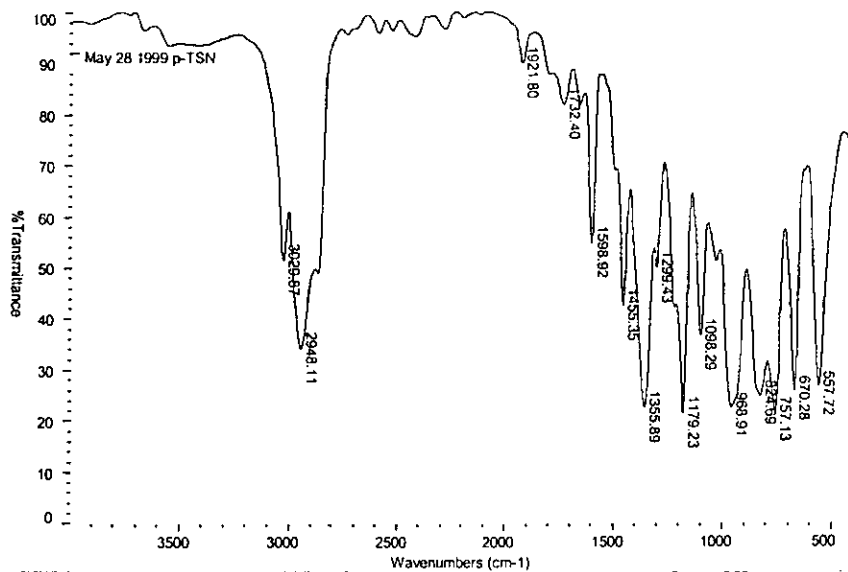
# Exp. <sup>a</sup>	catalizador	[M]/[C] <sup>b</sup>	[M] <sub>0</sub> <sup>c</sup> [mol/L]	Mn (X10 <sup>5</sup> )	Mw/Mn	T °C	t (hr)	rendimiento % <sup>d</sup>
1	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	100	[1.0]	4.1	2.1	rt	24	13.3
2	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH <b>IS*</b>	100	[1.0]	5.2	1.95	rt	24	36.4
3	RuCl <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	100	[1.0]	3.9	2.0	rt	90	23
4	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	100	[1.0]	-	-	rt	48	39.26
5	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	100	[0.8]	5.0	1.90	rt	48	24
6	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C≡CH	100	[0.6]	4.5	2.05	40	48	31

Tabla 5, polimerización de mono-TSN

- a) El monómero utilizado fue el mono-TSN en solución de cloruro de metileno
  - b) Relación molar monómero catalizador
  - c) Concentración inicial de monómero
  - d) Polímero insoluble en metanol
- \*in situ

Estas tablas (4 y 5) nos muestran la actividad de estos sistemas catalíticos en la polimerización del monómero sintetizado, es importante hacer notar la polimerización del monómero con Cl<sub>2</sub>Ru (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C≡CH procede a temperatura ambiente, aunque con bajos rendimientos.

A continuación se muestra el espectro FTIR del polímero obtenido, así como la tabla donde se asignan las señales características de su estructura, al final se anexa el espectro de RMN protónica obtenido de este polímero así como el espectro de <sup>13</sup>C-RMN.


 FTIR, KBr  $\text{cm}^{-1}$ , poli TSN

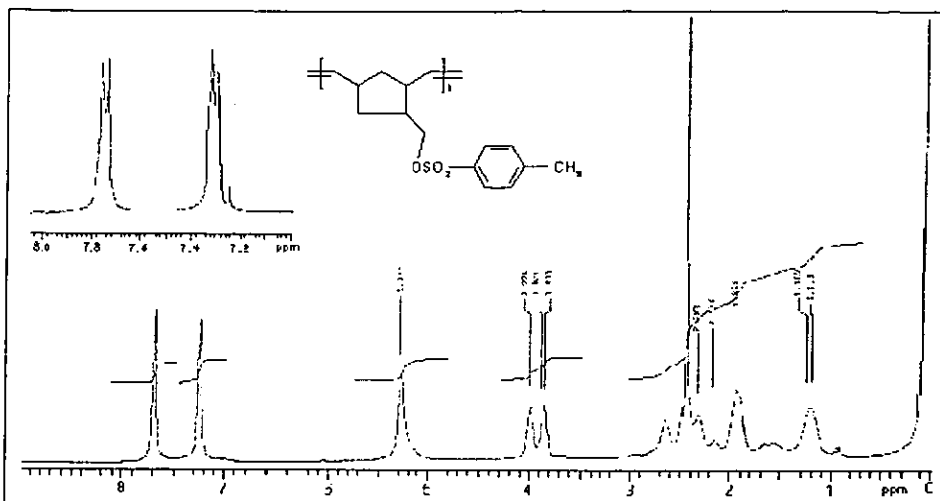
Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada	observada		
~3050	3059	C-H aromático	simétrica C-H
2850	2867	-CH <sub>2</sub> -	acortamiento C-H
1590	1594	C=C	$\mu$ C=C vinil
1420~1330	1356	R-SO <sub>2</sub> -OR'	$\mu$ & $\nu_{\text{SO}_2}$
1200~1145	1184	R-SO <sub>2</sub> -OR'	$\nu_{\text{SO}_2}$
840~810	818	aromático	Deformación fuera del plano
~970	968	C=C-H trans	Deformación C=C-H

patrón de *para* sustitución para un anillo bencénico, en la región 2000 a 1660.

Tabla 6, frecuencias observadas, poli-TSN

Es importante hacer notar la banda en  $968 \text{ cm}^{-1}$ , debido al enlace predominante trans del C=C-H del anillo abierto, lo que nos indica la polimerización por apertura de anillo de norbornileno con un catalizador de rutenio, <sup>(60)(61)</sup> lo cual es congruente con la estructura propuesta.

Todos los polímeros obtenidos fueron solubles en disolventes orgánicos como Cloroformo, tetrahidrofurano y clorobenceno, además de que con ellos se pueden formar películas delgadas.



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  (ppm) poli-TSN

Asignación de señales

7.8-7.76 (d, 2H, aromáticos orto a  $-\text{SO}_2$ )

7.24, 7.32 (d, 2H, aromáticos orto a  $-\text{CH}_3$ )

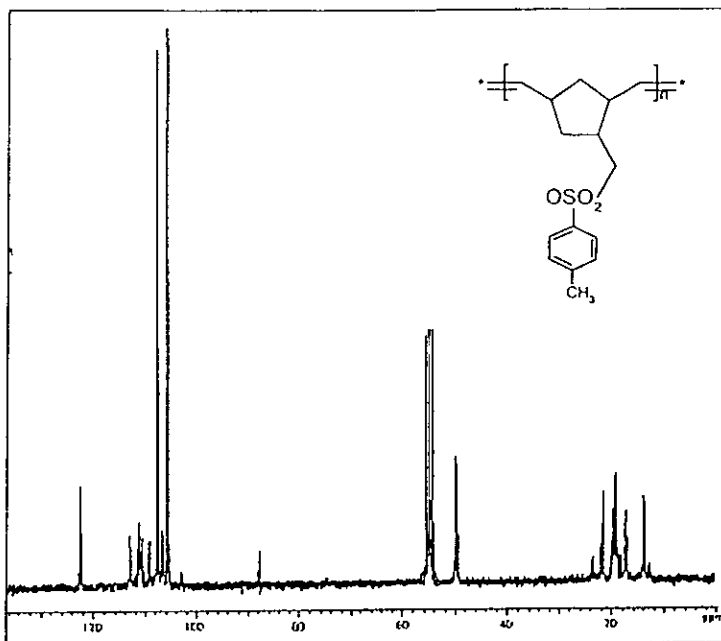
5.39 (s, 1 H, protón de la olefina lineal, del doble enlace trans del polímero)

3.5-4.1 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O-}$ )

0.9-2.8 (7H alifáticos)

2.3-2.7 (m, 3H del  $\text{CH}_3$  *para*)





$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  (ppm), p-TSN

Asignación de señales

14-26ppm carbonos (carbonos alifáticos)

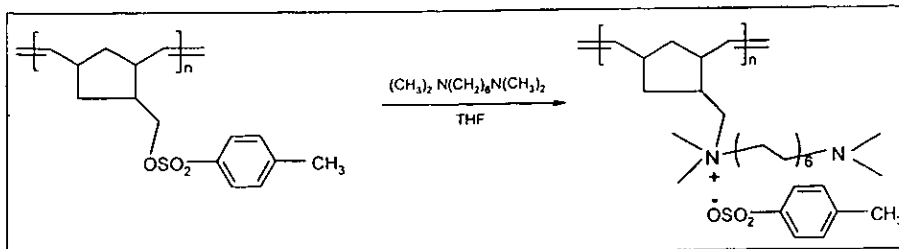
50-58ppm (carbono alifático,  $\text{CH}_2\text{-O}$  y señales del disolvente)

110-117ppm (carbonos del anillo bencénico, y carbonos de la doble ligadura)

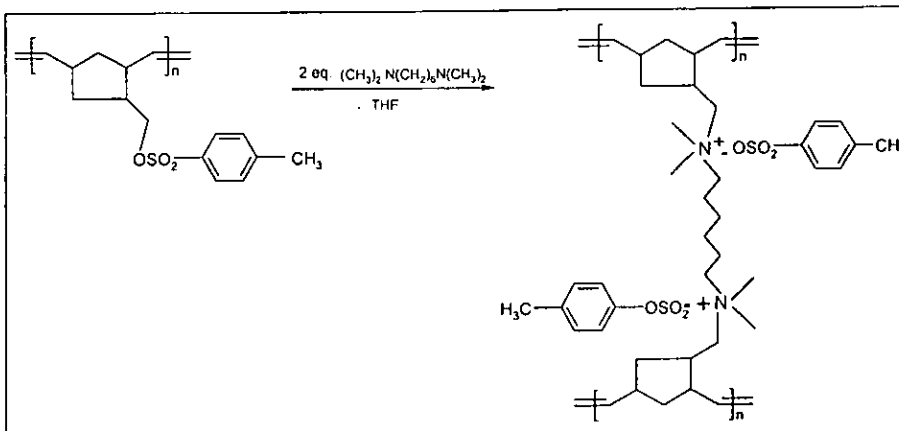
122ppm (carbono del anillo bencénico)

#### 4.3 FUNCIONALIZACIÓN DEL POLI-TSN

El cuarto paso es la funcionalización del polímero, esto nos dio como resultado un polímero con una sal cuaternaria de amonio como grupo activo, esto se representa en los esquemas 4 y 5.

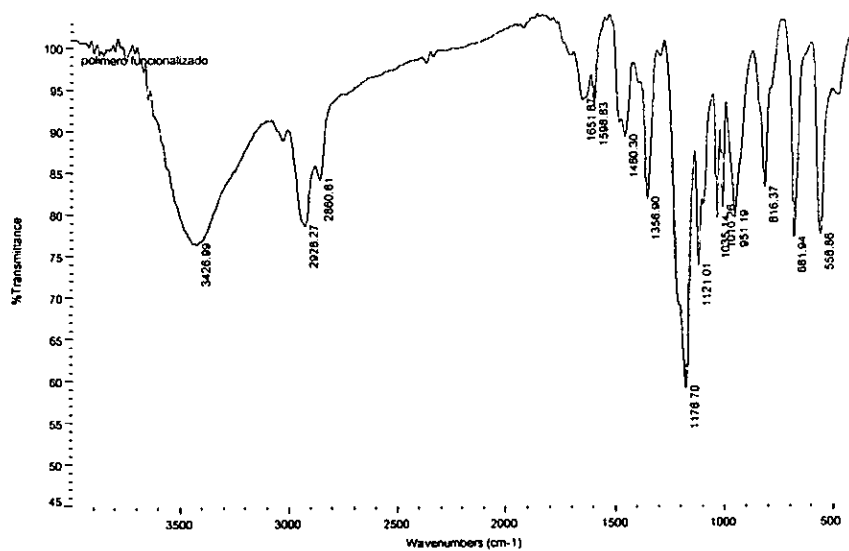


Esquema 4, funcionalización del polímero



Esquema 5, funcionalización del polímero

Este polímero se caracterizó por medio de un estudio de FTIR, el polímero al estar reticulado y por lo tanto insoluble, no se le realizó ningún estudio de RMN. El espectro de absorción de este producto se muestra a continuación, seguido por la tabla 6 de asignación de señales en FTIR.


 FTIR,  $\text{KBr cm}^{-1}$ , polímero funcionalizado

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada	observada		
3440	3426	-N-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	deformación N-CH <sub>3</sub>
~3050	3059	C-H aromático	simétrica C-H
2850	2860	-CH <sub>2</sub> -	acortamiento C-H
1590	1596	C=C	u & g C=C vinil
1420~1330	1356	R-SO <sub>2</sub> -OR'	v u & g <sub>SO2</sub>
1200~1145	1176	R-SO <sub>2</sub> -OR'	v g <sub>SO2</sub>
1060-1030	1035	*N-C <sub>4</sub>	vibraciones u & g del esqueleto
840~810	816	aromático	deformación fuera del plano
~970	954	C=C-H trans	deformación C=C-H

Tabla 6, frecuencias observadas, polímero funcionalizado.

#### 4.4 EXPERIMENTOS DE EFS Y CARACTERIZACIÓN

Los experimentos de extracción en fase sólida (EFS) reportados en esta parte del trabajo y descritos a continuación se realizaron con el propósito de evaluar el polímero

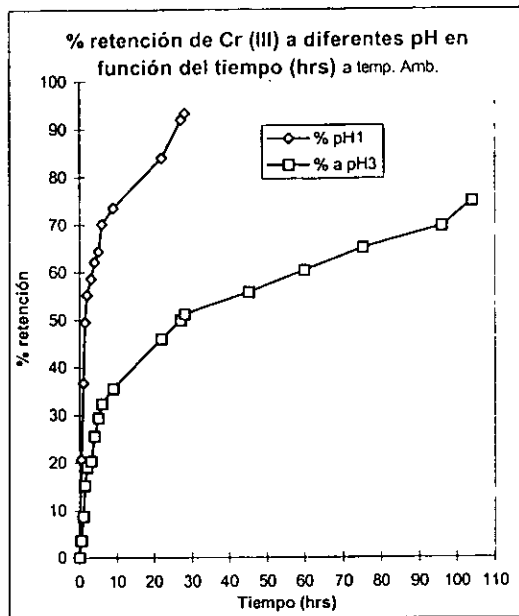
funcionalizado químicamente como posible adsorbente de Cr (III), Cr (VI), Cu (II) y Ni (II). (Tablas 7, 8, 9 y 10 respectivamente); Para verificar las propiedades adsorptivas de este polímero químicamente modificado se realizaron ensayos en diferentes medios acuosos para los metales mencionados anteriormente

El proceso de extracción se llevó a cabo por ensayos en lote<sup>(78)</sup> utilizando el polímero modificado químicamente como adsorbente, y consistió en poner en contacto una masa conocida del polímero con un volumen de una disolución acuosa de concentración conocida de alguno(s) de los cationes estudiados, cabe destacar que para todas las extracciones se utilizó una relación en masa del polímero-metal de 10 a 1. Con el fin de evitar interferencias de equilibrios colaterales, así como la posible adsorción competitiva, no se adicionó ninguna sustancia amortiguadora de pH, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Para Cromo (III)

Cromo (III)		
horas	% a pH1	% a pH3
0	0	0
0.5	20.678	3.569
1	36.768	8.741
1.5	49.403	15.21
2	55.152	19.094
3	58.523	20.382
4	62.047	25.569
5	64.345	29.438
6	70.088	32.411
9	73.46	35.619
22	83.877	45.907
27	91.917	49.8
28	93.332	51.087
45	-	55.7
60	-	60.31
75	-	64.927
96	-	69.542
104	-	74.713

Tabla 7, Extracción de Cr(III) en diferentes medios acuosos

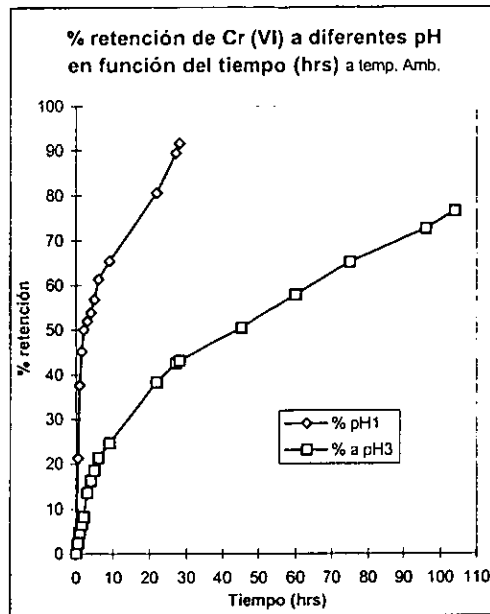


Gráfica 1, Extracción de Cr (III)

Para Cromo (VI)

Cromo (VI)		
horas	% pH1	% a pH3
0	0	0
0.5	21.315	2.3707
1	37.654	4.7915
1.5	45.15	6.55085
2	50.045	8.3112
3	51.9731	13.5759
4	53.901	16.3562
5	56.842	18.5984
6	61.329	21.385
9	65.442	24.6869
22	80.575	38.2654
27	89.473	42.6206
28	91.645	43.1556
45	-	50.488
60	-	57.821
75	-	65.154
96	-	72.487
104	-	76.4271

Tabla 8, Extracción de Cr(VI) en diferentes medios acuosos

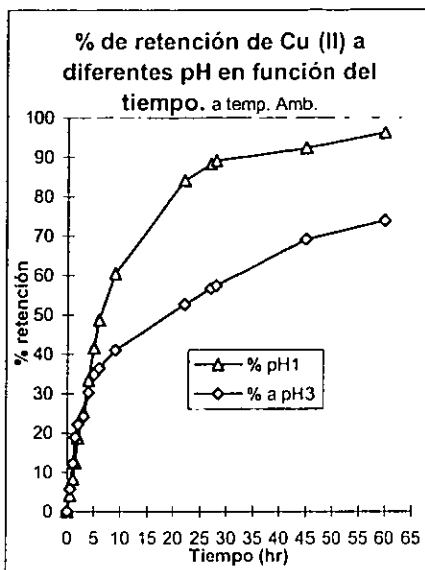


Gráfica 2, Extracción de Cr (VI)

Para Cobre (II)

Cobre (II)		
horas	% pH1	% a pH3
0	0	0
0.5	4.163	5.654
1	8.336	12.369
1.5	12.512	18.817
2	18.753	22.138
3	25.369	24.248
4	33.473	30.343
5	41.587	34.883
6	48.654	36.41
9	60.323	41.106
22	84.119	52.704
27	88.22	56.696
28	89.121	57.436
45	92.236	69.115
60	96.143	73.869

Tabla 9, Extracción de Cu(II) en diferentes medios acuosos

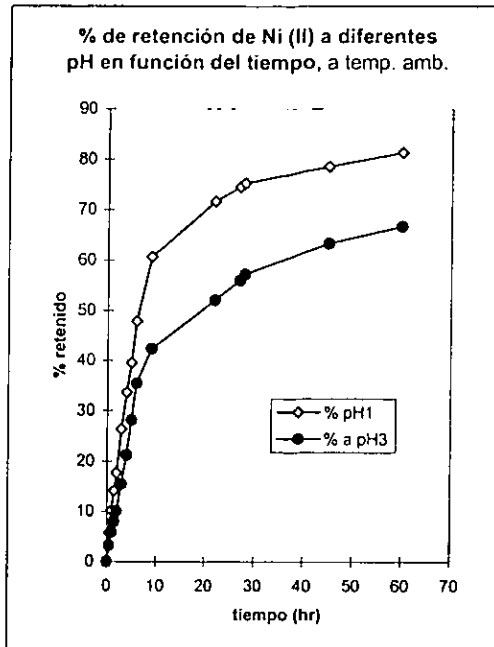


Gráfica 3, Extracción de Cu (II)

Para Níquel (II)

Níquel (II)		
horas	% pH1	% a pH3
0	0	0
0.5	5.7414	3.221
1	10.153	5.863
1.5	14.101	7.971
2	17.662	10.013
3	26.3201	15.473
4	33.611	21.169
5	39.558	28.119
6	47.823	35.432
9	60.637	42.356
22	71.622	52.023
27	74.501	55.954
28	75.253	57.23
45	78.526	63.256
60	81.249	66.648

Tabla 10, Extracción de Ni(II) en diferentes medios acuosos



Gráfica 4, Extracción de Ni (II)

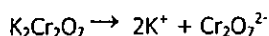
Los experimentos para estudiar la cinética de extracción de los diferentes cationes se realizaron utilizando la técnica de extracción discontinua por lote, <sup>(78)</sup> la cual consiste en separar las fases transcurridos diversos tiempos de reacción. Cabe mencionar que para los cationes Cu (II) y Ni (II) no se hizo pruebas de extracción a pH 7 debido a la fácil formación de complejos hidróxido de estos metales en valores de pH superiores a 3.

Es importante hacer notar que la mejor eficiencia de adsorción es para un medio acuoso de pH 1, para todos los cationes en estudio, y el metal con mayor eficiencia de extracción fue el Cr (III) con un 93% de extracción. Los estudios de la cinética de extracción muestran que la velocidad con la que alcanza el equilibrio de adsorción es dependiente del pH del medio; dicha dependencia debe ser atribuida a la selectividad del ligante hacia los diferentes cationes.

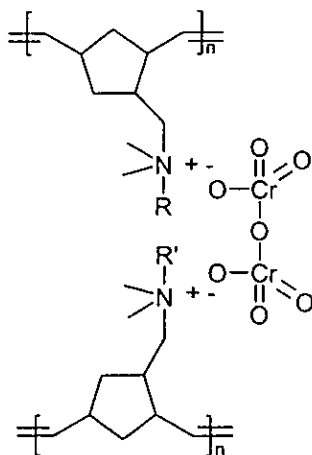


En todas las gráficas se observa para el final de la extracción, la formación de una meseta que puede ser explicada debido a la saturación de todos los sitios de adsorción disponibles en la superficie del polímero.

Para fundamentar la capacidad de extracción de este polímero, a continuación se explica brevemente el posible mecanismo de adsorción, de los iones metálicos, en medios acuosos cuando entran en contacto con el polímero funcionalizado. Para tal explicación utilizaremos por ejemplo el  $\text{Cr}^{6+}$  a pH 1, en este experimento utilizamos dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) como fuente de  $\text{Cr}^{6+}$ , y tenemos el siguiente equilibrio:



Esta disociación ocurre en nuestro caso en medios acuosos y a pH 1, al poner en contacto el polímero con esta solución, se forma el siguiente complejo:

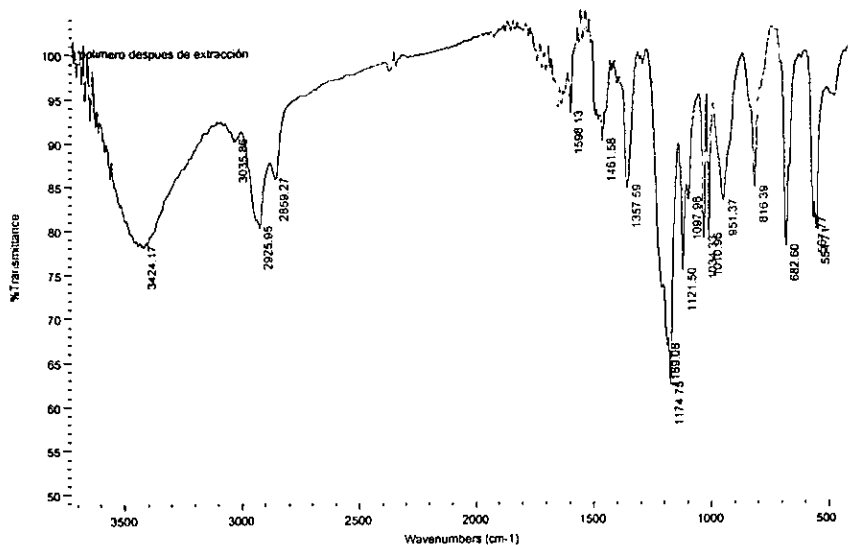


Formación del complejo entre el polímero iónico y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , pH 1, temp. amb.

El cual puede separarse fácilmente por filtración de la disolución lo cual nos es de gran utilidad, para cuantificar el metal extraído en función del tiempo de contacto en los experimentos de extracción.

Para evaluar la capacidad de regeneración del polímero se realizaron experimentos de extracción en fase sólida con soluciones de metales a pH 13, sólo para el caso de Cr(III) y Cr (VI), donde se pusieron en contacto el polímero con la solución del metal en relación en masa de 10 a 1, a temperatura ambiente (22°C), una vez alcanzado el equilibrio, esto es, cuando no se aprecia un cambio significativo en la concentración del metal en fase acuosa, se calculo por diferencia la concentración en fase sólida, los resultados de estas extracciones nos indican que en estos medios acuosos de pH 13, el polímero y el metal alcanzan el equilibrio de desorción-adsorción a muy bajas concentraciones de la formación del complejo metal-polímero, con lo cual podemos regenerar el polímero en medios acuosos básicos, después de haber sido utilizado en otros procesos.

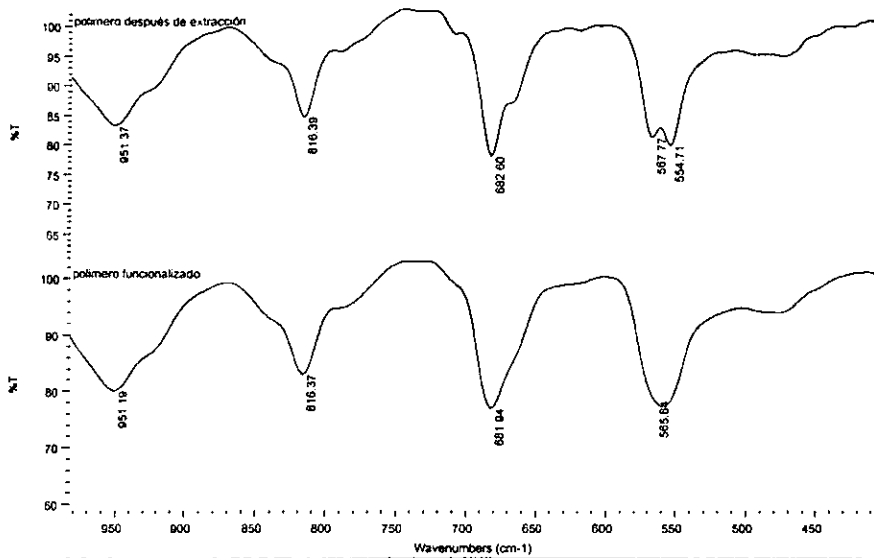
A continuación se muestra el espectro de absorción de FTIR del polímero modificado, después de la extracción de Ni(II). Con el fin de observar la posible interacción metal adsorbente además como se puede apreciar, el polímero no sufre cambios en su estructura debido al proceso de extracción, además no se aprecia un cambio significativo en el aspecto físico del polímero, tal como hinchamiento.



FTIR, KBr  $\text{cm}^{-1}$  polímero después de la extracción de  $\text{Ni}^{2+}$

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada	observada		
3440	3426	$-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$	deformación N- $\text{CH}_3$
$\sim 3050$	3035	C-H aromático	simétrica C-H
2850	2860	$-\text{CH}_2-$	acortamiento C-H
1590	1598	C=C	u & g $\text{C}=\text{C}$ vinil
1420~1330	1356	$\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}'$	$\nu\text{u}$ & $g_{\text{SO}_2}$
1200~1145	1176	$\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}'$	$\nu g_{\text{SO}_2}$
1060-1030	1035	$^+\text{N}-\text{C}_4$	vibraciones u & g del esqueleto
840~810	816	aromático	deformación fuera del plano
$\sim 970$	951	C=C-H trans	deformación C=C-H
540 <sup>(80)</sup>	554	complejo $\text{Ni}\cdot\text{N}^+\text{C}_4$	no reportada

Tabla 11, frecuencias observadas, polímero después de la extracción de  $\text{Ni}^{2+}$



FTIR,  $\text{KBr cm}^{-1}$ , espectro comparativo entre el polímero antes y después de la extracción de  $\text{Ni}^{2+}$

Este espectro nos muestra claramente la aparición de la banda en  $554\text{cm}^{-1}$  que es la frecuencia característica reportada<sup>(80)</sup> para la vibración del complejo formado en la extracción, este complejo de  $\text{Ni-N}^+\text{C}_4$ , se observa en el espectro de FTIR, con lo que se demuestra la adsorción del metal por el polímero.

---

# CAPITULO 5

## **Conclusiones.**

---

**CONCLUSIONES**

1. Se ha preparado un norbornileno de bajo costo derivado a partir de ciclopentadieno y olefinas funcionales.
2. Se mostró la eficiencia de nuevos catalizadores de metátesis complejos de Ru,  $(\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3)$  con acetilenos terminales en la polimerización por apertura de anillo del nuevo monómero obtenido.
3. Se preparó un nuevo polinorbornileno iónico con sales cuaternarias de amonio como grupos laterales, por la reacción de modificación del politosilnorbornileno con aminas terciarias alifáticas.
4. Se mostró la eficiencia del polinorbornileno iónico en la extracción de metales pesados tales como  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en medios acuosos a pH 1 y 3, a temperatura ambiente.
5. Las investigaciones sobre la extracción de metales pesados ya mencionados mostraron que el polinorbornileno iónico estudiado es muy efectivo y puede tener aplicación en procesos de extracción de metales pesados de aguas residuales industriales, además este nuevo polímero se puede utilizar en la separación selectiva de metales en la industria de la metalurgia.

---

# CAPITULO 6

## **Bibliografía.**



## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Tlenkopatchev M. A., Miranda E., Canseco M. A., Gabiño R., Ogawa T., *Polym. Bull.*, (1995), **34**, 385.
- 2) Tlenkopatchev M. A., Miranda E., Gabiño R., Ogawa T., *Polym. Bull.*, (1995), **35**, 547.
- 3) Tlenkopatchev M. A., Fomine S., Miranda E., Fomina L., Ogawa T., *Polymer J.*, (1995), **27**, 1173.
- 4) Schimetta M., Stelzer F., *Macromolecules*, (1994), **27**, 3769.
- 5) Heroguez V., Breunig S., Fontanille M., *Macromolecules*, (1996), **29**, 4459.
- 6) Warshawsky A., *Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy*, Streat M. and Naden D., Eds. Wiley, New York, (1987)
- 7) Ivin K. J., *Olefin Metathesis*, (1982). Academic Press, New-York, USA.
- 8) Banks R. L., Bailey G. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1984), **3**, 170.
- 9) Calderon N., *Chem. Eng. News.*, (1967), **45**, 51.
- 10) Eleuterio H. S., *Chem. Abs.*, (1961), **55**, 16005.
- 11) Calderon N., Ofstead E. A., Judy W. A., *Polymer Phys.*, (1967), **5**, 2209.
- 12) Calderon N., *Acc. Chem. Res.* (1972), **5**, 127.
- 13) Calderon N., Chen H. Y., Scott K. W., *tetrahedron Lett.*, (1967), 3327.
- 14) Calderon N., Ofstead E. A., Ward, J. P., Judy W. A., Scott K. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90**, 4133.
- 15) Mol J. C., Moulijn J. A., Boelhouwer C., *Chem. Commun.*, (1968), 633.
- 16) Bradshaw C. P. C., Howman E. J., Turner L., *J. Catal.*, (1967), **7**, 269.
- 17) Lewandos G. S., Petit R., *Tetrahedron Lett.*, (1971), 789.
- 18) Grubbs R. H., Brunck T. K., *J. Am. Chem. Soc.*, (1972), **94**, 2538.
- 19) Herinsson J. L., Chauvin Y., *Makromol Chem.*, (1970), **141**, 161.
- 20) Calderon N., Ofstead E. A., Judy W. A., *Angew. Chem.*, (1976), **88**, 433.
- 21) Ivin K. J., Mol J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York (1997).
- 22) Grubbs R. H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, (1944), **A31(11)**, 1829.
- 23) Schrock R. R., *Pure Appl. Chem.*, (1994), **66**, 1447.
- 24) Anderson A. W., Merckling M. G., *Chem. Abstr.*, (1955), **50**, 3008i.



- 25) Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., *Makromol. Chem.*, (1963), **69**, 193.
- 26) Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. *Angew. Chem.*, (1964), **76**, 765.
- 27) Natta G., Dall'Asta G., Bassi I. W., *Makromol. Chem.*, (1966), **91**, 87.
- 28) Truett W. L., Jonhson D. R., Robinson J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), **82**, 2337.
- 29) Dolgoplosk B. A., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, no.1-3, 193.
- 30) Tlenkopatchev M. A., Avdeikina E. G., Korshak Yu. V., Dolgoplosk B. A., *Dokl. Chem.*, (1982), **268**, 133.
- 31) Tlenkopatchev M. A., Berdyugin V. V., Burshtein K. Ya., Korshak Yu. V., Shorigin M. A., *Dokl. Chem.*, (1990), **312**, 379.
- 32) Ivin K. J., Lam L. M., Rooney J. J., *Makromol. Chem.*, (1993), **14**, 683.
- 33) Ofstead E. A., Calderon N., *Makromol. Chem.*, (1972), **154**, 21.
- 34) Scott K. W., Calderon N., Ofstead E. A., Judy W. A., Ward, J. P., *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Serv.*, (1969), **91**, 399.
- 35) Höcker H., Reimann W., Riebel K., Szentivanyi Z., *Makromol. Chem.*, (1976), **177**, 1707.
- 36) Höcker H., Reimann W., Riebel K., *J. Mol. Catal.*, (1980), **8**, 191.
- 37) Rief L., Höcker H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, (1981), **2**, 183.
- 38) Marcienc B., Rzejak L., Gulinski J., Foltynowicz Z., Urbaniak W., *J. Mol. Catal.*, (1988), **46**, 329.
- 39) Foltynowicz Z., Marcienc B., *J. Organomet. Chem.*, (1989), **376**, 15.
- 40) Foltynowicz Z., Marcienc B., Piertaszuk C., *J. Mol. Catal.*, (1991), **65**, 113.
- 41) Marcienc B., Piertaszuk C., *J. Organomet. Chem.*, (1993), **447**, 163.
- 42) Hummel K., *Olefin Methathesis and Polymerization Catalysts*, Imamoglu, Londres, (1990), 210.
- 43) Ast W., Hummel K., *Naturwiss*, (1970), **57**, 545.
- 44) Hummel K., Ast W., *Makromol. Chem.*, (1973), **39**, 166.
- 45) Thorn E-Csanyi, Perner H., *Makromol. Chem.*, (1979), **180**, 919.
- 46) Kumar V. N. G., Hummel K., Höing H., *Angew. Makromol. Chem.*, (1981), **96**, 83.
- 47) Herrmann W. A., *Kontakte (Darmstadt)*, (1991), **3**, 29.
- 48) Kirk Othmer Encyclopedia, (1994), **21**, 564.
- 49) Streck R. J., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 3.

- 50) Schrock R. R., Murdzek J. S., Bazan G. C., Robbins J., DiMare M., O'Regan M., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 3875.
- 51) Nguyen S. T., Johnson L. K., Grubbs R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1992), **114**, 3974.
- 52) Kress J., Osborn J. A., Amir-Ebrahimi V., Ivin K. J., Rooney J. J., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, (1988), 1164.
- 53) Ivin K. J., Kress J., Osborn J. A., *J. Mol. Catal.*, (1988), **46**, 351.
- 54) Schaverien C. J., Dewan J. C., Schrock R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1986), **108**, 2771.
- 55) Schrock R. R., Feldman J., Cannizzo L. F., Grubbs R. H., *Macromolecules*, (1987), **20**, 1172.
- 56) Nguyen S. T., Grubbs R. H., Ziller J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 9858.
- 57) Schwab P., France M. B., Ziller J. W., Grubbs R. H., *Angew. Chem.*, (1995), **107**, 2179.
- 58) Dias E. L., Nguyen S. T., Grubbs R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 3887.
- 59) Tallarico J. A., Bonitatebus P. J., Snapper M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 7157.
- 60) Ivin K. J., O'Donell D. T., Rooney J. J., Steward C. D., *Makromol. Chem.*, (1979), **180**, 1989.
- 61) Porri L., Diversi P., Lucherini A., Rossi R., *Makromol. Chem.*, (1975), **176**, 3121.
- 62) Warwel S., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, (1992), **40**, 314.
- 63) Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process*, (1967), **46**, 232.
- 64) Freitas E. R., Gum C. R., *Chem. Eng. Prog.*, (1979), **75**, 73.
- 65) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (company publication), (1982).
- 66) Banks R. L., Banasiak D. S., Hudson P. S., Norell J. R., *J. Mol. Catal.*, (1982), **15**, 21.
- 67) Dräxler A., *Lichtbogen*, (1980), **29**, 4.
- 68) Dräxler A., Konietzny A., *Lichtbogen*, (1986), **35**, 24.
- 69) Ohm R. F., *Chemtech*, (1980), 198.
- 70) Zeev B. Alfassi, Chien M. Wai, *Preconcentration Techniques for trace elements*, (1992), CRC Press, cap. 3, pp. 35-85.
- 71) Van Berkel W. W., Overvosh A. W., Fenestra G., Maessen J. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, (1988), **3**, 349.
- 72) Pai S. C., *Anal. Chim. Acta.*, (1988), **211**, 271.
- 73) Horvath Zs., Barnes R. M., *Anal. Chem.* (1986), **58**, 725.

- 74) Kantipuly C., Catragadda S., Chow A., Gesser H. D., *Talanta*, (1990), **37**, 491.
- 75) Lee J. H., Park J. W., Ko J. M., Chang Y. H. y Choi S. K. (1993). *Polym. Bull.*, **31**, 339.
- 76) Laschewsky A., Shultz-Hanke W., (1993). *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **14**, 683.
- 77) Tlenkopatchev M., Bárcenas A., Joachin H., (1997). *5th Pacific Polymer Conference*.
- 78) Horwitz E., Chiarizia R., Alexandratos S. D., (1994). *Solvent Extr. Ion Exch.*, **13**, 831.
- 79) Daiman Lin-Vien, Norman B. Colthup, The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules, Academic Press, USA. (1991).
- 80) Bellamy L. J., Williams R. L., *Spectrochim. Acta*, (1957), **9**, 341.

---

# GLOSARIO

**Términos y Abreviaturas empleadas.**

---

## TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

Ph	Fenilo ( $C_6H_6$ )
pH	Potencial de Hidrógeno
GPC	Cromatografía de permeación en gel
Et	Etilo ( $-CH_2-CH_3$ )
Me	Metilo ( $-CH_3$ )
Ox	Óxido
Mt	Metal de transición
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo
Bu	Butilo
TFA	Ácido trifluoroacético
Py	Piridina
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
RMN $^1H$	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN $^{13}C$	Resonancia magnética nuclear de carbono
ppm	Partes por millón
EFS	Extracción en fase sólida
PDB	Polarografía diferencial de barrido
TSN	Monómero 5-norborneno-2- <i>p</i> -tluensulfonato
pe	Punto de ebullición