

6



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO TEORICO Y EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACION CATALITICA DE HULE NATURAL".

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERIA QUIMICA**

P R E S E N T A :

**JAIR ALEJANDRO ARCOS GARFIAS**



MEXICO, D F

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

Presidente: Prof. Mauro Cruz Morales.

Vocal: Prof. Raymundo Cruz Almanza.

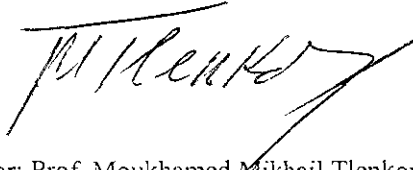
Secretario: Prof. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev.

1er. Suplente: Prof. Irma Cruz Gavilan García.

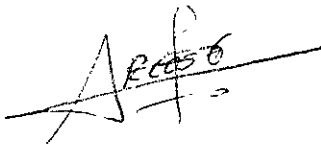
2do. Suplente: Prof. Angel Enrique Chavez Castellanos.

Sitio donde se desarrollo el tema:

**Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M.  
Departamento de Polimeros.**



Asesor: Prof. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev.



Sustentante: Jan Alejandro Arcos Garfias.

# INDICE

Introducción	pag. 1
Planteamiento del Problema	pag. 5
Objetivos	pag. 6
<b>CAPITULO 1.</b>	
Antecedentes	pag. 7
Sección 1.1.	
1.1.1 Caucho o Hule Natural	pag. 7
1.1.2 Obtención de Hule Natural	pag. 7
1.1.3 Estructura química de HN	pag. 8
1.1.4 Usos de HN	pag. 8
Sección 1.2.	
1.2.1 Metátesis	pag. 9
1.2.2 Mecanismo metal-carbeno	pag.10
1.2.3 Reacciones de intercambio de olefinas lineales	pag.11
1.2.4 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMMA) de cicloolefinas	pag.12
1.2.5 Degradación intramolecular e intermolecular de polímeros insaturados	pag.14
Sección 1.3.	
1.3.1 Estudio computacional de la degradación de HN	pag.20
Sección 1.4.	
1.4.1 Sistemas Catalíticos	pag.23
1.4.2 Catalizador basados en Rutenio	pag.26
1.4.3 Nuevo sistema catalítico basado en fierro	pag.26
Sección 1.5	
1.5.1 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo (I.R) y Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.)	pag 27
1.5.2 Peso Molecular	pag.28
<b>CAPITULO 2</b>	
Procedimiento Teórico y Experimental	pag.30
Sección 2.1. (Teórico)	
2.1.1 Metodología computacional	pag.30
Sección 2.2. (Experimentalmente)	
2.2.1 Disolventes empleados	pag.31

2.2.2 Reactivos empleados	pag.31
2.2.3 Instrumentación empleada	pag.32
2.2.4 Equipo empleado	pag.32
Sección 2.3.	
2.3.1 Activación del catalizador cloruro de rutenio con su posterior modificación con trifenilfosfina.	pag.32
2.3.2 Preparación de la disolución del catalizador modificado cloruro de rutenio con trifenilfosfina.	pag.33
2.3.3 Preparación de las disoluciones del catalizador: acetilacetato de fierro III y del cocatalizador: benzoina	pag.33
2.3.3 Secado de las olefinas: 1-octeno y trans-5-deceno	pag.34
2.3.4 Secado de alcohol alílico y sililacetileno	pag.34
Sección 2.4.	
2.4.1 Preparación de la degradación intramolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Benzoina	pag.34
2.4.2 Preparación de la degradación intermolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Benzoina / 1-Octeno	pag.35
2.4.3 Preparación de la degradación intermolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Sililacetileno / Trans-5-deceno	pag.35
2.4.4 Preparación de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico basado en el catalizador Acetilacetato de fierro III, el cocatalizador Benzoina y la olefina 1-octeno	pag.36
2.4.5 Preparación de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico basado en el catalizador Acetilacetato de fierro III, el cocatalizador Benzoina y Alcohol Alílico	pag.37
Sección 2.5.	
2.5.1 Precipitación de oligómeros	pag.37
2.5.2 Preparación de los oligómeros para su caracterización	pag.38
<b>CAPITULO 3.</b>	
Resultados y discusión	pag.39
Sección 3.1	
3.1.1 Caracterización de HN vigen	pag.39

## Sección 3.2.

3.2.1 Resultados teóricos computacionales de la degradación de HN vía metátesis intramolecular pag.43

## Sección 3.3

3.3.1 Resultados experimentales de la degradación vía metátesis intramolecular de HN pag.48

3.3.2. Resultados experimentales de la degradación vía metátesis intermolecular de HN pag.51

3.3.3 Resultados de la degradación vía el catalizador acetilacetato de fierro III ( $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$ ) y el cocatalizador benzoina pag.55

## **CAPITULO 4.**

Conclusiones pag.72

Bibliografía pag.73

Anexos pag.75

Índice Figuras pag.76

Índice Tablas pag.79

Índice Abreviaturas pag.81

Índice Fórmulas Químicas pag.82

## INTRODUCCIÓN.

En el presente trabajo de tesis se estudió: **Teóricamente y Experimentalmente la Degradación Catalítica de Hule Natural (HN).**

El interés de desarrollar esta investigación se da desde el punto de vista ambiental; en la actualidad existe una gran cantidad de materiales poliméricos los cuales es necesario reciclar.

Los métodos de reciclado de cada uno de estos desechos poliméricos es variable, esto se debe al tipo de polímero y producto deseado. Por ejemplo, el HN es reciclado de forma química (degradación catalítica) para obtener oligómeros con un peso molecular controlado.

Estos oligómeros son procesados adecuadamente para preparar los aditivos de nuevos polímeros como adhesivos, elastómeros y plastificantes.

En la literatura existen trabajos de investigación relacionados con la degradación catalítica de HN <sup>1,2,3,4</sup>, polibutadieno y poliisopreno <sup>5, 6</sup> utilizando catalizadores clásicos de metátesis basados en tungsteno y molibdeno, obteniéndose como productos oligómeros cíclicos y/o lineales con un bajo peso molecular.

Pero se sabe que la reacción de degradación catalítica de HN tiene una dificultad, esta se debe a que el HN puede contener grupos funcionales polares como aldehidos y amidas, los cuales son capaces de desactivar los catalizadores clásicos de metátesis.

Esto hace posible dentro del ámbito de la investigación experimental moderna, el poder modificar sistemas catalíticos ya conocidos o/o implementar nuevos sistemas catalíticos que aporten mejores resultados en el control y disminución del peso molecular.

Paralelamente con la investigación experimental moderna se tiene la investigación teórica moderna, la cual aporta todos aquellos datos que auxilian en el estudio y entendimiento de la reacción.

En este trabajo se investigaron las siguientes reacciones

### **Teóricamente (Computacional):**

#### *1.- Degradación de HN vía metátesis intramolecular.*

Dentro del estudio teórico de la degradación de HN vía metátesis intramolecular se trabajó, usando el programa CS Chem3D Pro Versión 4.0 para dar una optimización geométrica a los productos, así como con los programas Gaussian-98, PM3 y HF/3-21G para realizar y verificar todos los cálculos termodinámicos pertinentes de las reacciones.

### **Experimentalmente:**

*1.- Degradación de HN vía metátesis intramolecular, empleando un sistema catalítico basado en rutenio con su modificación a partir de la investigación realizada por Barcenás, A. <sup>1</sup>.*

*2.- Degradación de HN vía metátesis intermolecular, empleando un sistema catalítico basado en rutenio con su modificación a partir de la investigación realizada por Barcenás, A. <sup>1</sup>.*

*3.- Degradación de HN vía un nuevo sistema catalítico basado en fierro.*

Dentro de las reacciones experimentales se usaron los siguientes sistemas catalíticos:

En la degradación de HN vía metátesis intramolecular:

<i>No. Sistema</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Cocatalizador</i>
1	Cloruro de rutenio con trifenilfosfina	Benzoina



En la degradación de HN vía metátesis intermolecular:

<i>No. sistema</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Cocatalizador</i>	<i>Adicional</i>
1	Cloruro de rutenio con trifenilfosfina	Sililacetileno	trans-5-deceno (A.T.C.)
2	Cloruro de rutenio con trifenilfosfina	Benzoina	1-octeno (A.T.C.)

En la degradación de HN vía un nuevo sistema catalítico:

<i>No. sistema</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Cocatalizador</i>	<i>Adicional</i>
1	Acetilacetato de fierro III	-	-
2	-	Benzoina	-
3	Acetilacetato de fierro III	Benzoina	-
4	Acetilacetato de fierro III	Benzoina	alcohol alílico (Promotor)
5	Acetilacetato de fierro III	Benzoina	1-octeno (A.T.C.)

*A.T.C. : Agente Transferencia de Cadena.*

*Este trabajo de tesis está dividido en cuatro capítulos.*

***En el primero*** se presentan los antecedentes relacionados con la investigación.

***En el segundo*** se describe el procedimiento teórico y experimental empleado.

***En el tercero*** se tienen:

1.- Los resultados teóricos y experimentales de la degradación del HN vía metátesis intramolecular; con la comparación y discusión de los productos obtenidos.

2.- Los resultados experimentales de la degradación del HN vía metátesis intermolecular; con la discusión de los productos obtenidos.

3.- Los resultados experimentales de la degradación del HN vía el nuevo sistema catalítico, con el discusión de los productos obtenidos y la propuesta del nuevo mecanismo de reacción.

***En el cuarto*** se dan las conclusiones pertinentes, a partir de los resultados generados en la investigación.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La reacción de degradación catalítica de HN presenta un problema en particular el cual es que el HN puede contener grupos funcionales como aldehídos y amidas, los cuales son capaces de desactivar los catalizadores clásicos de metátesis.

Dentro de los trabajos de investigación moderna se cuenta con el informe de Barcenás, A.<sup>1</sup> y Alimuniar, A.<sup>3</sup> donde se investiga la degradación catalítica de HN vía metátesis con nuevos catalizadores basados en tungsteno y rutenio, obteniendo una disminución en el peso molecular de HN; sin embargo, Alimuniar, A.<sup>3</sup> informa que esta degradación va acompañada por reacciones secundarias que originan fuertes cambios en la estructura original del polímero debido a la fuerte disminución de la no saturación en los productos de la degradación.

Dentro de los resultados descritos por Barcenás, A.<sup>1</sup>, se informa una disminución en el peso molecular del hule, sin sufrir una modificación en su estructura inicial. Esta ruta investigada da pie a la modificación y creación de sistemas catalíticos, los cuales mejoren los resultados obtenidos a la fecha.

Paralelamente con la investigación experimental se tiene la investigación teórica, la cual aporta todos aquellos datos que auxilian en el estudio y entendimiento de la reacción

## OBJETIVOS:

1.- Realizar un estudio teórico (*computacional*) de la degradación de HN vía metátesis intramolecular, determinando los parámetros termodinámicos que definan la viabilidad de la reacción; así como sus productos finales.

2.- Realizar experimentalmente la degradación de HN vía metátesis intramolecular empleando un sistema catalítico basado en rutenio con su modificación a partir de la investigación realizada por Barcenas, A.<sup>1</sup>; determinando los productos finales de la reacción.

3.- Comparar los resultados teóricos y experimentales de la degradación intramolecular de HN.

4.- Realizar experimentalmente la degradación de HN vía metátesis intermolecular empleando un sistema catalítico basado en rutenio con su modificación a partir de la investigación realizada por Barcenas, A.<sup>1</sup>; determinando los productos finales de la reacción.

5.- Realizar experimentalmente la degradación de HN vía un nuevo sistema catalítico basado en hierro; determinando las mejores condiciones de reacción y las características de los productos obtenidos.

# CAPITULO 1.

## ANTECEDENTES.

### Sección 1.1.

#### 1.1.1 Caucho o Hule Natural.

El material conocido como caucho, nombre que se deriva de la palabra "caa-o-chu" o "árbol lloroso", es poliisopreno recuperado de la savia de *Hevea Brasiliensis*.

Los árboles del caucho fueron encontrados en Sudamérica particularmente en el Valle del Amazonas; actualmente es producido en plantaciones de Malasia, Indonesia, Tailandia, Este de Africa, Brasil y México. En la mayoría de las plantaciones se cultiva la *Hevea Brasiliensis*, de la cual se conocen 20 subespecies.

Dentro de sus subespecies, el Guayule ha sido cultivado para la producción del caucho en plantaciones mexicanas, el producto obtenido contiene 70% de hule, 20% de resina y 10% de otros compuestos, como la celulosa y la lignina<sup>7</sup>.

#### 1.1.2 Obtención de Hule Natural.

Este proceso empieza con el drenado del caucho de los arboles, mediante la técnica de cortes cuidadosos en forma de espiral alrededor del tronco del árbol; con su recolección en pequeñas cubetas.

El caucho obtenido tiene un pH de 6.5 - 7.0, desde este momento entra en contacto con bacterias y enzimas circundantes en el aire provocando la reducción del pH y así una desestabilización, por esa razón se agrega una solución al 0.2% de amoniaco para evitar una coagulación prematura antes de ser llevado al centro de procesamiento<sup>7</sup>.

El caucho es diluido con amoniaco a una concentración de 15%, haciéndolo pasar a través de una malla para posteriormente pasar a un proceso de centrifugación para obtener 62% de hule y 38% de agua. Al

hule concentrado contenido en un tanque, se le adiciona de 1 a 5% en peso de ácido fórmico como agente coagulante, dejándolo reposar varias horas, después se colocan unos separadores para obtener un coagulo esponjoso

El agua que contiene, es exprimida pasándolo a través de varios pares de rodillos para producir una lámina delgada. Las láminas son secadas en una casa de humo a 60°C durante casi una semana, para obtener finalmente lo que se conoce como láminas ahumadas<sup>8</sup>.

### 1.1.3. Estructura química de HN.

Las cadenas carbono-hidrógeno que componen el HN consisten en 99.99% de Cis-1,4-poliisopreno lineal.

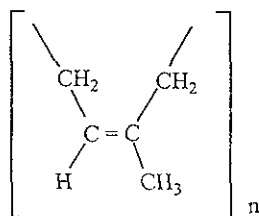


fig 1 1 3 1 Estructura del Cis-1,4- poliisopreno

El peso molecular promedio en número del HN es de un rango de  $1 \times 10^5$  a  $3 \times 10^6$ , con una distribución de peso molecular relativamente amplio. Esto corresponde alrededor de 1500 a 45000 unidades de isopreno por cadena polimérica.

### 1.1.4 Usos del HN.

Las propiedades físicas y químicas del HN lo hacen un material muy versátil. El HN virgen y reciclado se usan en la preparación de oligómeros con peso molecular controlado, para procesarlos adecuadamente y preparar aditivos para polímeros, adhesivos, elastómeros y plastificantes

Otra aplicación es su vulcanización, una gran parte de este es vendido como hule elástico y también como hule duro (ebonita). Una pequeña proporción es usada directamente en la preparación de productos de alta resistencia como: globos, guantes quirúrgicos y artículos de goma <sup>2</sup>

## Sección 1.2.

### 1.2.1 Metátesis.

La palabra metátesis se deriva del griego META (cambio) y TITEMI (lugar), químicamente esto se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas <sup>9</sup>.

La reacción de metátesis se entiende por un proceso de desdoblamiento y reformación del doble enlace carbono-carbono sin tener una migración o intercambio de hidrogenos.

La reacción de metátesis se divide en tres grupos:

#### 1.- Intercambio de olefinas lineales.

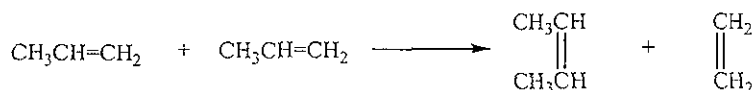


fig 1.2.1.1 Reacción de metátesis con intercambio de olefina

#### 2.- Polimerización por apertura de anillo de cicloolefinas.

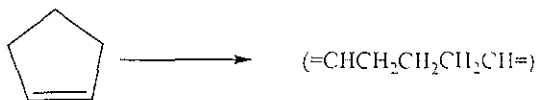


fig 1.2.1.2 Reacción de metátesis en la polimerización por apertura de anillo

#### 3.- Degradación de polímeros no saturados.

## 1.2.2 Mecanismo metal-carbeno.

En un principio se pensaba en los metales de transición como los sistemas catalíticos adecuados para proporcionar un sitio en el cual un par de moléculas olefinicas pudieran intercambiar unidades alquilideno; es decir, que los dos dobles enlaces de las moléculas olefinicas pudieran acercarse a la proximidad del lugar donde se encuentra el metal de transición para que los orbitales  $\pi$  se traslapen con estos dobles enlaces. Este mecanismo se muestra en la fig. 1.2.2.1 y ha sido abandonado en favor del mecanismo del metal-carbeno, en el cual un complejo de metal-carbeno se encarga de la propagación de especies, fig. 1.2.2.2.

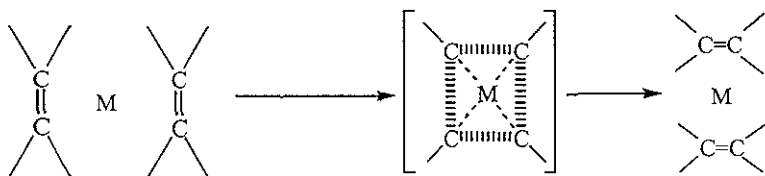


fig 1.2.2.1 Mecanismo metal-carbeno anterior.

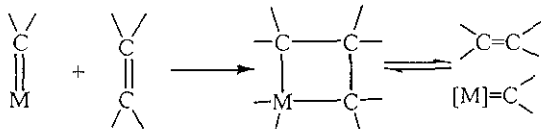


fig 1.2.2.2 Mecanismo metal-carbeno actual

Complejos estables de metal-carbeno fueron preparados por primera vez por Fischer, E.<sup>10</sup> La idea de que una especie de metal-carbeno puede ser involucrada en la metátesis de olefinas fue propuesta por Hérrison, J. y Chauvin, Y.<sup>11</sup> sobre las bases de los productos iniciales de metátesis cruzada de olefinas cíclicas y acíclicas.

De acuerdo al mecanismo metal-carbeno la propagación de especies para las reacciones de intercambio de olefinas lineales y la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMMA) de cicloolefinas, se muestra en las fig. respectivas.



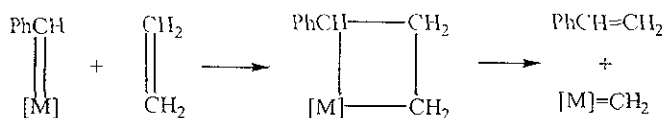


fig 1.2.2.3 Mecanismo de propagación en reacciones de intercambio de olefinas lineales

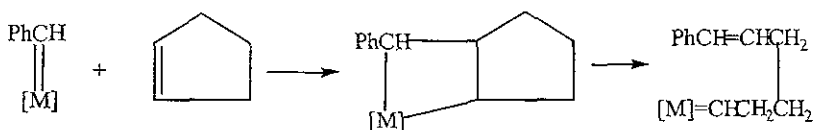


fig. 1.2.2.4 Mecanismo de propagación en la reacción de polimerización via metátesis por apertura de anillo (PMMA) de cicloolefinas

Actualmente se conocen muchos tipos de complejos de metal-carbeno estables que actúan como iniciadores en las reacciones de metátesis.

### 1.2.3 Reacciones de intercambio de olefinas lineales.

Estas reacciones son un ejemplo de la metátesis cruzada entre dos olefinas diferentes y representan una ruta comercial para la producción de estireno<sup>2</sup>.



fig 1.2.3.1 Reacción de metátesis cruzada entre olefinas

Las reacciones de intercambio también pueden generar reacciones productivas o degenerativas.

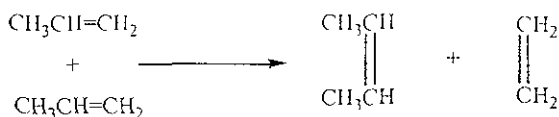


fig. 1.2.3.2 Reacción de intercambio productiva.

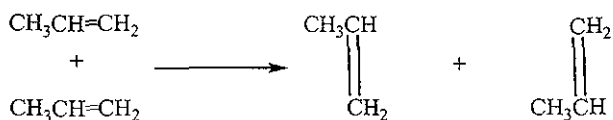


fig. 1.2.3.3 Reacción de intercambio degenerativa

El valor principal de las reacciones de metátesis cruzadas, se encuentra en la síntesis de otro tipo de olefinas no accesibles o caras<sup>9</sup>.

#### 1.2.4 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMMA) de cicloolefinas.

Las reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (PMMA) de cicloolefinas hacen posible la producción de muchos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por la vía Ziegler-Natta u otros métodos comunes de polimerización.

Estas reacciones de PMMA fueron descubiertas alrededor de 1960 con la polimerización de monómeros como ciclopenteno y norborneno<sup>12</sup>, utilizando los sistemas catalíticos  $\text{WCl}_6(\text{MoCl}_5)/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  y  $\text{TiCl}_4/\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ <sup>13,14</sup>, figs. 1.2.4.1 y 1.2.4.2

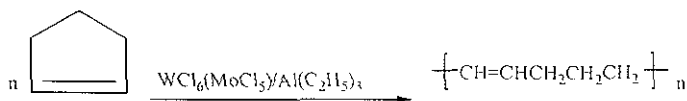


fig. 1.2.4.1 Reacción de PMMA del ciclopenteno

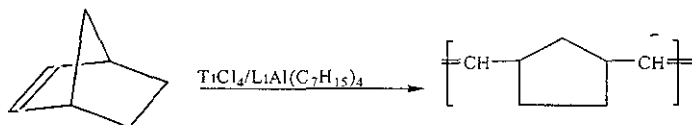


fig. 1.2.4.2 Reacción de PMMA del norborneno

La PMMA del ciclopenteno es de bajo costo y lleva a la formación de polipentenomero cis o trans dependiendo del catalizador y de las condiciones. El cis-polipentenomero tiene buenas características a bajas temperaturas y el trans-polipentenomero tiene propiedades parecidas al HN<sup>14</sup>.

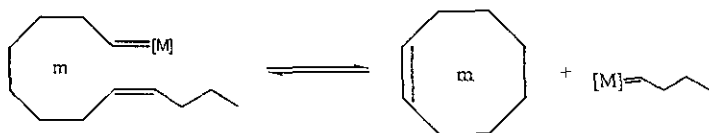
Desde 1976 la compañía Charbonnages de Francia "Carlin/Saint-Avoid" (Marsella) aplica la polimerización del norborneno para obtener 90% del polímero trans (Norsorex) a escala industrial (45,000 ton/año). Este proceso utiliza catalizadores a base de rutenio. Los elastómeros producidos son utilizados en la recuperación de petróleo derramado, como una barrera sónica o para evitar la humedad.

Los productos generados a partir de la PMAA de cicloolefinas generalmente consisten de dos partes distintas; la fracción de alto peso molecular correspondiente al polímero formado (generalmente al peso molecular excede de  $1 \times 10^5$ ) y la fracción de bajo peso molecular que consiste en una serie de oligómeros cíclicos.

### 1.2.5 Degradación intramolecular e intermolecular de polímeros no saturados.

Los polímeros no saturados pueden experimentar dos tipos de degradación vía metátesis. *Estas son llamadas intramolecular e intermolecular.*

Detalladas investigaciones muestran que la **reacción de degradación intramolecular** de polímeros no saturados es un proceso encadenado y que la reacción alcanza el equilibrio rápidamente a bajas temperaturas y concentraciones inferiores al 5% en peso de HN en disolución; caracterizándose por la formación de una serie de oligómeros cíclicos <sup>9</sup>.



m = número de carbonos (8, 12, 16, 20, etc.)

M = Mo, W, etc.

fig. 1.2.5.1 Reacción de metátesis intramolecular.

La capacidad de un polímero para someterse a una reacción principalmente de degradación intramolecular vía metátesis ha sido demostrada con una variedad de catalizadores, utilizando  $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$  <sup>15</sup>,  $WCl_6/EtAlCl_2$  <sup>16</sup>,  $WCl_4(OCH(CH_2Cl)_2)_2/Et_2AlCl$  <sup>17</sup> y  $Ph(MeO)C=W(CO)_4(PPh_3)/TiCl_4$  <sup>18</sup>. Estos catalizadores han sido utilizados en la degradación vía metátesis de polialquenos como: polioctadienmero y polioctenmero, obteniendo oligómeros cíclicos con una amplia distribución del peso molecular de los productos <sup>19</sup>.

Algunos metales de transición han sido empleados en la degradación del cis-1,4-poliisopreno vía metátesis intramolecular, informando los siguientes resultados:

No.	Polímero	Sistema Catalítico	Mn	Mw/Mn
1	Cis-1,4-poliisopreno sintético	WCl <sub>6</sub> /Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	900,000-40,000	-
2	Cis-1,4-poliisopreno natural	WCl <sub>6</sub> /Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1,200,000-5,800	-
3	Cis-1,4-poliisopreno	W(OCH(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> /Et <sub>2</sub> AlCl	166,000	2.1
4	Cis-1,4-poliisopreno	WCl <sub>6</sub> /(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	209,000	5.1
5	Cis-1,4-poliisopreno	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /fenilacetileno	34,627	15.2

Tabla 1.2.5.1 Resultados experimentales correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intramolecular.

El Sistema catalítico No 1 y No 2 <sup>26</sup>, No 3 <sup>17</sup>, No 4 <sup>18</sup> y No. 5 <sup>1</sup>.

En los resultados informados por Hummel, K. <sup>26</sup> empleando el sistema catalítico No. 1 y 2, existe modificación en la estructura del hule; en todos los demás no es así, se cuenta con una excelente disminución en el peso molecular del HN <sup>1,17,18</sup>.

En otras investigaciones se ha informado una rápida y gran disminución en el peso molecular; determinando que la única explicación de tal, es la producción de oligómeros cíclicos como lo es el 1,3-ciclooctadieno <sup>5</sup>, cis,cis-1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno y cis,cis,cis-1,5,9-trimetil-1,5,9-ciclododecateno <sup>27</sup>.

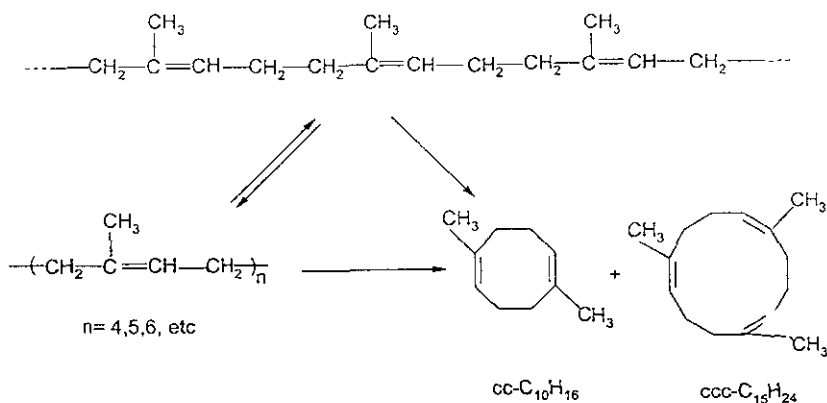


fig.1.2.5 2 Formación de oligómeros cíclicos.

Se ha determinado que en una degradación vía metátesis intramolecular es posible encontrar dos tipos de productos; los primeros los más estables oligómeros cíclicos (en gran cantidad) y los segundos una serie de productos depolimerizados por completo (en poca cantidad). Para poder disminuir al máximo el peso molecular de los oligómeros cíclicos es necesario realizar una co-metátesis, adicionando una cantidad del 3.5%w de la olefina seleccionada a la solución, usando el sistema catalítico clásico de metátesis y así obtener oligómeros muy pequeños.

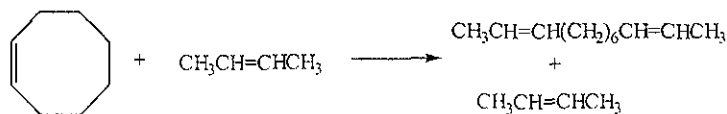
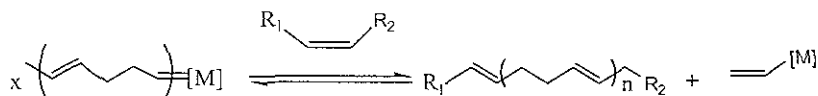


fig.1.2.5 3 Reacción de co-metátesis de los ciclolígomeros obtenidos a partir de una degradación intramolecular para obtener oligómeros más pequeños

La **reacción de degradación intermolecular** se caracteriza por el rompimiento de los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica, seguida por una recombinación de los grupos alquílicos, esto es como resultado de la adición de olefinas simétricas preferentemente del tipo (R-HC-CH-R) como el etileno, 2-buteno, 3-hexeno, 4-octeno al 7-tetradeceno <sup>9,19,20</sup>, las cuales se insertan entre los grupos alquílicos. La

reacción alcanza el equilibrio rápidamente a bajas temperaturas y concentraciones superiores al 15% en peso de HN en disolución.



Donde: R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, etc.

R<sub>2</sub>=R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, etc.

M = Mo, W, etc.

fig 1.2.5.4 Reacción de metátesis intermolecular.

Toda degradación intermolecular siempre va acompañada de una pequeña proporción de degradación intramolecular.

Alrededor de 150 compuestos no saturados podrían ser empleados como agentes terminales de cadena en la reacción de metátesis intermolecular, ya que tienen la habilidad de reducir el peso molecular de HN. Dentro de todos estos agentes terminales efectivos de cadena están: componentes halogenados, ésteres y éteres derivados de alcoholes no saturados, esterres ácidos carboxílicos, silanos alcalinos, etc.<sup>9</sup>.

La presencia de pequeñas cantidades de olefinas lineales dan el efecto de una reducción moderada en el peso molecular de los productos, pero al usar un exceso de olefinas en un 200%, la producción de oligómeros con muy bajo peso molecular aumenta<sup>9</sup>.

Las posibles combinaciones de estos grupos terminales de cadena se explica a continuación; entendiéndose a Q como olefina y a Mo como el monomero en una reacción de degradación, se tienen las siguientes combinaciones posibles: Q<sub>2</sub>, QMoQ, QMo<sub>2</sub>Q y QMo<sub>3</sub>Q<sup>9</sup>.

Cuando los grupos terminales de cadena se han incrustado en la estructura del polímero degradado, pueden dar como resultado un gran número de isómeros, esto es dependiendo de la cantidad de grupos metileno contenidos entre cada uno de ellos<sup>19</sup>.

Dentro de los informes de degradación vía metátesis intermolecular se tienen los sig. resultados:

No.	Polímero	Sistema Catalítico	Olefina	Mn	Mw/Mn
1	Cis-1,4-poliisopreno	W(OCH(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> /Et <sub>2</sub> AlCl	C9-C12	3,000- 5,000	2
2	Cis-1,4-poliisopreno	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Fenilacetileno	1-octeno	36,286	2.1
3	Cis-1,4-poliisopreno	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Norbornileno	1-octeno	46,438	2.0
4	Cis-1,4-poliisopreno	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Fenilacetileno	Trans-5- deceno	70,272	2.7
5	Cis-1,4-poliisopreno	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Fenilacetileno	1,7- octadieno	34,935	1.8

Tabla 1 2 5.2 Resultados experimentales correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intermolecular

El Sistema catalítico No. 1 <sup>5</sup> y el No. 2,3,4 y 5 <sup>1</sup>

Se ha demostrado que en toda degradación de cis-1,4-poliisopreno, sea vía metátesis intramolecular y/o intermolecular es eficiente hasta haber pasado 200 h de reacción.

Con un análisis de RMN durante el curso de las reacciones se determina que la no saturación se da en un 94-100% y demuestra la presencia de reacciones secundarias, las cuales no afectan la reacción de metátesis <sup>1,5</sup>.

Se informa que la estabilidad de los catalizadores usados en la reacción de metátesis es variada, puede ser mestable <sup>3</sup> o estable <sup>1,5</sup>.

Hablando de los cambios en la estructura del polímero, existe discrepancias entre los tipos de catalizador usados, por un lado causa grandes alteraciones <sup>3</sup> y por otro no causa tales alteraciones en la estructura inicial del polímero <sup>1,5</sup>.



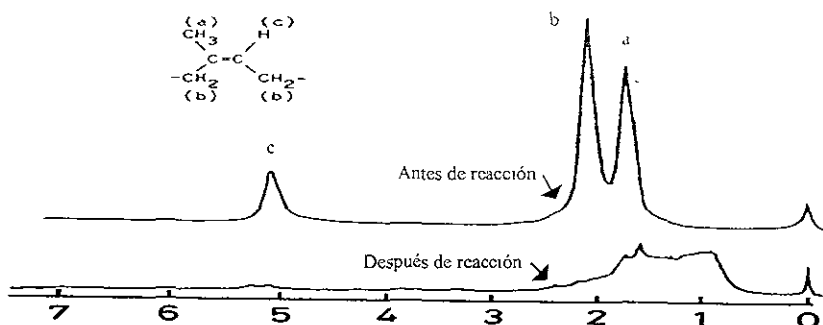


fig. 1.2.5.5 Espectro de RMN, Análisis de la estructura del HN después de su reacción con el sistema catalítico <sup>3</sup>.

Existen estudios donde el polibutadieno reticulado (sin contenido de azufre) es también relativamente degradado por metátesis hasta el punto donde los productos llegan a ser solubles, la adición de olefinas acíclicas puede ayudar en este proceso pero no son esenciales <sup>21</sup>.

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 <sup>22,23,24</sup>. Dentro de una depolimerización el decremento del peso molecular se atribuye a la introducción de un grupo olefinico y las altas temperaturas empleadas <sup>25</sup>.

La reacción de metátesis en polímeros insaturados, es actualmente una herramienta muy poderosa en la investigación de la estructura química de los multipolímeros, los cuales contienen diferente número de unidades dentro de su estructura <sup>26</sup>.

Se ha infomando que para tener una degradación de algunos copolímeros como el poli(butadieno-propeno) es necesaria su modificación con metilbencenos como: o-xileno, p-xileno o 4-clorotolueno. Esta reacción de degradación intermolecular se realizó usando el sistema catalítico de  $WCl_6/(CH_3)_4Sn$  y la adición de la olefina 4-octeno, dando como resultado la presencia de una gran variedad de oligómeros lineales isoméricos <sup>26</sup>.

## Sección 1.3.

### 1.3.1 Estudio computacional de la degradación de HN.

La suposición de que todos los polímeros lineales al degradarse formarán oligómeros lineales es un error, ya que pueden ocurrir reacciones de ciclización en el proceso <sup>5</sup>.

Existen informes teóricos en donde estos productos cíclicos son termodinámicamente favorables <sup>5,9,27</sup>.

Se ha verificado que la degradación del cis-polibutadieno vía metátesis intramolecular formará oligómeros cíclicos <sup>27</sup>. Este estudio se inició con el conocimiento de que el cis-polibutadieno contiene 13 unidades de butadieno en su cadena polimérica con átomos terminales de hidrogeno; dato usado como modelo de la cadena del polímero.

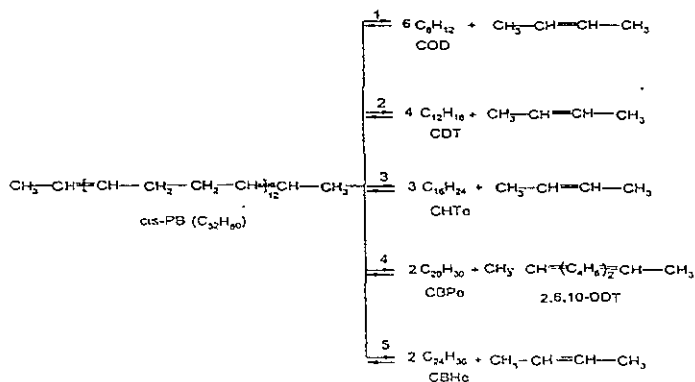


fig 13111 Productos teóricos de la degradación vía metátesis intramolecular de cis-polibutadieno

Auxiliándose del programa CS Chem3D Pro Versión 4.0; se verificó y optimizó la geometría de los productos, encontrándose la energía mínima local de las moléculas (MM2).

Se determinó el sistema de ecuaciones de las anteriores reacciones.

$$\frac{[C_{16}H_{24}]^{15}}{[C_{12}H_{18}]^{20}} = K_1$$

$$\frac{[C_{16}H_{24}]^{15}}{[C_{20}H_{30}]^{12}} = K_2$$

$$\frac{[C_{20}H_{30}]^{12}}{[C_{24}H_{36}]^{10}} = K_3$$

$$\frac{[C_{24}H_{36}]^{10}}{[C_{12}H_{18}]^{20}} = K_4$$

$$\frac{[C_{24}H_{36}]^{10}}{[C_{16}H_{24}]^{15}} = K_5$$

$$\frac{[C_{20}H_{30}]^{12}}{[C_{12}H_{18}]^{20}} = K_6$$

$$[C_{12}H_{18}] + [C_{16}H_{24}] + [C_{20}H_{30}] + [C_{24}H_{36}] = 1$$

fig 1.3.1.2 Sistema de ecuaciones del estudio teórico de la degradación del cis-poli-butadieno

Resolviendo el sistema de ecuaciones por medio de un método estadístico, se determinaron las constantes de equilibrio de cada una de ellas. Si el sistema de ecuaciones en el modelado de reacción resulta muy complicado, con el auxilio de los programas Gaussian-98, PM3 y HF/3-21G se pueden realizar todos los cálculos termodinámicos pertinentes; y verificar si la termodinámica de la reacción es favorable.

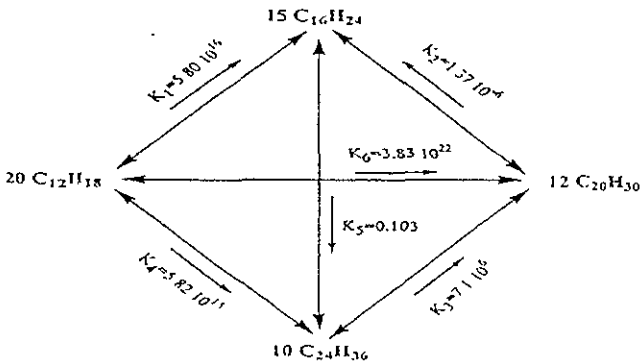


fig 1.3.1.3 Equilibrio entre todos los oligómeros cíclicos

Contando con el valor de la constante de equilibrio y con el conocimiento de la ecuación de Gibbs  $\Delta G = -RT \ln K$ ; donde  $\Delta G$  es la diferencia de la Energía Libre de Gibbs, R es la Constante Universal, T es la Temperatura y K es la Constante de Equilibrio.

Con el dato de  $\Delta G$  calculado se determina que la formación de oligómeros con tres a seis unidades de butadieno es termodinámicamente favorable (tabla 1.3.1.1) <sup>27</sup>.

	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	
	Kcal/mol		cal/mol K	
cis-PB →	6 cc-COD + c-butene <sup>21</sup>	-19.8	44.8	216.6
	6 cc-COD + t-butene <sup>21</sup>	-20.7	44.4	218.3
	4 cc-CDT + c-butene <sup>21</sup>	-16.5	16.3	110.1
	4 cc-CDT + t-butene <sup>21</sup>	-17.4	15.9	111.8
	4 cc-CDT + c-butene <sup>21</sup>	-4.3	33.8	127.5
	4 cc-CDT + t-butene <sup>21</sup>	-5.1	33.3	129.4
	4 ct-CDT + c-butene <sup>21</sup>	-14.5	28.9	145.7
	4 ct-CDT + t-butene <sup>21</sup>	-15.5	28.5	147.4
	4 tt-CDT + c-butene <sup>21</sup>	-18.6	28.9	162.8
	4 tt-CDT + t-butene <sup>21</sup>	-19.6	29.5	164.4
	3 tt-CHTe + t-butene <sup>21</sup>	-24.2	16.6	136.7
	2 tt-CHTe + tt-2,6,10-DDT <sup>21</sup>	-23.7	6.2	100.4
	2 tt-CHTe + t-butene <sup>21</sup>	-23.9	9.9	113.4

Tabla 1.3.1.1 Cálculos de  $\Delta G$  en la producción de los oligómeros cíclicos al equilibrio.

Nota: Cuando el valor de  $\Delta G$  es negativo, se entiende que el equilibrio de reacción tiende a los productos.

Una de las muchas características de la metátesis intramolecular de olefinas es la ciclodegradación de polímeros no saturados, proceso simultáneo a la reacción de propagación dando como resultado la formación de oligómeros cíclicos de bajo peso molecular con igual a variable estructura inicial <sup>5,27</sup>.

Un estudio teórico y experimental detallado de este proceso revela que el sistema de reacción y el estado de equilibrio dependen de la concentración inicial del polímero, y que la formación de oligómeros cíclicos esta gobernada por el cambio en la entropía y es esencialmente independiente de la temperatura de reacción <sup>5</sup>.

La composición de los productos cíclicos dependerá de la distribución de los dobles enlaces en la cadena polimérica. El estado de equilibrio del oligómero cíclico resulta ser independiente de la temperatura de reacción <sup>20,27,28,29</sup>.

Se cuenta con el dato experimental que la concentración de equilibrio de la reacción de degradación del HN es 0.65 mol unidades/litro a 30°C en clorobenceno. Si la concentración inicial del polímero es más alta que esta, solamente experimentara una degradación parcial y el peso molecular del polímero lineal permanecerá notablemente alto <sup>30</sup>.

Así mismo la degradación se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte (nitrógeno) y con un rango de temperatura de 65°C a 75°C <sup>19,20,26</sup>. Es necesario asumir que la reacción de metátesis envuelve un equilibrio termoneutral, del cual es posible calcular relativamente las proporciones de varias especies al equilibrio con puras bases estadísticas <sup>9</sup>.

Dependiendo de la estructura de la cadena polimérica, la energía de activación ( $\Delta H$ ) de la reacción variará notablemente, por lo general el valor resulta ser positivo; determinando así que la reacción es endotérmica.

El valor de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) en la reacción de metátesis es generalmente negativo determinando la formación de productos, pero puede variar dependiendo de la concentración al equilibrio del monomero, la temperatura, la estructura del monomero y la del polímero.

## **Sección 1.4.**

### **1.4.1 Sistemas Catalíticos.**

El gran interés por la química organometálica se explica no solo a causa de la química, enlaces y estructura de los mismos, sino también a causa de la importancia actual y potencial de las aplicaciones de tales materiales.

La importancia de los productos generados por reacciones catalizadas ha provocado un incremento en la investigación sobre catalizadores y la comprensión de los fenómenos.

En todos los sistemas catalíticos se implican la presencia de complejos metálicos. Los sistemas catalíticos clásicos son los basados en molibdeno, tungsteno y renio, pero además se están usando sistemas catalíticos basados en cloruros y óxidos u oxiclорuros de Mo, W, Re, Ru, Os e Ir.

Los complejos metálicos del tipo Ziegler-Natta forman la base de los sistemas catalíticos que actualmente se usan en la industria en toda polimerización homogénea <sup>31</sup>.

La función de un catalizador homogéneo es aumentar la velocidad de una reacción termodinámicamente posible, haciendo que disminuya la barrera de la energía de activación correspondiente. Además, cuando son varios los cambios posibles un catalizador puede aumentar la especificidad con respecto a los productos de reacción haciendo que disminuya la barrera para un camino o que aumente para otro.

Estos compuestos algunas veces son eficaces por sí solos, pero frecuentemente la actividad es incrementada con la incorporación de un segundo compuesto conocido como cocatalizador, y algunas veces por un tercero llamado promotor.

Los sistemas catalíticos son de tres tipos:

\*El primero consiste en complejos de metal-carbeno como  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ .

\*El segundo contiene un grupo alquilo o alilo en uno de los componentes, ejemplo  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  del cual un ligante carbeno se genera a 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

Los cocatalizadores normalmente consisten de un compuesto organometálico de un metal de transición, los más usados comúnmente son  $\text{RLi}$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$  y  $\text{R}_4\text{Sn}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ , etc)

Su función puede ser:

\*Proporcionar un ligante alquilo al metal de transición el cual puede ser subsecuentemente convertido en un ligante alquilideno por eliminación reductiva.

\*Reducción del metal de transición para hacer accesible sitios para la coordinación de la olefina reactiva.

\*Puede actuar como ligante, atacando el complejo catalítico en alguna forma modificando la densidad electrónica del átomo del metal de transición.

Dentro de los componentes promotores encontramos al agua, alcoholes (EtOH, PhOH), oxígeno o a muchos componentes que contengan oxígeno.

En la bibliografía actual se conocen sistemas catalíticos empleados para la metátesis olefínica que contienen un metal de transición, desde el grupo IV (Ti) al grupo VIII (Ir), que dan pie a tal reacción.

Los disolventes preferidos en la polimerización son: clorobenceno o cloruro de metileno, en un rango de temperatura de reacción de 65°C a 75°C<sup>3,5,9,19,20</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; siendo que en una reacción de degradación es necesario extender al máximo esta actividad. Hay sistemas catalíticos que alcanzan su actividad máxima muy rápido después de ser mezclados. Bajo estas circunstancias es mejor agregar el monomero antes del cocatalizador. A otros sistemas les toma muchos minutos desarrollar su potencial total. En este caso los componentes del catalizador deben ser mezclados y adicionar el monomero<sup>9</sup>. La actividad del sistema catalítico también está influida por la estructura del polímero (cantidad de grupos metilenos contenidos)<sup>19</sup>.

#### 1.4.2 Catalizador basado en Rutenio.

Los sistemas catalíticos basados en rutenio generalmente son utilizados para la PMMA de cicloalquenos como el ciclobuteno y el norborneno. Por ejemplo, el  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en soluciones alcohólicas se ha usado en la polimerización de ciclobuteno, 3-metilciclobuteno y norborneno.

La polimerización del norborneno también puede ser iniciada por complejos de-Ru que pueden incluir la participación de oxígeno. Cuando se burbujea oxígeno a una solución de norborneno en clorobenceno con la presencia del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  la rapidez de polimerización se incrementa.

Por otro lado los catalizadores para metátesis que toleran grupos funcionales (ésteres, , amidas y aldehídos) han sido estudiados desde el descubrimiento de la reacción de metátesis de olefinas. Desde entonces se sabe que el centro metálico del catalizador muestra un carácter electrofílico, esto puede tener relación directa por lo cual el doble enlace metal-carbono reacciona con el doble enlace carbono-carbono y reacciona con grupos funcionales como el carbonilo.

Estudios recientes han demostrado que pueden ser preparados complejos catalíticos tolerantes a grupos funcionales, y que exhiban ambas propiedades; actividad en metátesis y estabilidad en disolventes acuosos<sup>1</sup>.

#### 1.4.3 Nuevo sistema catalítico basado en fierro.

Teniendo en cuenta la demanda de sistemas catalíticos eficientes en la degradación de HN; en la presente investigación se propondrá un nuevo sistema catalítico y el mecanismo de reacción; los cuales determinarán la estabilidad de la reacción, productos y la disponibilidad del mismo.



## Sección 1.5

### 1.5.1 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo (I.R) y Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (R.M.N.).

#### Espectroscopía de Infrarrojo (I.R)

Este análisis se basa en las energías asociadas con la vibración de los átomos dentro de una molécula con respecto a otra, que cuenta con una absorción de radiación electromagnética en la región del infrarrojo (aproximadamente de  $1 > \lambda > 50 \mu\text{m}$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda) dando una diferencia entre estas.

A los resultados de absorción de energía por vibración se le puede unir los resultados por oscilación dentro del campo eléctrico.

La vibración de los átomos es debida a los enlaces químicos, deformandolos en un estrechamiento o doblamiento. Para cada tipo de estrechamiento existen espectros, los cuales contienen una serie de datos de las diferentes regiones de absorción que dependen del tipo y características del enlace, auxiliando así en la identificación del compuesto estudiado<sup>32</sup>.

#### Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Se sabe que los núcleos atómicos se cargan positivamente debido a la presencia protonica que contienen. La carga de los núcleos atómicos se efectua generando un campo magnético externo provocando cambios en la energía característica.

En RMN se absorbe radiación electromagnética con un rango de frecuencia de 1-500 Mhz. Los momentos magnéticos nucleares causan un incremento y decremento del estado de energía, esta diferencia de energía es debida al radio de magnetogiro del núcleo y al estrechamiento del campo magnético externo. Por lo general se realizan RMN para los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Para cada tipo de diferencia de energía existen espectros, los cuales contienen una serie de datos de las diferentes regiones de absorción que dependen del tipo y características del centro nuclear, auxiliando así en la identificación del compuesto estudiado<sup>32</sup>

### 1.5.2 Peso Molecular.

El estudio de distribución del peso molecular MWD en la reacción de degradación de polímeros prevee ser un método útil para clarificar su mecanismo de reacción <sup>5</sup>.

Cuando se hable 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 de acuerdo al peso molecular pueden ser polidispersos o heterogéneos. La razón de la polidispersión se encuentra en las variaciones estadísticas que se presentan en los procesos de polimerización.

Hay una gran variedad de métodos que permiten medir el peso molecular de un polímero, entre ellos hay métodos que se basan en las propiedades coligativas, dispersión de luz, viscosidad, ultra centrifugación 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.

El peso molecular promedio en número  $M_n$  se determina midiendo las propiedades coligativas como el punto de congelamiento (crioscopía), el punto de ebullición (ebulometría), 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:

$$M_n = w / \sum N_x = \sum N_x M_x / \sum N_x \quad (1.5.2.1)$$

Cuando se suman todas las moléculas del polímero con diferentes tamaños de  $x = 1$  a  $x = \infty$  y  $N_x$  es el número de moles, el peso correspondiente es  $M_x$ .

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

$$M_w = \sum W_x M_x \quad (1.5.2.2)$$

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

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (1.5.2.3)$$

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

$$\begin{aligned} W_c &= C_x/c & C_x &= N_x M_x \\ c &= \sum C_x = \sum N_x M_x \end{aligned} \quad (1.5.2.4)$$

La técnica empleada fue el uso de un Cromatografo Permeable en Gel (GPC), método extremadamente poderoso para determinar la distribución masa molar del polímero.

En un GPC la solución de polímero es inyectada a la columna empacada, la cual cuenta con gel poroso. La porosidad del gel es muy importante y típicamente va de  $50$  a  $1 \times 10^6$  Å.

El paso de la solución que contiene el polímero a través de los poros de la columna empacada hace que se incruste el polímero. El GPC es una forma de cromatografo por tamaños, las moléculas del polímero pasan en decremento de su tamaño molecular. La concentración del polímero es monitoreada constantemente y se obtienen los datos para el ploteo de la concentración de la elución, la cual provee cualitativamente la distribución masa molar.

## CAPITULO 2

### PROCEDIMIENTO TEORICO Y EXPERIMENTAL.

#### Sección 2.1. (Teórico).

##### 2.1.1 Metodología computacional.

Dentro de los objetivos planteados en este trabajo de tesis, se encuentra el realizar un estudio teórico (*computacional*) de la degradación de HN vía metátesis intramolecular. En el cual se empleo el programa Gaussian-98 para dar la optimización geométrica de la estructura de los oligómeros cíclicos informados por Tlenkopatchev M.<sup>27</sup> y verificar así, su formación.

Contando con esto y con algunos datos experimentales, se conoce que la molécula del *cis*-poliisopreno puede degradarse en trece unidades de isopreno con átomos terminales de hidrógeno. Cuyas condiciones de reacción son las siguientes: Catalizador de Metátesis (Ru y/o W) y a temperatura ambiente<sup>1,5</sup>.

Se uso el siguiente modelo de degradación de HN.

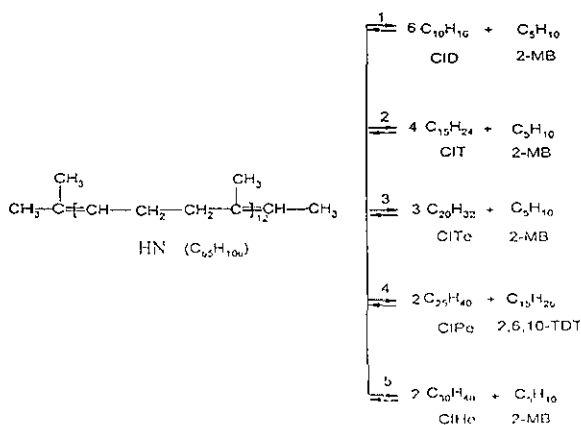


fig 2.1.1.1 Modelo de predicción teórica de los productos en la degradación de HN

En esta parte del estudio se calcularon los siguientes parámetros termodinámicos a todos los componentes: Energía Libre de Gibbs (G), Entalpía (H) y Entropía (S); así como las diferencias:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  empleando el programa Gaussian-98.

Con el auxilio de los programas de apoyo PM3 y HF/3-21G de modelado químico; se verificó la termodinámica de las reacciones.

## **Sección 2.2. (Experimentalmente).**

### **2.2.1 Disolventes empleados:**

- 1.-Etanol.
- 2.-Tolueno.
- 3.-Cloroformo.
- 4.-Cloroformo deuterado.
- 5.-Cloroformo grado HPLC.

Los disolventes empleados fueron de las marcas J.T. Baker o Aldrich, excepto el cloroformo HPLC que fue de la marca Mallinckrodt.

Los disolventes tolueno y clorobenceno fueron secados con hidruro de calcio y destilados, antes de ser empleados.

### **2.2.2 Reactivos empleados:**

- 1.-Hule Natural de Oaxaca y de Tabasco.
- 2.-Cloruro de Rutenio Hidratado.
- 3.-Trifenilfosfina.
- 4 -Acetilacetonato de fierro III.
- 5 -Benzoina.
- 6.-1-octeno.
- 7.-Trans-5-deceno.
- 8.-Alcohol Alílico.
- 9.-Siliilacetileno.

Los reactivos empleados fueron de las marcas Aldrich (grado analítico) con excepción de HN que fue traído de plantaciones en Oaxaca y Tabasco, obtenidos mediante el proceso descrito en la sección (1.1.2).

### **2.2.3 Instrumentación empleada:**

- 1.-Balanza analítica.
- 2.-Rotavapor.
- 3.-Línea de vacío.
- 4.-Instrumentos básicos de destilación.
- 5.-Filtros para el cromatografo GPC.
- 6.-Jeringas de vidrio.
- 7.-Agujas metálicas.
- 8.-Tapones de hule.
- 9.-Matraces de bola.

### **2.2.4 Equipo empleado:**

- 1.-Espectrofotometro Infrarrojo; Nicolet modelo 510P equipado con microscopio Nick Plan con aditamento de calentamiento.
- 2.-Espectrometro RMN 300 Mhz ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ); NMR Spectrometer Varian VXR 300S.
- 3.-Cromatografía de Permeación en Gel; GPC Varian, Columna TSK Gel Micropak G4000H8, Estándar Poliestireno TSK Standar TOSOH.
- 4.-Espectrometro de Masas; JEOL, JMS-SX102A.

## **Sección 2.3.**

### **2.3.1 Activación del catalizador cloruro de rutenio con su posterior modificación con trifenilfosfina.**

En un matraz de bola se pesó 0.15g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  colocándolo en la línea de vacío para ser secado por 1h, ya seco el reactivo se introdujo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se agregó 30 ml de alcohol etílico anhidro y se colocó el matraz a calentarse a reflujo por 30 min con agitación constante, esto es para activar al catalizador (la concentración alcanzada por la solución es de 0.024M). Se dejó enfriar la solución refluja hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se agregó 0.62g de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) (la relación molar empleada es de 1:3.3

$\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{PPh}_3$ ), cuidando que la atmósfera interna del matraz fuera de un gas inerte (nitrógeno), para continuar con el calentamiento a reflujo por un tiempo de 2h. Concluido, se dejó enfriar el matraz y se esperó la precipitación de los cristales cafés oscuros (catalizador modificado). Los cristales se decantaron del etanol y se lavaron dos veces con eter, se colocaron en un nuevo matraz y se secaron a vacío por 30min. Después del secado se le introdujo al matraz atmósfera de nitrógeno y se tapó con un tapón de hule. Para su almacenamiento.

### **2.3.2 Preparación de la disolución del catalizador modificado cloruro de rutenio con trifenilfosfina.**

En un matraz de bola se pesó 0.48g del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  cuidando en todo momento que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno. Se tapó el matraz con un tapón de hule, empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 20 ml de tolueno (concentración alcanzada 0.02M) liberando la presión contenida, moviendo la aguja lateralmente.

### **2.3.3 Preparación de las disoluciones del catalizador: acetilacetionato de fierro III y del cocatalizador: benzoina.**

En un matraz de bola se pesó 1.7g de catalizador acetilacetionato de fierro III colocándolo en la línea de vacío para ser secado por 20 min; ya seco, se introdujo y cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno tapándolo con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 50 ml de tolueno (concentración alcanzada de 0.1M), liberando la presión contenida, moviendo la aguja lateralmente. Se cuidó en todo momento contar con atmósfera inerte.

En un matraz de bola se pesó 0.5g de cocatalizador benzoina colocándolo en la línea de vacío para ser secado por 20 min; ya seco, se introdujo y cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno tapándolo con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 50 ml de tolueno (concentración alcanzada de 0.05M), liberando la presión contenida, moviendo la aguja lateralmente. Se cuidó en todo momento contar con atmósfera inerte.

### **2.3.3 Secado de las olefinas: 1-octeno y trans-5-deceno.**

En un matraz de bola se adicionaron las olefinas para su secado a vacío por 5 min; después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapando posteriormente los matraces con un tapón de hule.

### **2.3.4 Secado de alcohol alílico y sililacetileno.**

En un matraz de bola se adicionaron los reactivos para su secado a vacío por 5 min; después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapando posteriormente los matraces con un tapón de hule.

## **Sección 2.4.**

### **2.4.1 Preparación de la degradación intramolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Benzoina.**

En un matraz de bola conteniendo un agitador magnético se colocó 0.25g de HN, el cual fue secado a vacío por 30 min. Después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapándolo posteriormente con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 4 ml de tolueno para efectuar la disolución de HN, esto se hizo con agitación constante de la solución (la concentración alcanzada de HN en tolueno fue del 6% en peso). Una vez disuelto el HN se inyectó 0.25 ml del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (en un 2% en peso de HN) y 0.2 ml del cocatalizador Benzoina (en relación molar catalizador:cocatalizador, 1:2); disminuyendo la concentración de la disolución al 5.3%. Sobre una parrilla de calentamiento con un baño de glicerina y agitación controlables, se colocó el matraz para su calentamiento a una temperatura constante de 65°C y con agitación constante. Después de 3 h como tiempo inicial de reacción en atmósfera inerte; se procedió a inyectar cuidadosamente oxígeno con una pureza aproximada del 99.99% por 5 min empleando una manguera de hule, unas conexiones y dos jeringas metálicas (una como entrada y otra como salida del gas). Esto se realizó a la misma temperatura y agitación constante, dejando que la reacción prosiga hasta las 72 h.



#### **2.4.2 Preparación de la degradación intermolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Benzoina / 1-Octeno.**

En un matraz de bola conteniendo un agitador magnético se colocó 0.25g de HN, el cual fue secado a vacío por 30 min. Después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapándolo posteriormente con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 1 ml de tolueno para efectuar la disolución de HN, esto se hizo con agitación constante de la solución (la concentración alcanzada de HN en tolueno fue del 20% en peso). Una vez disuelto el HN se inyectó 0.32 ml del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (en un 2.5% en peso de HN), 0.25 ml del cocatalizador Benzoina (en relación molar catalizador:cocatalizador, 1:2) y 0.1 ml de 1-octeno (en un 30% en peso de HN); disminuyendo la concentración de la disolución al 13%. Sobre una parrilla de calentamiento con un de baño de glicerina y agitación controlables, se colocó el matraz para su calentamiento a una temperatura constante de 65°C y con agitación constante. Después de 3 h como tiempo inicial de reacción en atmósfera inerte; se procedió a inyectar cuidadosamente oxígeno con una pureza aproximada del 99.99% por 5 min empleando una manguera de hule, unas conexiones y dos jeringas metálicas (una como entrada y otra como salida del gas). Esto se realizó a la misma temperatura y agitación constante, dejando que la reacción prosiga hasta las 72 h.

#### **2.4.3 Preparación de la degradación intermolecular de HN usando el sistema catalítico: Cloruro de rutenio con trifenilfosfina / Sililacetileno / Trans-5-deceno.**

En un matraz de bola conteniendo un agitador magnético se colocó 0.25g de HN, el cual fue secado a vacío por 30 min. Después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapándolo posteriormente con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 1 ml de tolueno para efectuar la disolución del HN, esto se hizo con agitación constante de la solución (la concentración alcanzada del HN en tolueno fue del 20% en peso). Una vez disuelto el HN se inyectó 0.32 ml del catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (en un 2.5% en peso del HN), 0.0182 ml del cocatalizador Sililacetileno (en relación molar catalizador:cocatalizador, 1:2) y 0.1 ml de Trans-5-deceno (en un 30% en peso del HN); disminuyendo la concentración de la disolución al 15%.

Sobre una parrilla de calentamiento con un baño de glicerina y agitación controlables, se colocó el matraz para su calentamiento a una temperatura constante de 65°C y con agitación constante. Después de 3 h como tiempo inicial de reacción en atmósfera inerte; se procedió a inyectar cuidadosamente oxígeno con una pureza aproximada del 99.99% por 5 min empleando una manguera de hule, unas conexiones y dos jeringas metálicas (una como entrada y otra como salida del gas). Esto se realizó a la misma temperatura y agitación constante, dejando que la reacción prosiga hasta las 72 h.

#### **2.4.4 Preparación de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico basado en el catalizador Acetilacetato de hierro III, el cocatalizador Benzoina y la olefina 1-octeno.**

En un matraz de bola conteniendo un agitador magnético se colocó 0.25g de HN, el cual fue secado a vacío por 30 min. Después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapándolo posteriormente con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 1 ml de tolueno para efectuar la disolución de HN, esto se hizo con agitación constante de la solución (la concentración alcanzada de HN en tolueno fue del 20% en peso). Una vez disuelto el HN se inyectó 0.35 ml del catalizador  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (en un 5% en peso de HN), 1.4 ml del cocatalizador Benzoina (en relación molar catalizador:cocatalizador, 1:2) y 0.1 ml de 1-octeno (en un 30% en peso de HN); disminuyendo la concentración de la disolución al 8%. Sobre una parrilla de calentamiento con un baño de glicerina y agitación controlables, se colocó el matraz para su calentamiento a una temperatura constante de 65°C y con agitación constante. En algunos experimentos se dejó la atmósfera inerte hasta las 72 h, pero en otros después de 3 h como tiempo inicial de reacción en atmósfera inerte; se procedió a inyectar cuidadosamente oxígeno con una pureza aproximada del 99.99% por 5 min empleando una manguera de hule, unas conexiones y dos jeringas metálicas (una como entrada y otra como salida del gas). Esto se realizó a la misma temperatura y agitación constante, dejando que la reacción prosiga hasta las 72 h.

#### **2.4.5 Preparación de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico basado en el catalizador Acetilacetato de fierro III, el cocatalizador Benzoina y Alcohol Alílico.**

En un matraz de bola conteniendo un agitador magnético se colocó 0.25g de HN, el cual fue secado a vacío por 30 min. Después del secado se cuidó que la atmósfera interna del matraz fué de nitrógeno, tapándolo posteriormente con un tapón de hule. Empleando agujas metálicas y jeringa de vidrio se inyectó 1 ml de tolueno para efectuar la disolución de HN, esto se hizo con agitación constante de la solución (la concentración alcanzada del HN en tolueno fue del 20% en peso). Una vez disuelto el HN se inyectó 0.35 ml del catalizador  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (en un 5% en peso de HN), 1.4 ml del cocatalizador Benzoina (en relación molar catalizador:cocatalizador, 1:2) y 0.087 ml de Alcohol Alílico (en un 30% en peso de HN); disminuyendo la concentración de la disolución al 8%. Sobre una parrilla de calentamiento con un de baño de glicerina y agitación controlables, se colocó el matraz para su calentamiento a una temperatura constante de 65°C y con agitación constante. Después de 3 h como tiempo inicial de reacción en atmósfera inerte; se procedió a inyectar cuidadosamente oxígeno con una pureza aproximada del 99.99% por 5 min empleando una manguera de hule, unas conexiones y dos jeringas metálicas (una como entrada y otra como salida del gas). Esto se realizó a la misma temperatura y agitación constante, dejando que la reacción prosiga hasta las 72 h.

### **Sección 2.5.**

#### **2.5.1 Precipitación de oligómeros.**

Después de haber transcurrido el tiempo de reacción 72 h, el matraz de bola se retiró de la parilla de calentamiento y se esperó su enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Mientras tanto se preparó en un vaso de precipitado una solución de ionol (estabilizador de reticulación) en metanol. Se procedió a precipitar cuidadosamente los productos del matraz de bola al vaso de precipitados, el cual contaba con una agitación constante. Una vez disueltos todos los componentes solubles y obtenidos todos los precipitados correspondientes a la reacción (oligómeros), se decantaron los productos solubles. Los precipitados se secaron a vacío transvasados a un frasco de vidrio para su almacenamiento.

### **2.5.2 Preparación de los oligómeros para su caracterización.**

Del frasco de almacenamiento se prepararon muestras para realizar la caracterización correspondiente:

**Infrarrojo:** Se preparó una disolución a 0.05 g/ml de oligómero en cloroformo, colocando una pequeña cantidad en un cristal de bromuro de potasio.

**Resonancia Magnética Nuclear:** Se preparó una disolución concentrada de oligómero en cloroformo deuterado adicionándola al tubo especial.

**Cromatografía Permeable en Gel (GPC):** En este caso se preparó una disolución a 0.05g/ml de oligómero en cloroformo HPLC (previamente desgasificado).

**Espectrometría de Masas:** En este caso solo se llevo una pequeña cantidad de oligómero en un frasco, y el técnico realizó la determinación respectiva.

## CAPITULO 3.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### Sección 3.1.

##### 3.1.1 Caracterización de HN virgen.

En esta investigación se utilizó HN virgen proveniente de plantaciones de Oaxaca y Tabasco.

Se mencionó que el HN puede contener el 99.99% de cis-1,4-poliisopreno.

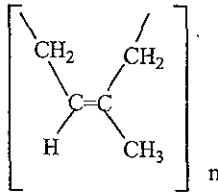


fig 3 1 1.1 Estructura del 1, 4 cis-poliisopreno

Además que puede presentar grupos funcionales polares como ésteres, aldehidos y amidas en su estructura, los cuales son capaces de desactivar algunos sistemas catalíticos.

El HN virgen utilizado fue caracterizado por medio de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y cromatografía permeable en gcl.

## Espectroscopía de Infrarrojo.

Los siguientes espectros de IR corresponden al HN virgen de Oaxaca y Tabasco.

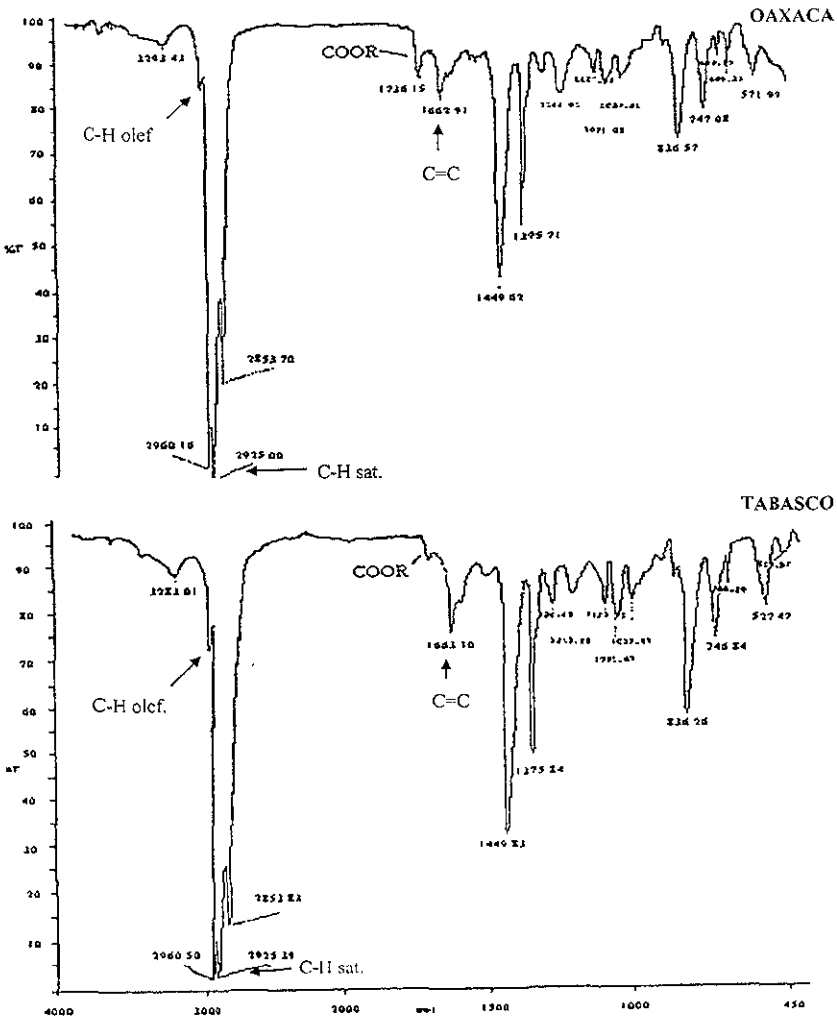


fig. 3 1.1.2 Espectro de IR correspondiente al HN de Oaxaca y de Tabasco virgenes.

En ambos espectros podemos observar la presencia de las bandas de absorción que se encuentran en la tabla 3.1.1.1.

Grupo funcional	Bandas de absorción (1/cm)
C-H saturado	2853, 2925, 2960
C-H olefínico	3034
C=C	1662
Peptidos	3283
COOH, COOR	1736

Tabla 3.1.1.1 Principales bandas de absorción en la región de IR para el HN virgen

Estas señales permiten confirmar la existencia de carbonos olefínicos, carbonos saturados, grupos funcionales ésteres y grupos funcionales peptidos en la estructura del HN.

### Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de HN virgen disuelto en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) a temperatura ambiente se muestra en la siguiente figura 3.1.1.3.

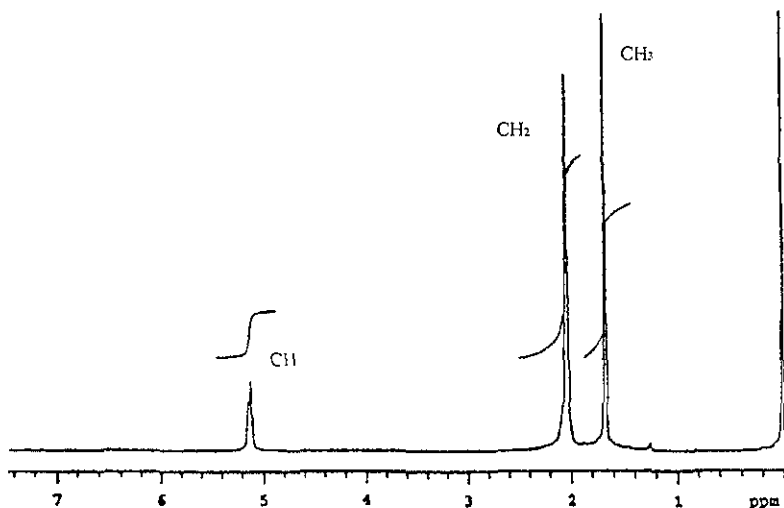


fig. 3.1.1.3 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de HN de Oaxaca

Las señales observadas corresponden a:

$\delta(\text{ppm})$	Asignación
1.7	Protones de $-\text{CH}_3-$
2.1	Protones de carbono $-\text{CH}_2-$
5.1	Protón de carbono olefínico $-\text{CH}=\text{C}-$

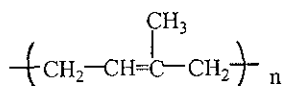


Tabla 3 1.1.2 Asignación de señales del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de HN Oaxaca

Dentro del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del HN Oaxaca, se distinguen dos señales en 30.6 ppm y 29.7 ppm correspondientes a los carbonos de la cadena larga de hidrocarburos del hule que se encuentran unidos a un grupo éster.

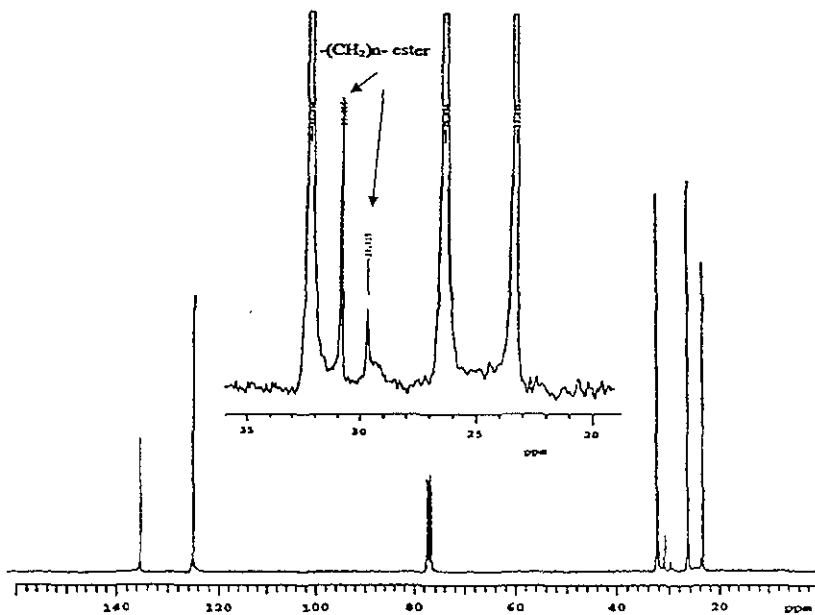


fig 3 1.1.4 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del HN Oaxaca



## Cromatografía Permeable en Gel (GPC).

Los pesos moleculares promedio en número (Mn) y promedio en peso (Mw) correspondientes a los dos tipos de HN virgen se obtuvieron realizando un estudio de GPC; resultados informados en la tabla 3.1.1.3.

Tipo de hule	Mn	Mw	Mn/Mw
Oaxaca	530200	2085380	3.93
Tabasco	121190	1076210	2.19

Tabla 3.1.1.3 Resultados de los espectros de GPC correspondientes a HN Oaxaca y Tabasco

### Sección 3.2.

#### 3.2.1 Resultados teóricos computacionales de la degradación de HN vía metátesis intramolecular.

Por los informes experimentales de Barcenaa, A.<sup>1</sup> y Korshak, Y.<sup>5</sup>, se cuenta con el dato de que la degradación vía metátesis intramolecular del HN da como resultado la formación de oligómeros cíclicos.

Conociendo esto y que la estructura del HN virgen cuenta con trece unidades de Cis-1,4-isopreno, se determinó el siguiente modelo de distribución de la degradación del HN.

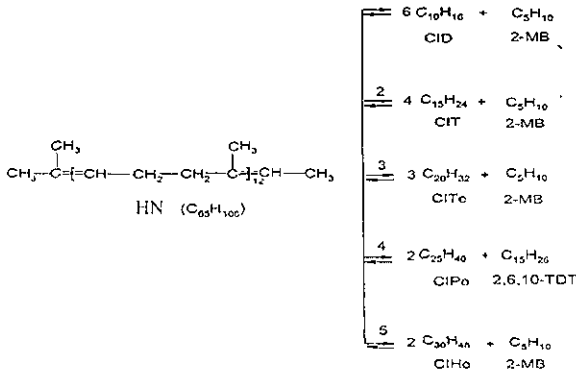


fig. 3.2.1.1 Modelo de distribución de oligómeros cíclicos

El cual auxilió para llevar a cabo la optimización geométrica de todos los oligómeros cíclicos y los informados por Tlenkopatchev, M.<sup>27</sup>; esta optimización fue realizada gracias al auxilio del programa Gaussssian-98 con restricción de simetría.

A partir de la optimización de todos los oligómeros cíclicos, se determinaron los datos termodinámicos (G, H y S) usando un mecanismo estadístico, implementado en el programa Gaussian-98.

La tabla 3.2.1.1 muestra los resultados:

<i>Componente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>G (kcal/mol)</i>	<i>H (kcal/mol)</i>	<i>S (cal/mol K)</i>
cc-CID	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-243309.8	-243281.2	95.8
ccc-CIT	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-364959.3	-364922.2	124.3
cct-CIT	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-364963.4	-364926.3	124.3
ctt-CIT	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-364963.9	-364927.0	123.9
ttt-CIT	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-364966.4	-364929.1	125.1
cccc-CITe	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	-486621.5	-486573.9	156.0
tttt-CITe	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	-486619.7	-486572.6	158.1
ccccc-CIPe	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub>	-608267.7	-608213.8	180.7
ttttt-CIPe	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub>	-608269.7	-608214.1	186.5

Tabla 3.2.1.1 Datos termodinámicos determinados a partir del modelo de distribución de los oligómeros cíclicos.

En la Tabla 3.2.1.1 se observa que la formación de los oligómeros cíclicos trímeros y los oligómeros cíclicos trans son termodinámicamente favorecidos.

Se cuenta con información experimental donde se determina la existencia de un equilibrio entre los oligómeros cíclicos.

La fig. 3.2.1.2 presenta estos equilibrios.

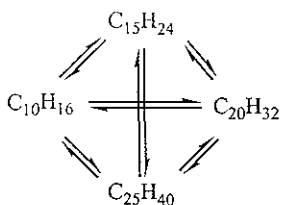


fig. 3.2.1.2 Equilibrio entre ciclos.

Para determinar cual es el equilibrio con mayor preferencia, se determino el valor de la  $\Delta G$  y la constante de equilibrio ( $K$ ) empleando las reacciones de equilibrio entre los ciclos de la Tab. 3.2.1.2.

Reacción	$\Delta G$ (kcal / mol)	$K$
$5 \text{ cc-C}_{10}\text{H}_{16} \rightleftharpoons 2 \text{ ttt-C}_{15}\text{H}_{24} + \text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32}$	-5.3	$7.24 \times 10^3$
$3 \text{ ttt-C}_{15}\text{H}_{24} \rightleftharpoons \text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32} + \text{ccccc-C}_{25}\text{H}_{40}$	10.2	$3.2 \times 10^{-8}$
$\text{cc-C}_{10}\text{H}_{16} + \text{cct-C}_{15}\text{H}_{24} \rightleftharpoons \text{ccccc-C}_{25}\text{H}_{40}$	5.6	$8.62 \times 10^{-5}$
$3 \text{ ttt-C}_{15}\text{H}_{24} \rightleftharpoons \text{tttt-C}_{20}\text{H}_{32} + \text{ttttt-C}_{25}\text{H}_{40}$	9.9	$4.3 \times 10^{-8}$
$\text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32} + \text{ccccc-C}_{25}\text{H}_{40} \rightleftharpoons \text{tttt-C}_{20}\text{H}_{32} + \text{ttttt-C}_{25}\text{H}_{40}$	-0.3	1.54
$9 \text{ cc-C}_8\text{H}_{12} \rightleftharpoons \text{ttt-C}_{12}\text{H}_{18} + \text{tttt-C}_{16}\text{H}_{24} + \text{ttttt-C}_{20}\text{H}_{30} + \text{tttttt-C}_{24}\text{H}_{36}$	-49.8	$3.3 \times 10^{36}$
$5 \text{ ttt-C}_{12}\text{H}_{18} \rightleftharpoons \text{tttt-C}_{16}\text{H}_{24} + \text{ttttt-C}_{20}\text{H}_{30} + \text{tttttt-C}_{24}\text{H}_{36}$	18.3	$4.1 \times 10^{-14}$

Tab 3.2.1.2 Reacciones de equilibrio entre ciclos

Por medio de un mecanismo estadístico implementado en el programa Gaussian-98 se determino el valor de  $\Delta H$ , el valor de  $\Delta S$  y finalmente el valor de  $\Delta G$ . La constante de equilibrio ( $K$ ) fue calculada usando la ecuación  $\Delta G =$

$-RT \ln K$ , donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\Delta G$  es la diferencia en la energía libre de Gibbs.

Se puede apreciar por los datos obtenidos que los equilibrios con mayor preferencia hacia la formación de los productos son: el primero y los últimos tres, donde la existencia de ciclos trans es favorable.

Para corroborar esta última afirmación se tomó como referencia la primera reacción y se procedió a calcular las constantes al equilibrio entre las moléculas *cis,cis*-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, *trans,trans,trans*-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y *cis,cis,cis,cis*-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>, asumiendo el equilibrio mostrado en la fig. 3.2.1.3..

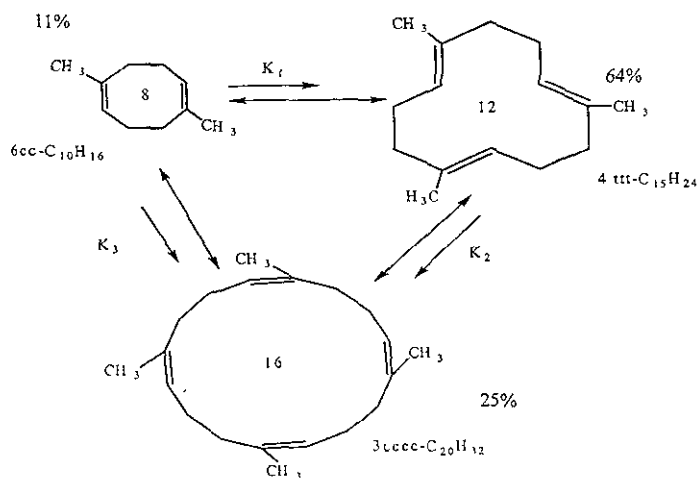


fig 3.2.1.3 Equilibrio entre las moléculas de isopreno *cis,cis*-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, *trans,trans,trans*-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y *cis,cis,cis,cis*-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>

Estas constantes de equilibrio se calcularon resolviendo el sistema de ecuaciones de la fig. 3.2.1.4.

$$\begin{aligned} (\text{ttt-C}_{15}\text{H}_{24})^4 / (\text{cc-C}_{10}\text{H}_{16})^6 &= K_1 \\ (\text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32})^3 / (\text{ttt-C}_{15}\text{H}_{24})^4 &= K_2 \\ (\text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32})^3 / (\text{cc-C}_{10}\text{H}_{16})^6 &= K_3 \\ (\text{cc-C}_{10}\text{H}_{16}) + (\text{ttt-C}_{15}\text{H}_{24}) + (\text{cccc-C}_{20}\text{H}_{32}) &= 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_1 &= 10.9 \times 10^4 \\ K_2 &= 9.4 \times 10^{-2} \\ K_3 &= 10.7 \times 10^3 \end{aligned}$$

fig 3.2.1.4 Sistema de ecuaciones de los equilibrios entre las moléculas de isopreno cis,cis-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, trans, trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y cis,cis,cis,cis-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>

Analizando las constantes de equilibrio obtenidas, se encuentra que los equilibrios con mayor preferencia son los que parte del ciclo cis,cis-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> a formar los ciclos trans, trans, trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y cis,cis,cis,cis-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>. El más favorecido de estos es el ciclo trans, trans, trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

Se puede proponer con estos datos que dentro de los productos finales de la degradación vía metátesis intramolecular del HN se encuentran oligómeros cíclicos con una preferencia de formación al oligómero cíclico trans, trans, trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

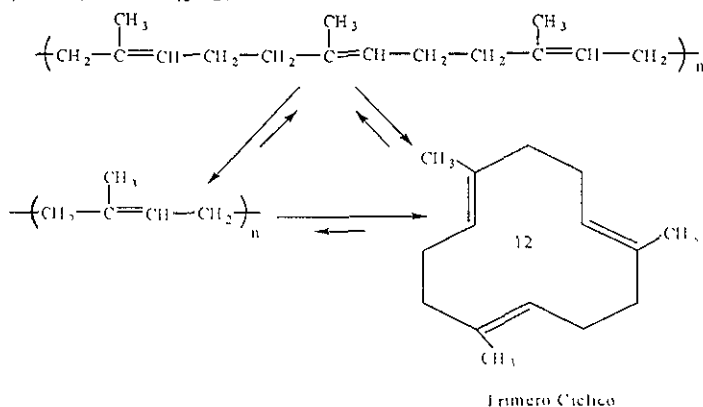


fig 3.2.1.5 Formación predominante del oligómero cíclico trans, trans, trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>

### Sección 3.3

#### 3.3.1 Resultados experimentales de la degradación vía metátesis intramolecular de HN.

Para corroborar experimentalmente la formación de los oligómeros cíclicos, se tomó de la investigación de Barcenas, A.<sup>1</sup> el sistema catalítico basado en cloruro de rutenio con trifenilfosfina modificándolo con el cocatalizador de benzoina informando el siguiente resultado:-

No. exp.	Hule	%dis. Total	%cat	Rel. molar cat:co cat	Tiempo reacción (hrs)	atm	temp °C	Mw	Mn	Mw/Mn
	Oax	-	-	-	-	-	-	2,085,380	530,200	3.93
1	Oax	5.3	2	1:2	72	O <sub>2</sub>	65	323,306	68,788	4.7

Tabla 3 3 1.1 Resultado de la degradación vía metátesis intramolecular. Empleando el sistema catalítico basado en cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina.

En esta tabla se puede apreciar claramente la disminución del peso molecular promedio en peso en un 84.5% y a su vez el peso molecular promedio en número hasta un 87.1%, así con el aumento en la polidispersidad en un 19.6%.

Se puede verificar que la estructura del HN se alteró, comparando los espectros de IR fig. 3.3.1.1.y de RMN <sup>1</sup>H de la degradación fig. 3.3.1.2. con los espectros de IR y RMN <sup>1</sup>H del hule virgen.

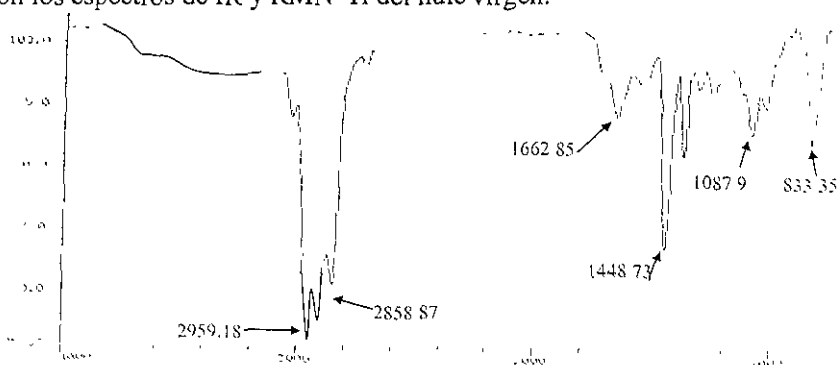


fig. 3 3 1.1 Espectro de IR, Degradación Intramolecular de HN

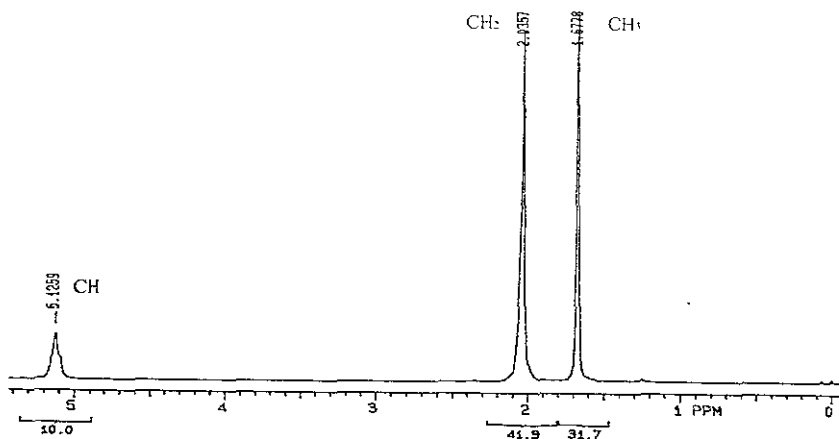


fig. 3.3.1.2 Espectro RMN de  $^1\text{H}$ , Degradación Intramolecular de HN.

Matemáticamente es posible comparar el % de saturación teórica y el % de saturación experimental y determinar la modificación de la estructura inicial del HN.

Tipo de saturación	Saturación teórica	Saturación experimental
CH/CH <sub>2</sub>	0.25	0.23 (92%)
CH/CH <sub>3</sub>	0.33	0.31 (93%)
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.75	0.75 (100%)

Tabla 3.3.1.2 Datos de saturación teórica y experimental de la degradación intramolecular.

Estudiando el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , se puede proponer que la reacción de degradación intramolecular empleando el sistema catalítico retomado de la investigación de Barcnas, A<sup>1</sup> y modificado con el cocatalizador benzoina resultó ser eficiente, ya que no hubo evidencia de producción de oligómeros lineales (inexistencia de grupos terminales de cadena).

Gracias al estudio de espectrometría de masas se detectaron señales aproximadas correspondientes a los oligómeros cíclicos del cis-1,4-poliisopreno con pesos moleculares: 136, 204 y 272.

Estas señales indican que la estructura de los oligómeros experimentalmente obtenidos son ciclos como él. cis,cis-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.

trans,trans,trans-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y cis,cis,cis,cis-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> , corroborando los resultados teóricos de la degradación intramolecular del HN.

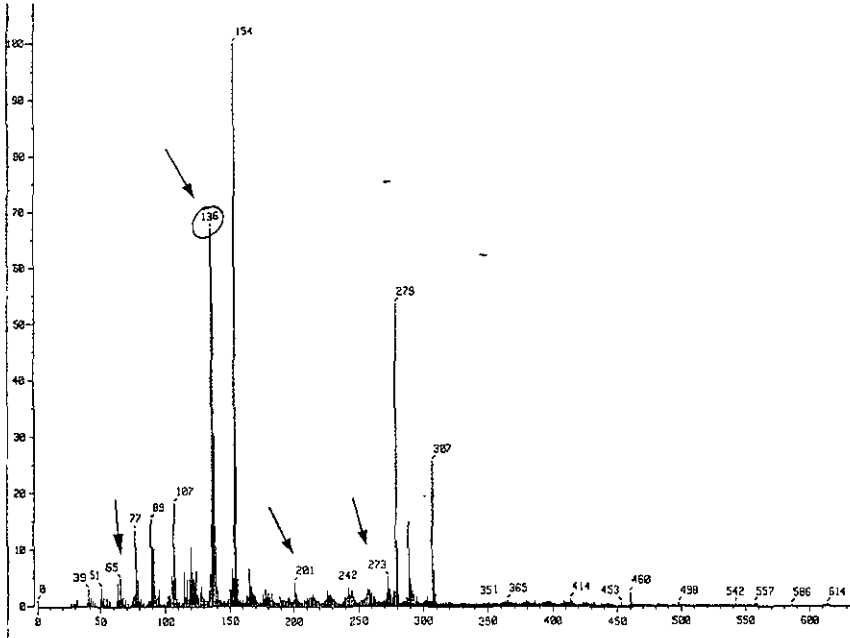


fig. 3.3.1.3 Espectro de masas, Degradación Intramolecular de HN



### 3.3.2. Resultados experimentales de la degradación vía metátesis intermolecular de HN.

Experimentalmente la reacción de metátesis intermolecular se llevó a cabo utilizando los sistemas catalíticos:

1. Cloruro de rutenio con trifenilfosfina/ sililacetileno/ trans-5-deceno.
2. Cloruro de rutenio con trifenilfosfina/ benzoina/ 1-octeno.

Los resultados de las degradaciones intermoleculares de HN son las siguientes, tabla 3.3.2.1.:

No. exp.	hule	%dis total	%cat	Rel. Molar cat:cocat	%pro	Tiempo reacción (hrs)	atm	temp °C	Mw	Mn	Mw/Mn
	Oax	-	-	-	-	-	-	-	2,085,380	530,200	3.93
1	Oax	15	2.5	1:2	30	72	O <sub>2</sub>	65	298,029	24,843	11.9
2	Oax	13	2.5	1:2	30	72	O <sub>2</sub>	65	933,036	185,273	5

Tabla 3.3.2.1 Reporte de las condiciones de reacción y pesos moleculares de los oligómeros obtenidos. Usando los sistemas catalíticos basados en cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno para No. exp.1 y cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina/1-octeno para No. exp.2.

Se puede apreciar en la tabla 3.3.2.1 que ambos experimentos tuvieron una disminución en el peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio en número.

La disminución en el peso molecular promedio en peso del Exp. No.1 fue en un 86% y Exp. No. 2 fue en un 56%, la disminución en el peso molecular promedio en número del Exp. No.1 fue en un 95.5% y Exp. No. 2 fue en un 66% y se contó con un aumento en la polidispersidad en el Exp. No. 1 en un 202% y Exp. No. 2 en un 27%.

Estos porcentajes indican que la degradación del Exp. No. 1 resultó ser más profunda que la degradación del Exp. No. 2. A continuación se explicará esta afirmación.

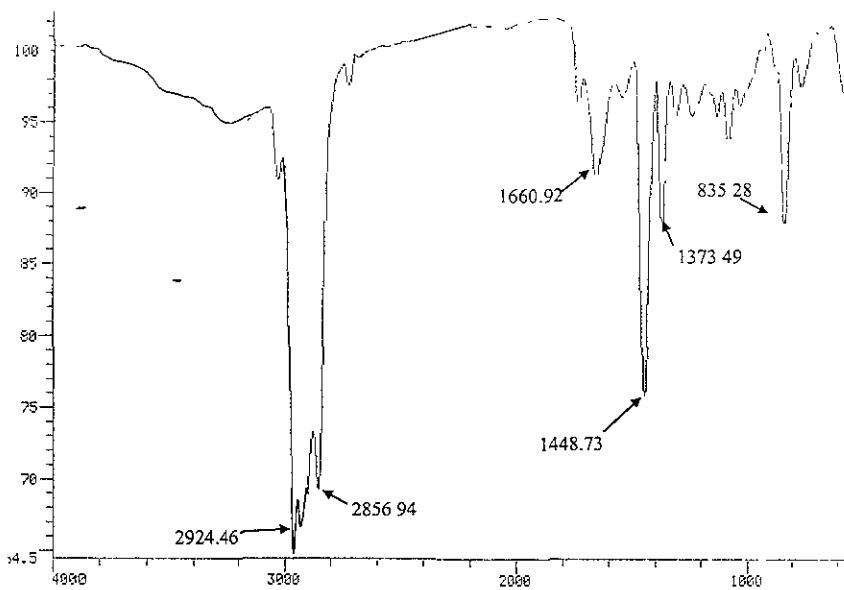


fig 3.3 2.1 Espectro IR, Degradación de HN vía el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno.

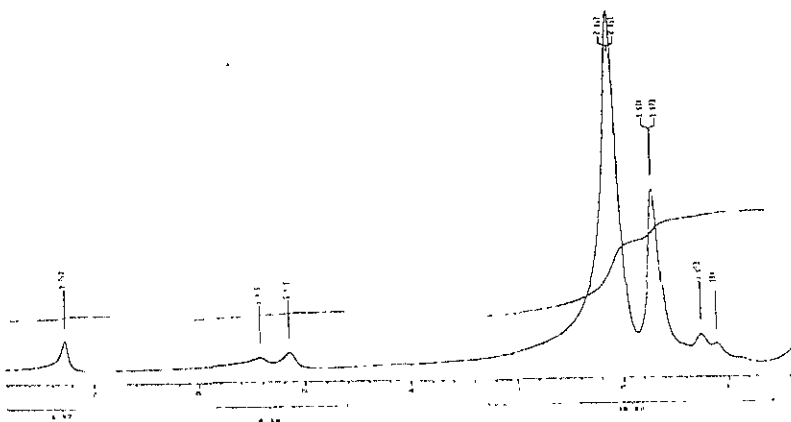


fig 3.3 2.2 Espectro de RMN del <sup>1</sup>H, Degradación de HN vía el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno

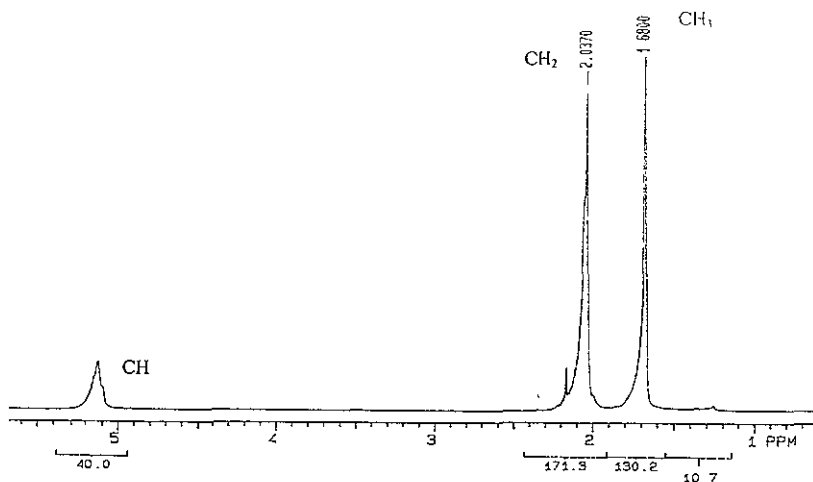


fig. 3 3 2 3 Espectro de RMN del  $^1\text{H}$ , Degradación de HN con el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifetilfosfina/benzoina/1-octeno.

Las figs. 3.3.2.1 y 3.3.2.2 muestran los espectros de IR y RMN de la degradación de HN empleando el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifetilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno. Se puede observar en el espectro de RMN que la estructura del HN se altero, ya que se aprecia una señal a 1.25 ppm correspondiente al grupo metílico de la olefina terminal de los productos. Siendo esta señal la verificación de la inserción de los grupos alquilidenos olefinicos (agentes terminales de cadena) entre los grupos alquilidenos poliméricos. Esto hace posible obtener oligómeros lineales con un bajo peso molecular y semicontrolado.

La fig. 3.3.2.3 muestra el espectro de RMN de la degradación de HN empleando el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifetilfosfina/benzoina/1-octeno, observando que la estructura virgen del hule no se alteró .

Este análisis demuestra que la inserción de los grupos alquilidenos olefinicos entre los grupos alquilidenos poliméricos resultó ser eficiente únicamente en el Exp No 1.

A continuación se muestra el modelo de reacción en la degradación vía metátesis intermolecular de HN utilizando un sistema catalítico basado en Rutenio, la fig. 3.3.2.4.:

Donde A = cadena polimérica (R-H, CH<sub>3</sub>, etc.).

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.

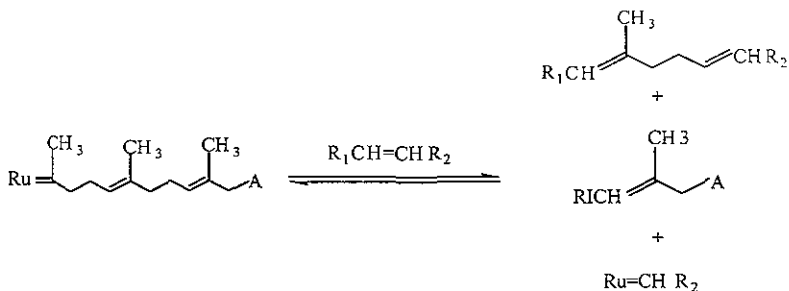


fig 3.3.2.4 Modelo de la degradación de HN vía metátesis intermolecular.

En el anterior modelo tenemos primeramente a la cadena de HN unida al centro activo del catalizador, este interacciona con la olefina (agente de transferencia de cadena) la cual es capaz de romper la cadena polimérica para unirse a ella, quedando finalmente como grupo terminal de los productos lineales formados.

### 3.3.3 Resultados de la degradación vía el catalizador acetilacetonato de hierro III ( $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$ ) y el cocatalizador benzoina.

La base de toda la investigación moderna es el estudio de nuevas reacciones, reactivos, condiciones de reacción y los productos de reacción, que den pauta a nuevos procesos industriales y así obtener los requerimientos de la sociedad; por eso se propone este nuevo sistema catalítico.

Dentro del estudio con el nuevo sistema catalítico, se investigaron una serie de diferentes conformaciones:

- 1)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  para el No. exp. 1.
- 2) Benzoina para el No. exp. 2.
- 3)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  /Benzoina para el No. exp. 3, 4 y 5.
- 4)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  /Benzoina/Alcohol Alílico para el No. exp. 6.
- 5)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  /Benzoina/1-octeno para el No. exp. 7 y 9.
- 6)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  (exceso)/Benzoina/1-octeno para el No. exp. 8.
- 7)  $\text{Fe}(\text{ac.ac.})_3$  (exceso)/Benzoina para el No. exp. 10.

En esta investigación se realizó una serie de modificaciones a las condiciones de reacción en la degradación de HN, como es:

- La presencia de catalizador, cocatalizador y sistema catalítico completo.
- La concentración del hule en el disolvente.
- El % de catalizador adicionado.
- La relación molar catalizador:cocatalizador.
- La presencia de olefina en la reacción (agente de transferencia de cadena).
- La presencia de alcohol en la reacción (agente promotor).
- El tiempo de reacción.
- La atmósfera de reacción (nitrógeno y oxígeno).
- La temperatura de reacción.

Todas estas variantes se realizaron para definir las mejores condiciones de reacción.

En la tabla 3.3.3.1 se muestran las mejores condiciones de reacción empleadas y los resultados de los pesos moleculares obtenidos.

No exp	Sistema Catalit	%dis	% cat	Rel. Molar cat:co cat	tiempo reacción (hrs)	atm	temp °C	Mw	Mn	Mw/Mn
Oax		-	-	-	-	-	-	2,085,380	530,200	3.9
1	F	8	5	-	72	O <sub>2</sub>	65	36,260	5,188	6.9
2	B	8	5	1:4	72	O <sub>2</sub>	65	160,297	14,693	10.9
3	F/B	0.5	5	1:2	96	N <sub>2</sub>	75	230,714	135,704	1.7
4	F/B	5	5	1:4	24	N <sub>2</sub>	78	8,549	682	12.5
5	F/B	2	5	1:2	72	O <sub>2</sub>	65	14,735	1,254	11.7
6	F/B/OH	10	5	1:2	96	O <sub>2</sub>	65	21,074	3,931	5.3
7	F/B/OLE	4	5	1:2	120	O <sub>2</sub>	75	22,125	6,248	3.5
8	F/B/OLE	15	10	1:2	20	O <sub>2</sub>	65	3,450	343	10.0
Tab		-	-	-	-	-	-	941,646	412,227	2.2
9	F/B/OLE	10	5	1:2	24	O <sub>2</sub>	65	23,469	3,550	6.61
10	F/B	25	20	1:2	24	O <sub>2</sub>	65	2,409	436	5.5

Tabla 3.3.3.1 Resultados de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico. Tipos de sistemas catalíticos empleados por cada experimento: F = Fe(ac ac )<sub>3</sub>, B = Benzoina, F/B = Fe(ac.ac )<sub>3</sub> /benzoina, F/B/OH = Fe(ac.ac.)<sub>3</sub> /benzoina/alcohol alílico y F/B/OLE = Fe(ac ac.)<sub>3</sub> /benzoina/1-octeno

A continuación se presenta los espectros de la degradación por la acción del catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub> por sí solo.

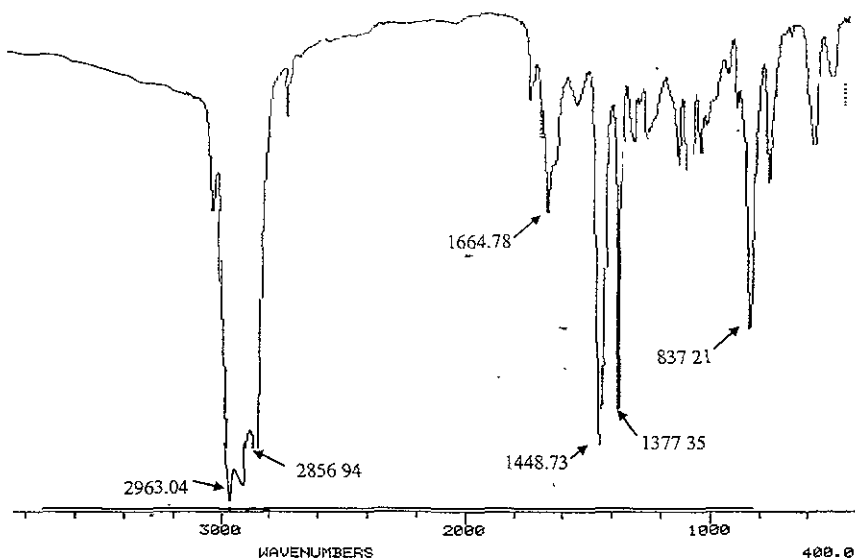


fig. 3.3 3.1 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>.

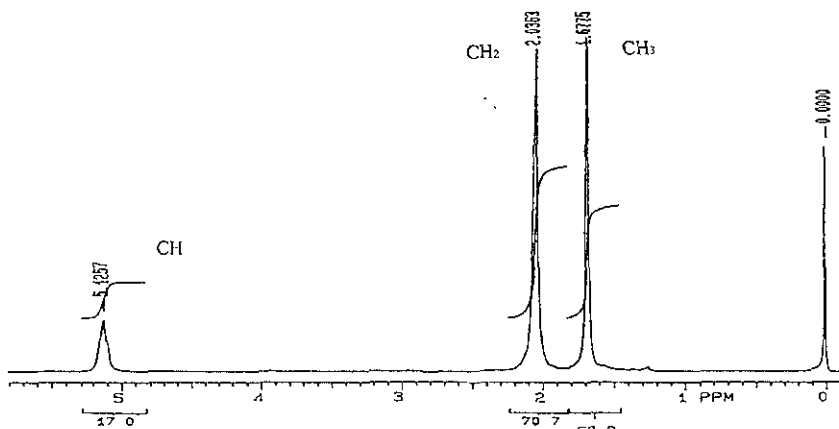


fig. 3.3 3.2 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>

Tipo de saturación	Saturación teórica	Saturación experimental
CH/CH <sub>2</sub>	0.25	0.24 (96%)
CH/CH <sub>3</sub>	0.33	0.32 (96%)
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.75	0.73 (97%)

Tabla 3.3.3.2 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN empleando solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>.

En los anteriores espectros de IR y RMN, y en tabla (3.3.3.2) de la saturación de la estructura de HN; se puede observar que la estructura de HN fue alterada muy poco.

A continuación se presenta los espectros de la degradación por la acción del cocatalizador Benzoina por sí sola.

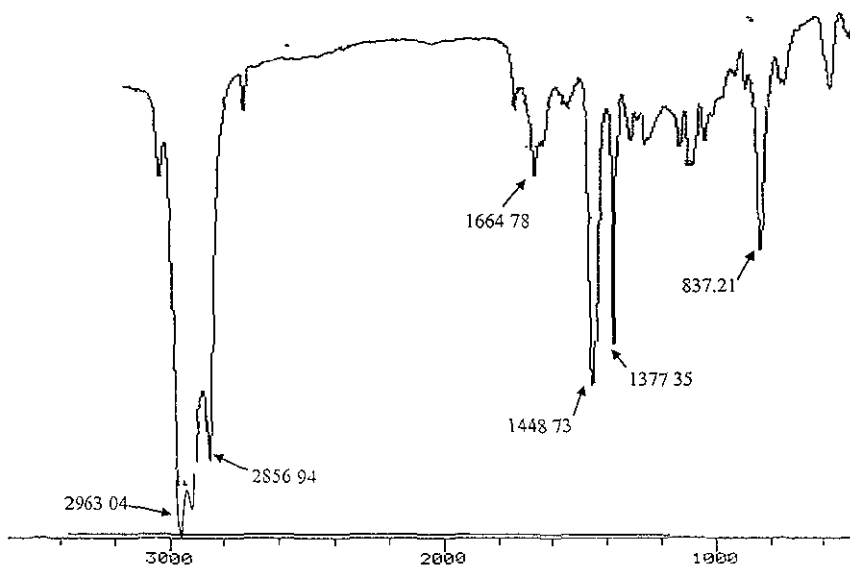


fig 3.3.3.3 Espectro de IR. Degradación de HN de Oaxaca con solo el cocatalizador benzoina



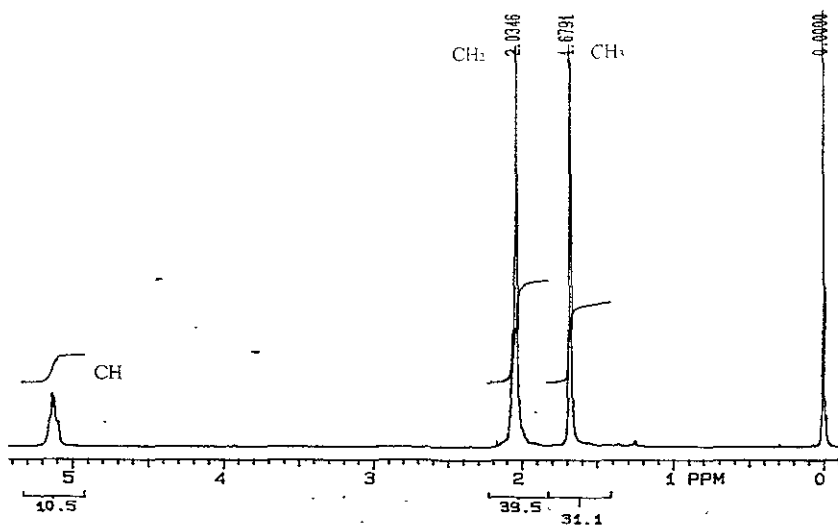


fig. 3.3.3.4 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con solo el cocatalizador benzoina.

Tipo de saturación	Saturación teórica	Saturación experimental
CH/CH <sub>2</sub>	0.25	0.25 (100%)
CH/CH <sub>3</sub>	0.33	0.33 (100%)
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.75	0.75 (100%)

Tabla 3.3.3.3 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN empleando solo el cocatalizador benzoina

En ambos espectros de IR y RMN, y en la tabla 3.3.3.3; se puede observar que la estructura de HN inicial no fue alterada o modificada por la acción de la benzoina, por sí sola.

En la tabla 3.3.3.1 se puede observar que tanto el catalizador como el cocatalizador en una acción individual generaron una muy buena degradación, esto se confirma con la disminución en el peso molecular de los oligómeros. Sin generar cambios en la estructura inicial de HN.

A continuación se presenta los espectros de la degradación por la acción del sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoina en atmósfera de nitrógeno.

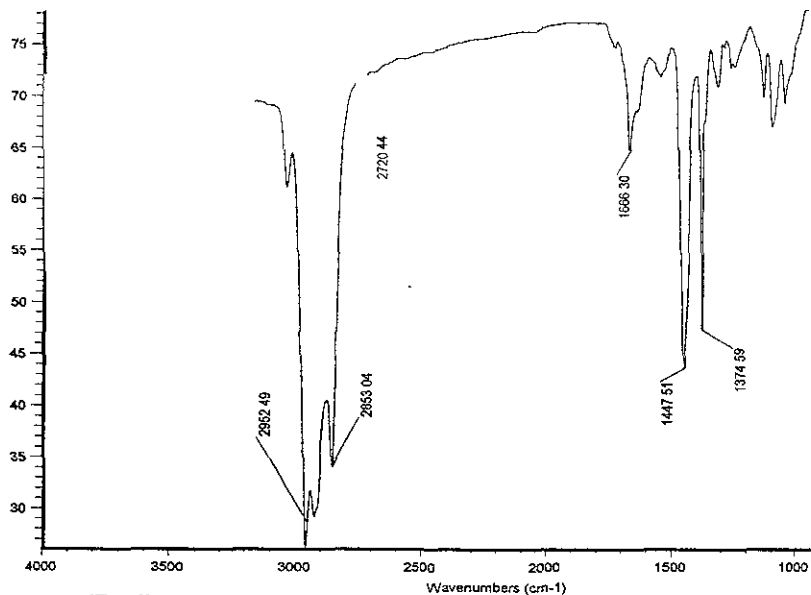


fig. 3 3.3.5 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac ac.)<sub>3</sub>/benzoína en atmósfera de N<sub>2</sub>

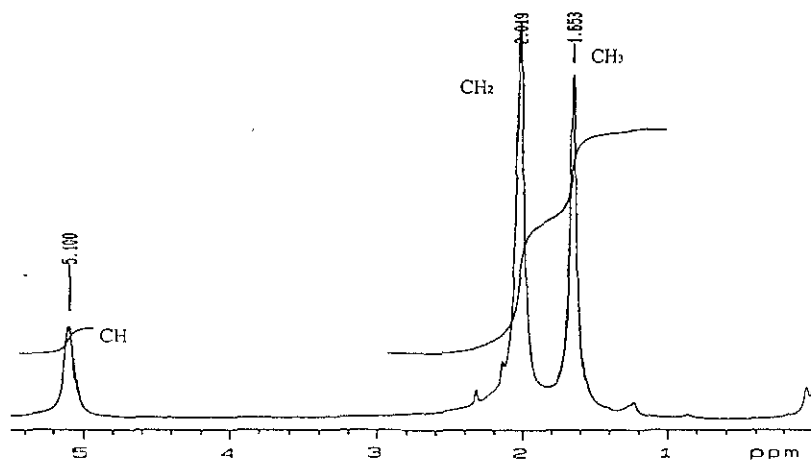


fig 3 3.3.6 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con sistema catalítico Fe(ac ac.)<sub>3</sub>/benzoína en atmósfera de N<sub>2</sub>

Analizando la tabla 3.3.3.1, se observa que el sistema catalítico completo  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ / Benzoina no pudo mejorar la disminución del peso molecular de los oligómeros, que el obtenido en su acción individual. En el espectro de RMN fig. 3.3.3.6 se verifica que hubo una alteración de la estructura inicial de HN, se observa una señal adicional a 1.3 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena que se hacen presentes, esto propone que dentro de la acción degradativa del sistema catalítico completo se obtuvieron oligómeros lineales.

Se procedió a modificar el sistema catalítico con un exceso de cocatizador.

A continuación se presenta los espectros de la degradación por la acción del sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ /benzoina (exceso) en atmósfera de nitrógeno.

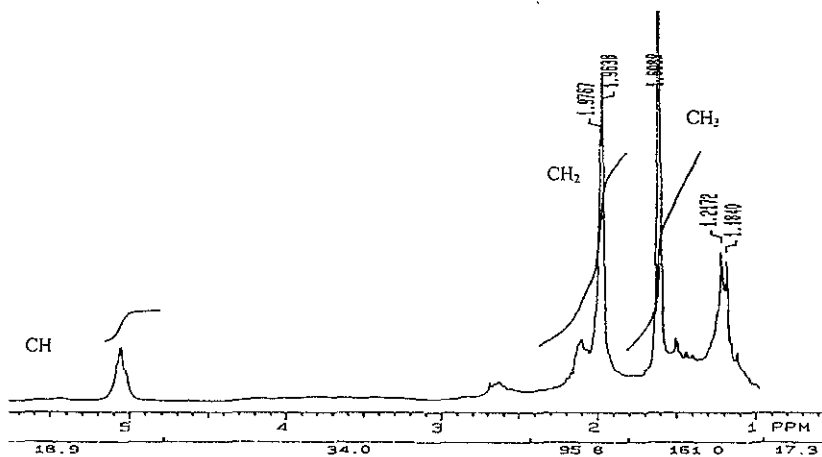


fig 3.3.3.7 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ /benzoina (exceso) con adición de N<sub>2</sub>.

Al realizar la modificación al sistema catalítico adicionando un exceso del cocatizador, se obtuvieron excelentes resultados en la disminución del peso molecular de los oligómeros. En el espectro de RMN se aprecia una modificación en la estructura inicial de HN, se observa una señal adicional a 1.21 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena, esto en cierta forma corrobora que la acción degradativa de este sistema catalítico

resultó profunda y semi selectiva, ya que en este caso se obtuvieron oligómeros lineales.

Dentro de las variantes de investigación, se tiene la modificación de la atmósfera presente en la reacción.

A continuación se presentan el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la degradación por la acción del sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}$  en atmósfera de oxígeno.

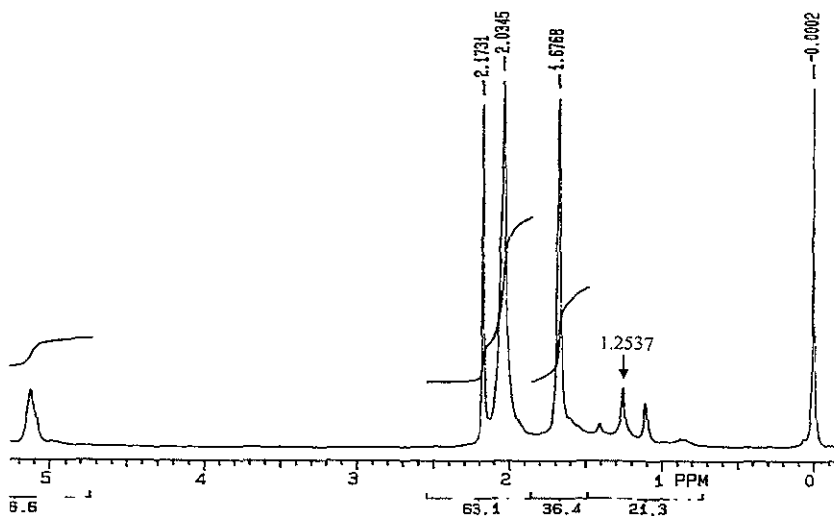


fig 3 3 3 8 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}$  con adición de  $\text{O}_2$ .

Tipo de saturación	Saturación teórica	Saturación experimental
CH/CH <sub>2</sub>	0.25	0.26 (104%)
CH/CH <sub>3</sub>	0.33	0.45 (136%)
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.75	0.57 (76%)

Tabla 3 3 3.4 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}$  y adición de  $\text{O}_2$

Observando el anterior espectro de RMN y haciendo una comparación matemática entre el % de saturación teórica y el % de saturación experimental se confirma un cambio en la estructura inicial de HN.

Conociendo este dato y observando la disminución en el peso molecular de los oligómeros por la adición de oxígeno (promotor de reacción), se propone nuevamente la existencia de oligómeros lineales (existe una señal adicional a 1.25 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena).

Continuando con el trabajo de investigación, se procedió con la adición de olefina 1-octeno. Esto se hizo con el fin de corroborar y tener un control en la inserción de grupos terminales de cadena.

A continuación se presentan los espectros de la degradación por la acción del sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}$  en atmósfera de oxígeno y con la adición de olefina 1-octeno (agente terminal de cadena).

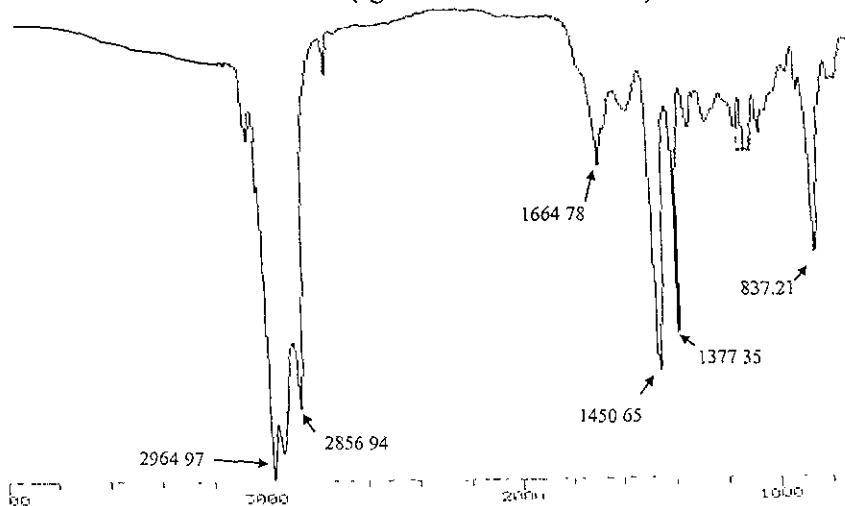


fig 3 3.3 9 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}/1\text{-octeno}$

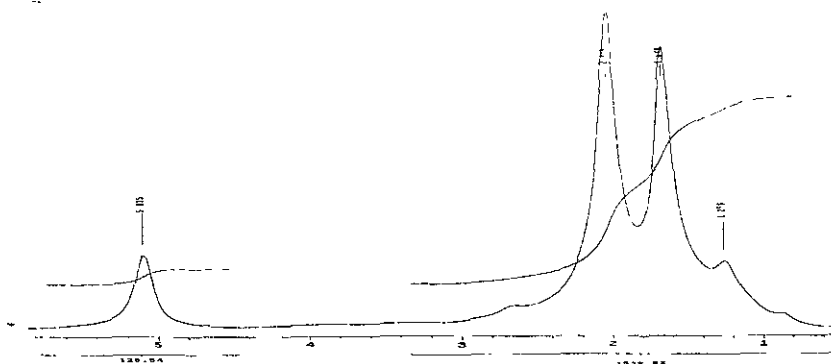


fig. 3 3.10 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoina}/1\text{-octeno}$ .

Al realizar la adición de la olefina, se obtuvo un muy buen resultado en la disminución del peso molecular de los oligómeros. En el espectro de RMN se aprecia una modificación en la estructura inicial de HN, se observa una señal adicional a 1.25 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena, lo cual demuestra la inserción de los grupos alquilidenos olefinicos entre los grupos alquilidenos poliméricos. Con esto se puede proponer que la acción degradativa de este sistema catalítico resultó profunda y selectiva, ya que se obtuvieron oligómeros lineales con un bajo peso molecular.

Determinando que la acción de adicionar olefina (como agente terminal de cadena) da control en el tipo de productos obtenidos.

Retomando la modificación anterior, a continuación se procedió a remodelar el sistema catalítico adicionando un exceso de catalizador.

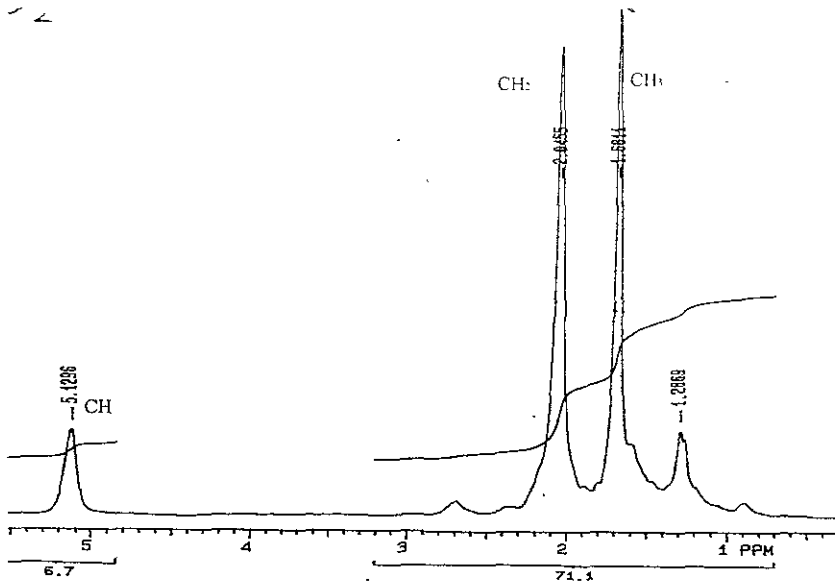


fig 3.3.3.11 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac)<sub>3</sub> (exceso)/benzoína/1-octeno.

Al modificar de esta forma el sistema catalítico se obtuvo una excelente disminución en el peso molecular de los oligómeros.

Particularmente en el espectro de RMN fig. 3.3.3.11 se aprecia una modificación en la estructura inicial de HN, se observa una señal adicional a 1.28 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena, lo cual demuestra la excelente inserción de los grupos alquilidenos olefinicos entre los grupos alquilidenos poliméricos. Esto propone que la acción degradativa de este sistema catalítico resultó muy profunda, sin tener cambios drásticos e indeseables en la estructura inicial de HN.

Análizando todos los experimentos anteriores y auxiliándonos de bases teóricas; se continuó investigando esta reacción ahora por la acción de radicales libres del tipo HO• (Promotor de reacción); los cuales pueden intervenir en la acción degradativa de HN.

Se procedió a adicionar Alcohol Alílico a la reacción.

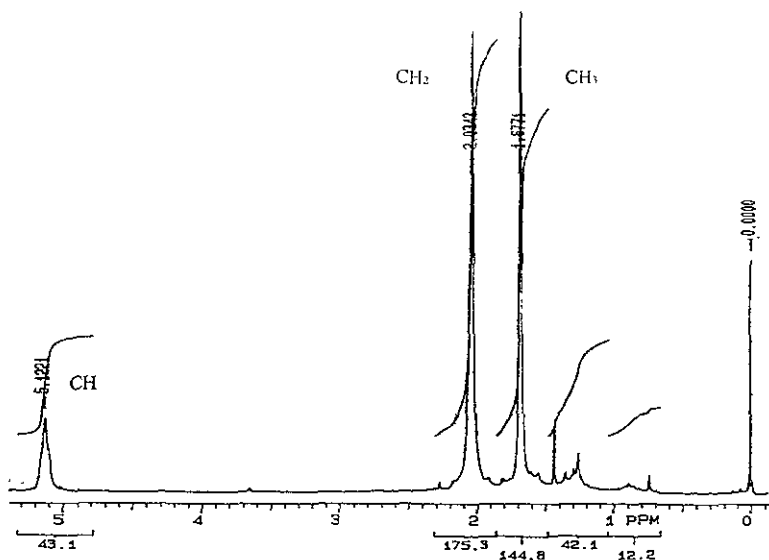


fig. 3 3.3.12 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}/\text{alcohol alílico}$ .

Tipo de saturación	Saturación teórica	Saturación experimental
CH/CH <sub>2</sub>	0.25	0.24 (96%)
CH/CH <sub>3</sub>	0.33	0.29 (87%)
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.75	0.82 (109%)

Tabla 3 3.3.5 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoína}/\text{alcohol alílico}$

En los resultados de la tabla 3.3.3.1 donde se cuenta con el sistema catalítico completo más la adición del alcohol (promotor de reacción), se puede verificar que el peso molecular de los oligómeros disminuyó considerablemente.



Comparando los espectros de IR y RMN del experimento y los del hule natural virgen se puede apreciar claramente un cambio.

En el espectro de RMN se observan señales adicionales de 1.3-1.4 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena. Esto lleva a proponer que la acción degradativa de este sistema catalítico resultó profunda y selectiva, ya que se obtuvieron productos lineales con un pequeño peso molecular.

Dentro de esta investigación también se empleó el HN proveniente del estado de Tabasco, al cual se le determinó la espectroscopía de IR y RMN correspondientes, reportando una estructura similar al HN proveniente del estado de Oaxaca.

En la investigación de este HN se comenzó utilizando el sistema catalítico completo y con la adición de una olefina (trans-5-deceno).

Reportando los siguientes resultados.

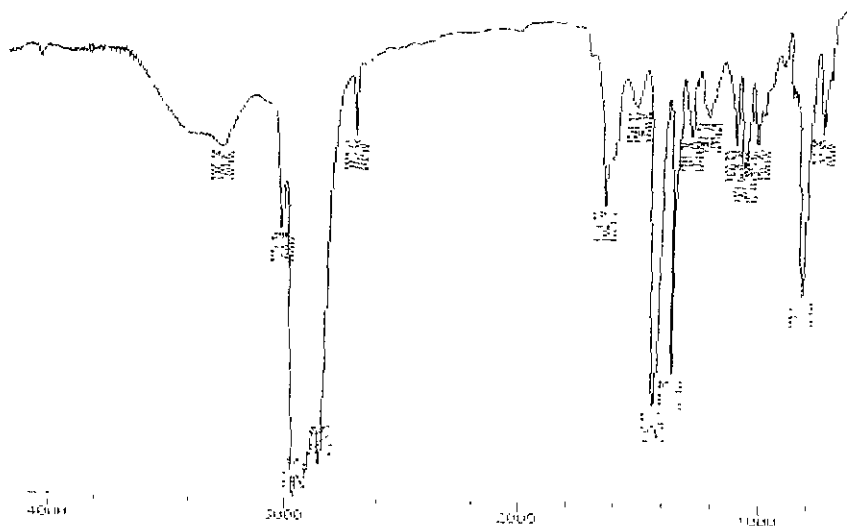


Fig. 3.3.13 Espectro de IR, Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac ac})_3/\text{ben/ona}/\text{trans-5-deceno}$

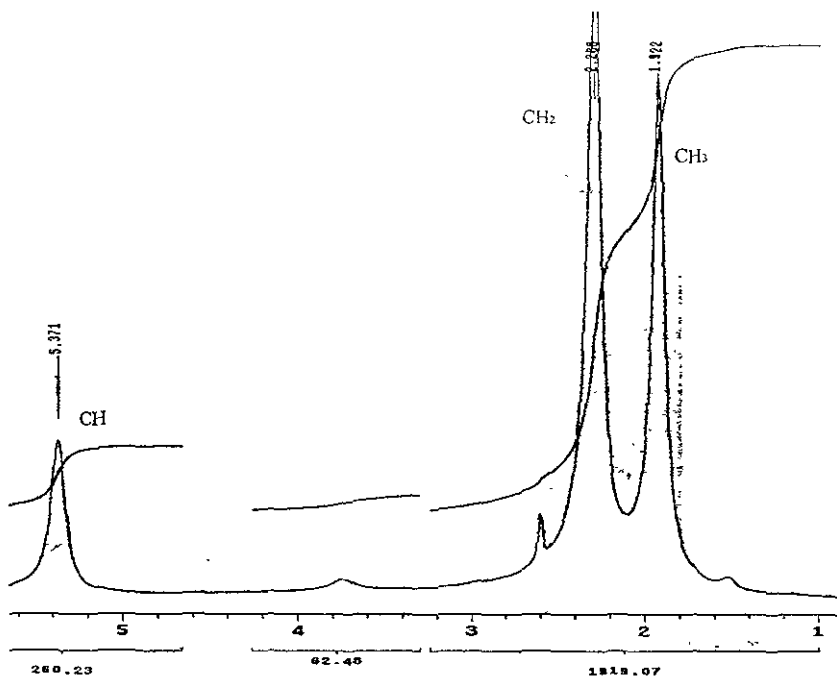


fig. 3.3.3.14 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico Fe(ac ac )<sub>3</sub>/benzoína/trans-5-deceno.

En este caso, se encontró que también existe una modificación en la estructura de HN. Se detectan dos señales adicionales en el espectro de RMN <sup>1</sup>H, una pequeña a 1.2 ppm correspondiente nuevamente a los grupos terminales de cadena que se hacen presentes y otra a 3.75 ppm correspondiente a la migración del doble enlace. Conociendo esto y el dato de la disminución del peso molecular indica que la acción degradativa resulto ser profunda y semi selectiva ya que se propone la existencia de oligómeros lineales como los productos de reacción.

Se continuó investigando la acción del sistema catalítico en el HN de Tabasco, se procedió ha adicionar un sobre exceso de catalizador a la reacción.

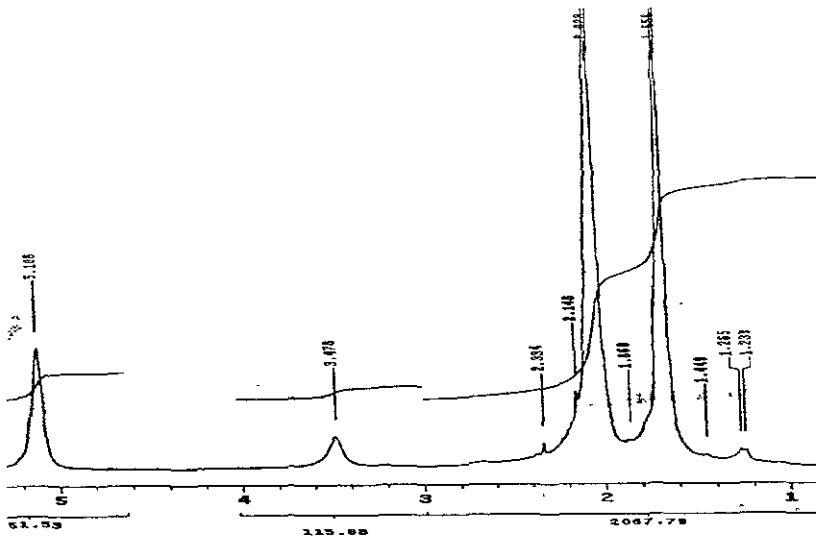


fig. 3 3.3.15 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac ac})_3$  (exceso)/benzoína.

Encontrando que un exceso de catalizador causa numerosos cambios en la estructura de HN, contando con una excelente disminución en el peso molecular de los oligómeros presentes.

Se detectan nuevamente las dos señales adicionales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , una a 1.3 ppm correspondiente a los grupos terminales de cadena que se hacen presentes y otra a 3.47 ppm correspondiente a la posible migración del doble enlace.

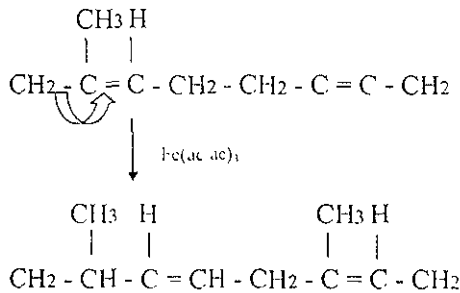


fig. 3 3.3.16 Migracion del doble enlace, dentro de la accion degradativa

Resumendo, se puede decir que la acción degradativa del nuevo sistema catalítico generó oligómeros lineales con un mejor desempeño al disminución en el peso molecular de los productos en todas aquellas reacciones donde fue empleado el sistema catalítico completo, con exceso de catalizador y con la presencia de algún promotor de reacción. Por todo esto se propone que la acción degradativa de este sistema catalítico resulto ser profunda, controlable y selectiva.

Mecanismo de reacción propuesto:

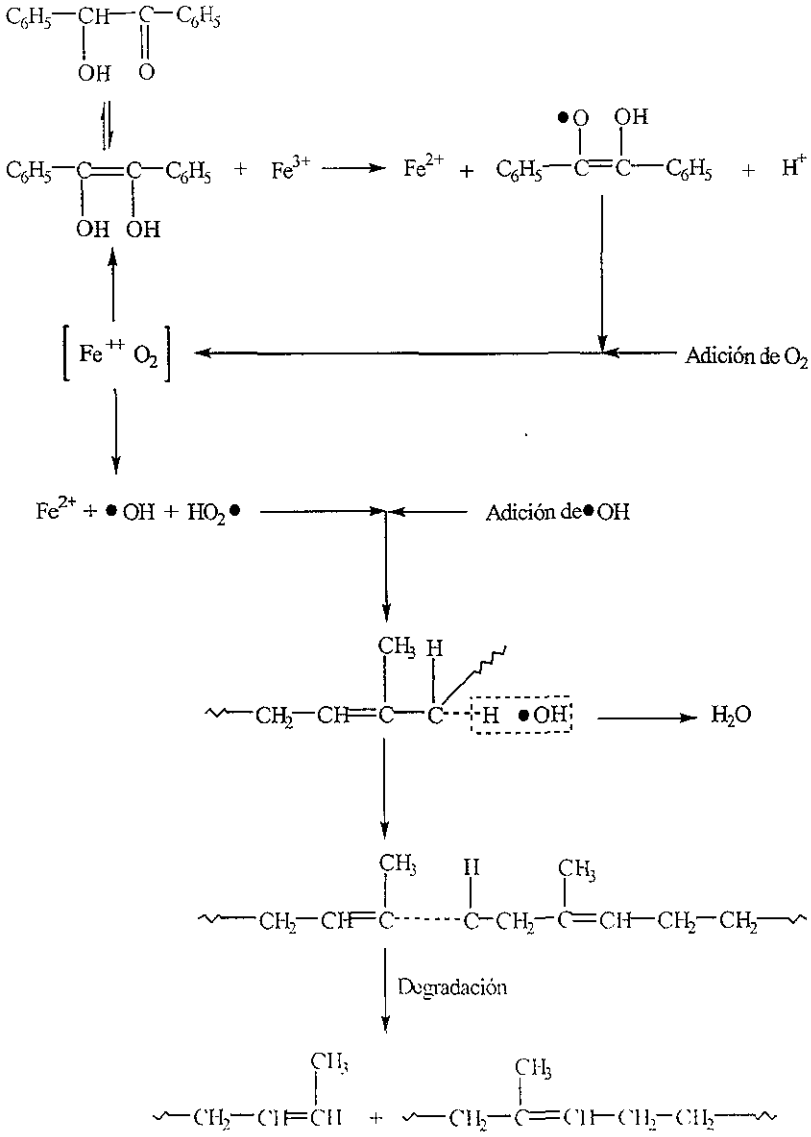


fig. 3.3.3.17 Mecanismo de reacción propuesto.

## CAPITULO 4.

### Conclusiones.

- 1) Se propone mediante los cálculos teóricos (*computacionales*), que la degradación vía metátesis intramolecular de HN es termodinámicamente favorable.
- 2) Se propone teóricamente que el HN es degradado primordialmente a oligómeros cíclicos: cc-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> , ttt-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y cccc-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>. Con preferencia al ciclo: ttt-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.
- 3) Experimentalmente en la degradación vía metátesis intramolecular de HN de Oaxaca empleando el sistema catalítico: cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina; se propone la formación de los oligómeros cíclicos: cc-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> , ttt-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y cccc-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub> como productos finales de reacción.
- 4) Teóricamente y experimentalmente en la degradación de HN vía metátesis intramolecular se encontró igualdad en los resultados.
- 5) Experimentalmente en la degradación vía metátesis intermolecular de HN de Oaxaca empleando los sistemas catalíticos: cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno y cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina/1-octeno; se propone la formación de oligómeros lineales con bajo peso molecular.
- 6) El sistema catalítico empleado tanto en la degradación de HN vía metátesis intramolecular e intermolecular, retomado de la investigación de Barcenás, A.<sup>1</sup> y modificado según las necesidades, ofreció y mejoró los resultados reportados. No hubo cambio en la estructura inicial de HN y se disminuyó el peso molecular en peso y en número del tipo de oligómeros según la reacción.
- 7) La acción degradativa del nuevo sistema catalítico basado en fierro III resultó eficiente con un exceso de catalizador y la presencia de un promotor de reacción. Generando oligómeros lineales con bajo peso molecular.
- 8) Se propone un mecanismo de reacción en la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico basado en fierro III.

## BIBLIOGRAFÍA.

- (1) Barcenas Salgado Adriana, Degradación de Hule Natural Vía Metátesis por Catalizadores de Rutenio, Tesis Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, México D.F., 1999.
- (2) Hoffman, W, Rubber Technology Handbook, Hanser and Gardner Publication, Alemania 1994, p 1-30.
- (3) Alimuniar, A., Yarmo, M. A., Rahman, M. Z., Polymer Bull., 1990, 23, p 119.
- (4) Hummel, K., Kiattanavith, N., Bernard, E., Makromol Chem., 1993, 207, p 137.
- (5) Korshak, Y.V., Tlenkopatchev, M.A., Dolgoplosk, B.A., J. Mol. Catal., 1982, 15, p 207.
- (6) Thorn, E., Hammer, J., Pflug, K., Zilles, J., Macromol. Chem. Physic., 1995, 196, p 1043.
- (7) Kirk Othmer, Enciclopedia, 1994, 21, p.564.
- (8) The green book Internacional Standar of Quality and Packing for Natural Rubber Grades, Rubber Manufactures Association, Inc. Washington, D.C. 1975.
- (9) Ivin, J.K., Olefin Metathesis, Academic Press Inc., Londres 1983.
- (10) Fischer, E. O. and Maasbol, A., Angew. Chem. Int., 1964, Vol. 3, p. 580.
- (11) Hérrison, J. C. and Chauvin, Y., Makromol Chem., 1970, Vol. 21, p. 154.
- (12) Eleuterio, H. S., Ger. Pat., 1,072,811, 1960.
- (13) Truett, L.W., Johnson, D.R., Robinson, I.M. and Montague, B.A., J. Am. Chem. Soc., 1960, Vol. 82, p 2337.
- (14) Natta, G., Dall'Asta, G. and Mazzanti, G., Angew. Chem. Int., 1964, Vol. 3, p 723.
- (15) Scott, K.W., Calderon, N., Ofstead, E.A., Judy, W.A., Ward, J.P., Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., 1969, 91, p 399.
- (16) Kropacheva, E.N., Sterenzat, D.E., Patrushin, Y.A., Dolgoplosk, B.A., Dokl. Chem. (Engl.), 1972, 206, p 776.
- (17) Korshak, Y.V., Dolgoplosk, B.A., Tlenkopatchev, M.A., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 1977, 96, M64.
- (18) Chauvin, Y., Commereuc, D., Zaborowski, G., Makromol. Chem., 1978, 179, p 1285.

- (19) Patton, J., Boncella, J. and Wagener, K., *Macromolecules*, 1992, 25, p 3862.
- (20) Wagener, K., Smith, D., *Macromolecules*, 1991, 24, p 6073.
- (21) Kumar, V.N.G., Hummel, K., Hoing, H., *Angew. Makromol. Chem.*, 1981, 96, p 83.
- (22) Hummel, K., Ast, W., *Makromol. Chem.*, 1973, 39, p 166.
- (23) Hubman, E., Loy, T., Hummel, K., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, p 2481.
- (24) Hummel, K., Lecher, H., Zekoll, H., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, p 1075.
- (25) Hummel, K., Hubmann, E., *Makromol. Chem. Symp.*, 1990, 40, p 139.
- (26) Hummel, K., Kiattanavith, N., Martl, K., *J. Mol. Catal.*, 1992, 76, p 239.
- (27) Tlenkopatchev, M., Barcenas, A., Fomine, S., *Macromol. Theory Simul.*, 1999, Vol. 8.
- (28) Ofstead, E., Calderon, N., *Makromol. Chem.*, 1972, 21, p 154.
- (29) Makovetskij, L., Red'kina, L., *Dokl. Chem.*, 1976, 143, p 231.
- (30) Korshak, Y.V., Tlenkopatchev, M.A., Timofeeva, G.I., Pavlova, S.A., Dolgoplosk, B.A., *Dokl. Chem. (Engl.)*, 1976, 226, p 156.
- (31) Purcell, K., Kotz, J., *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, 1979, p 180.
- (32) Young, R., Lovell, P., *Introduction to Polymers*, Champan and Hall, 1992, p 420.



# ANEXOS.

## Índice Figuras:

- fig. 1.1.3.1 Estructura del Cis-1,4-poliisopreno.
- fig. 1.2.1.1 Reacción de metátesis con intercambio de olefina.
- fig. 1.2.1.2 Reacción de metátesis en la polimerización por apertura de anillo.
- fig. 1.2.2.1 Mecanismo metal carbeno anterior.
- fig. 1.2.2.2 Mecanismo metal carbeno actual.
- fig. 1.2.2.3 Mecanismo de propagación en reacciones de intercambio de olefinas lineales.
- fig. 1.2.2.4 Mecanismo de propagación en la reacción de PMMA de cicloolefinas.
- fig. 1.2.3.1 Reacción de metátesis cruzada entre olefinas.
- fig. 1.2.3.2 Reacción de intercambio productiva.
- fig. 1.2.3.3 Reacción de intercambio degenerativa.
- fig. 1.2.4.1 Reacción de PMMA del ciclopenteno.
- fig. 1.2.4.2 Reacción de PMMA del norborneno.
- fig. 1.2.5.1 Reacción de metátesis intramolecular.
- fig. 1.2.5.2 Formación de oligómeros cíclicos.
- fig. 1.2.5.3 Reacción de co-metátesis de los ciclioligómeros obtenidos a partir de una degradación intramolecular para obtener oligómeros más pequeños.
- fig. 1.2.5.4 Reacción de metátesis intermolecular.
- fig. 1.2.5.5 Espectro de IR, Análisis de la estructura de HN después de su reacción con el sistema catalítico <sup>2</sup>.
- fig. 1.3.1.1 Productos teóricos de la degradación vía metátesis intramolecular de cis-polibutadieno.
- fig. 1.3.1.2 Sistema de ecuaciones del estudio teórico de la degradación del cis-polibutadieno.
- fig. 1.3.1.3 Equilibrio entre todos los oligómeros cíclicos.
- fig. 2.1.1.1 Modelo de la predicción teórica de productos de la degradación de HN.
- fig. 2.5.2.1 Curva de Calibración del GPC.
- fig. 3.1.1.1 Estructura del 1, 4 cis-poliisopreno
- fig. 3.1.1.2 Espectros de IR correspondientes al HN de Oaxaca y de Tabasco vírgenes.
- fig. 3.1.1.3 Espectro de RMN <sup>1</sup>H de HN Oaxaca.
- fig. 3.1.1.4 Espectro de RMN <sup>13</sup>C de HN Oaxaca.

- fig. 3.2.1.1 Modelo de distribución de oligómeros cíclicos.
- fig. 3.2.1.2 Equilibrio entre ciclos.
- fig. 3.2.1.3 Equilibrio entre las moléculas de isopreno: *cis,cis*-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, *trans,trans,trans,trans*-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y *cis,cis,cis,cis*-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>
- fig. 3.2.1.4 Sistema de ecuaciones de los equilibrios entre las moléculas de isopreno: *cis,cis*-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, *trans,trans,trans,trans*-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> y *cis,cis,cis,cis*-C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>.
- fig. 3.2.1.5 Formación predominante al oligómero cíclico *trans,trans,trans,trans*-C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.
- fig. 3.3.1.1 Espectro de IR, Degradación Intramolecular de HN.
- fig. 3.3.1.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H, Degradación Intramolecular de HN.
- fig. 3.3.1.3 Espectro de masas, Degradación Intramolecular de HN.
- fig. 3.3.2.1 Espectro de IR, Degradación de HN vía el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/*trans*-5-deceno.
- fig. 3.3.2.2 Espectro de RMN del <sup>1</sup>H, Degradación de HN vía el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/*trans*-5-deceno.
- fig. 3.3.2.3 Espectro de RMN del <sup>1</sup>H, Degradación de HN con el sistema catalítico cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoína/1-octeno.
- fig. 3.3.2.4 Modelo de la degradación de HN vía metátesis intermolecular.
- fig. 3.3.3.1 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>.
- fig. 3.3.3.2 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>.
- fig. 3.3.3.3 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con solo el cocatalizador benzoína.
- fig. 3.3.3.4 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con solo el cocatalizador benzoína.
- fig. 3.3.3.5 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína en atmósfera de N<sub>2</sub>.
- fig. 3.3.3.6 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína en atmósfera de N<sub>2</sub>
- fig. 3.3.3.7 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína (exceso) con adición de N<sub>2</sub>.
- fig. 3.3.3.8 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína con adición de O<sub>2</sub>.
- fig. 3.3.3.9 Espectro de IR, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína/1-octeno.
- fig. 3.3.3.10 Espectro de RMN <sup>1</sup>H, Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>/benzoína/1-octeno.

fig. 3.3.3.11 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$  (exceso)/benzoína/1-octeno.

fig. 3.3.3.12 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Oaxaca con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ /benzoína/alcohol alílico.

fig. 3.3.3.13 Espectro de IR, Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ /benzoína/trans-5-deceno.

fig. 3.3.3.14 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$ /benzoína/trans-5-deceno.

fig. 3.3.3.15 Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Degradación de HN de Tabasco con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3$  (exceso)/benzoína.

fig. 3.3.3.16 Migración del doble enlace, dentro de la acción degradativa.

fig. 3.3.3.17 Mecanismo de reacción propuesto.

## Indice Tablas:

Tabla 1.2.5.1 Resultados experimentales correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intramolecular. El Sistema catalítico No.1 y No. 2 <sup>26</sup>, No. 3 <sup>17</sup>, No. 4 <sup>18</sup> y No. 5 <sup>1</sup>.

Tabla 1.2.5.2 Resultados experimentales correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intermolecular. El Sistema catalítico No. 1 <sup>5</sup> y el No. 2,3,4 y 5 <sup>1</sup>.

Tabla 1.3.1.1 Cálculos de  $\Delta G$  en la producción de los oligómeros cíclicos al equilibrio.

Tabla 3.1.1.1 Principales bandas de absorción en la región de IR para el HN virgen

Tabla 3.1.1.2 Asignación de señales del espectro de RMN <sup>1</sup>H de HN Oaxaca.

Tabla 3.1.1.3 Resultados de los espectros de GPC correspondientes a HN Oaxaca y Tabasco.

Tabla 3.2.1.1 Datos termodinámicos determinados a partir del modelo de distribución de los oligómeros cíclicos.

Tabla 3.2.1.2 Reacciones de equilibrio entre ciclos.

Tabla 3.3.1.1 Resultado de la degradación vía metátesis intramolecular. Empleando el sistema catalítico basado en cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina.

Tabla 3.3.1.2 Datos de saturación teórica y experimental de la degradación intramolecular.

Tabla 3.3.2.1 Reporte de las condiciones de reacción y pesos moleculares de los oligómeros obtenidos. Usando los sistemas catalíticos basados en cloruro de rutenio con trifenilfosfina/sililacetileno/trans-5-deceno para No. exp.1 y cloruro de rutenio con trifenilfosfina/benzoina/1-octeno para No. exp.2.

Tabla 3.3.3.1 Resultados de la degradación de HN vía el nuevo sistema catalítico. Tipos de sistemas catalíticos empleados por cada experimento: F = Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>, B = Benzoina, F/B = Fe(ac.ac.)<sub>3</sub> /benzoina, F/B/OH = Fe(ac.ac.)<sub>3</sub> /benzoina/alcohol alílico y F/B/OLE = Fe(ac.ac.)<sub>3</sub> /benzoina/1-octeno.

Tabla 3.3.3.2 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN empleando solo el catalizador Fe(ac.ac.)<sub>3</sub>.

Tabla 3.3.3.3 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN empleando solo el cocatalizador benzoina.

Tabla 3.3.3.4 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoina}$  y adición de  $\text{O}_2$ .

Tabla 3.3.3.5 Comparación de la saturación teórica y experimental de la degradación de HN con el sistema catalítico  $\text{Fe}(\text{ac. ac.})_3/\text{benzoina}/\text{alcohol alílico}$ .

*Indice Abreviaturas.*

<i>Siglas.</i>	<i>Significado.</i>
CBHe	Ciclobutadienohexamero
CBPe	Ciclobutadienopentamero
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo Deuterado
CDT	Ciclododecatrieno
CHTe	Ciclohexatrieno
CID	Cicloisoprenodimerico
CIHe	Cicloisoprenohecamerico
CIPe	Cicloisoprenopentamerico
CIT	Cicloisoprenotrimerico
CITe	Cicloisoprenotetramerico
COD	Ciclooctadieno
Cis-PB	Cis-Polibutadieno
$\Delta G$	Diferencia Energía Libre de Gibbs
G	Energía Libre de Gibbs
GPC	Cromatografía Permeable en Gel
$\Delta H$	Diferencia Energía de Activación
H	Entalpía
HN	Hule Natural
IR	Infrarrojo
m	Número de carbonos
M	Metal
MB	Metilbuteno
2-MB	2-Metilbuteno
Mn	Peso Molecular Número
Mo	Monómero
Mw	Peso Molecular Peso
MWD	Distribución del Peso Molecular
Ph	Fosfina.
PMMA	Polimerización Vía Metátesis por Apertura de Anillo.
Q	Olefina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Entropía

### *Indice Fórmulas Químicas.*

<i>Nombre</i>	<i>Fórmula Química</i>
<i>Acetilacetotano de Fierro III</i>	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{Fe}$
<i>Alcohol Alílico (2-propen-1-ol)</i>	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
<i>Benzoína (2-hidroxi-2-fenilacetofenona)</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$
<i>Clorobenceno</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
<i>Cloroformo</i>	$\text{CHCl}_3$
<i>Cloruro de Rutenio Hidratado</i>	$\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$
<i>Etanol</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
<i>Metanol</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
<i>1-Octeno</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$
<i>Tolueno</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
<i>Trans-5-Deceno</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>Trifenilfosfina</i>	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$