



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE PRODUCTOS BIEN DEFINIDOS, VIA
DEPOLIMERIZACION POR METATEISIS, DE HULE NATURAL Y
cis-1,4-POLIBUTADIENO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A :

SELENA GUTIERREZ FLORES



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Selena Gutiérrez Flores

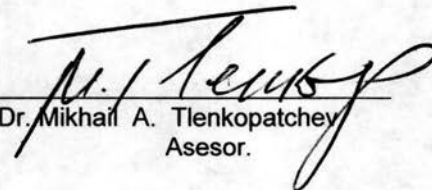
FECHA: 08 - Enero - 04

FIRMA: 

Jurado Asignado:

- Presidente: Prof. José María García Saiz.
Vocal: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Secretario: Prof. Mikhail A. Tlenkopatchev.
1er. Suplente: Prof. Jaime Medina Oropeza.
2o. Suplente: Prof. Estela Minerva Téllez Ortiz.

Laboratorio de Procesamiento de Polímeros
Instituto de Investigaciones de Materiales.
UNAM.


Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev
Asesor.


Selena Gutiérrez Flores.
Sustentante.

Y sin aludir a algún otro modo de producción, o a la conciencia.... es evidente que así como fue para Roberto Owen el socialismo utópico, o como fue para los Aztecas de mítico el retorno de la serpiente así; así concebimos al desarrollo sustentable.

S.G.F.

Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en el XXXVIII Congreso Nacional de Química y el XXII Congreso Nacional de Educación Química, Celebrado en Ixtapa- Zihuatanejo, Guerrero, del 21-25 de Septiembre del 2003.

Mi agradecimiento para:

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

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

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

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

A mis padres:
Alfonso y María Elena.

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

A Víctor Manuel O.

A Ing. Bernardo Heckel D.

A mis amigos:
Gabriela I. Hernández Pérez, Olivia Zamora Martínez,
Claudia Guerrero Ortega, René O. Vargas Aguilar, Eric S.
Cruz Guerrero, Pedro Huertas Cortés, Víctor Alcántara
Concepción, Jaquelina Camacho Casares, Óscar García
González, Erica E. Núñez Jordán, Ariadna L. Pico Rojas,
Marco A. Almaraz Girón, Sergio Martínez Vargas, Joel Vargas
Ortega, Jorge A. Cruz Morales.....

CONTENIDO

Resumen.
Abreviaturas.
Índice de figura.
Índice de tablas.

	Pág.
1 - INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	14
OBJETIVOS.....	16
2 - ANTECEDENTES	17
2.1.- HULE NATURAL Y POLIBUTADIENO – GENERALIDADES.....	17
2.1.1.- EXISTENCIA EN LA NATURALEZA DEL HULE.....	17
Hule natural (poliisopreno).....	17
Figura 2.1.1-1.- Producción de Hule Natural.....	18
2.1.2.- OBTENCIÓN DE LOS HULES.....	19
Hule natural.....	19
Polibutadieno.....	20
2.1.3.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS HULES.....	21
Hule natural.....	21
Polibutadieno.....	21
2.1.4.- USOS.....	23
Hule natural.....	23
Polibutadieno.....	23
2.2.- REACCIONES DE METÁTESIS Y MECANISMO DE REACCIÓN.....	24
2.2.1.- REACCIONES DE METÁTESIS.....	24
2.2.2.- MECANISMO METAL – CARBENO.....	27
2.2.3.- REACCIÓN DE METÁTESIS CRUZADA.....	29
2.2.4.- POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO DE CICLOOLEFINAS.....	31
2.2.5.- DEGRADACIÓN DE HULES POR METÁTESIS.....	33
Degradación por metátesis vía intramolecular.....	33

Degradación por metátesis vía intermolecular.....	36
2.3.- CATALIZADORES A BASE DE RUTENIO.....	39
2.4.- PESO MOLECULAR.....	51
3 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1.- REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN.....	57
3.1.1 – DISOLVENTES.....	57
3.1.2 – REACTIVOS.....	57
3.1.3 - INSTRUMENTACIÓN.....	57
3.1.4 – EQUIPO EMPLEADO.....	58
3.2 – DEGRADACIÓN INTERMOLECULAR DEL HULE NATURAL Y DEL POLIBUTADIENO.....	59
3.3. – OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.....	60
3.4. – CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.....	61
4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4.1.- CARACTERIZACIÓN DEL HULE NATURAL VIRGEN (HN) Y DEL CIS- POLIBUTADIENO (CIS- 1,4-PB) INDUSTRIAL.....	63
4.2.- DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS VÍA INTERMOLECULAR DEL CIS-1,4-POLIBUTADIENO.....	67
4.3.- DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS VÍA INTERMOLECULAR DEL HN.....	82
5 - CONCLUSIONES.....	92
6 - BIBLIOGRAFÍA.....	93
7 - APÉNDICE.....	95

RESUMEN

En el presente trabajo, se realizó el estudio experimental de la reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular, del hule natural (proveniente de las plantaciones de Tabasco) y del cis-1,4-polibutadieno (industrial), con el propósito de obtener productos bien definidos en cuanto a su estructura y peso molecular.

Para efectuar estas reacciones se emplearon diversas olefinas lineales simétricas y asimétricas como: 1-octeno, t-4-octeno, cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, cis-1,4-dicloro-2-buteno y 2-buteno-1,4-diol; las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena, controlando el peso molecular. Dichas olefinas se emplearon en distintas relaciones con el polímero: polímero/olefina = 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 y 10:1.

El catalizador empleado es un alquilideno de rutenio, el cual forma parte de los llamados catalizadores de la nueva generación, sintetizado por Robert H. Grubbs. Estos catalizadores se caracterizan por poseer una alta reactividad y una amplia tolerancia a los distintos grupos funcionales.

Los oligómeros obtenidos de las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular, se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (NMR ^1H), por cromatografía de permeación en gel (GPC) y por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-SM); con el objeto de determinar las estructuras y pesos moleculares de los productos obtenidos, para así poderlos comparar con las estructuras y valores teóricos.

ABREVIATURAS

ADMET	Polimerización metatésica de dienos cíclicos.
ATC	Agente de transferencia de cadena.
c	cis.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
cis-1,4-PB	cis-1,4-polibutadieno.
cis-PB	cis-1,4-polibutadieno.
CM	Metátesis cruzada.
Cp	Ciclopentil.
c-PB	cis-1,4-polibutadieno.
Cy	Ciclohexil.
GPC	Cromatografía de permeación en gel.
HN	Hule natural.
HPLC	Cromatografía en fase líquida de alto rendimiento.
Mn	Peso molecular promedio en número.
Mon	Monómero.
Mon/ATC	Relación monómero / agente de transferencia de cadena.
Mw	Peso molecular promedio en peso.
NMR	Resonancia magnética nuclear.
NMR ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
NMR ¹ H	Resonancia magnética nuclear protónica.
OL	Olefina.
PB	cis-1,4-polibutadieno.
PCy ₃	triciclohexil fosfina.
PDI	Índice de polidispersidad.
pH	Potencial de hidrógeno.
Ph	Fenil.
ppm	Partes por millón.
Pr ⁱ	Isopropil.
Q	Olefina.
Q/M	Relación olefina / monómero.
RCM	Ciclado de olefinas lineales.
ROM	Metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.
ROMP	Polimerización metatésica por apertura de anillo.
t	trans.
Tg	Temperatura de transición vítrea.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.3-1.- Estructura del cis 1,4-poliisopreno.	21
Figura 2.1.3-2.- Estructura del 1,4-cis-polibutadieno.	21
Figura 2.2.1-1.- Primeras reacciones de metátesis olefínica en realizarse.....	24
Figura 2.2.2-1.- Antiguo mecanismo metal-carbeno.	27
Figura 2.2.2-2.- Actual mecanismo metal-carbeno.	27
Figura 2.2.2-3.- Mecanismo de reacción de la metátesis cruzada.....	28
Figura 2.2.2-4.- Mecanismo de la reacción de polimerización por metátesis.	28
Figura 2.2.3-1.- Reacción productiva.....	29
Figura 2.2.3-2.- Reacción degenerativa.....	29
Figura 2.2.3-3.- Reacción para la producción de estireno.	30
Figura 2.2.4-1.- Obtención del polipentenámero por ROMP.....	31
Figura 2.2.4-2.- Obtención del polinorbornileno por ROMP.....	31
Figura 2.2.5-1.- Reacción de degradación por metátesis vía intramolecular.	33
Figura 2.2.5-2.- Degradación del HN por metátesis vía intramolecular.	35
Figura 2.2.5-3.- Reacción de degradación por metátesis intermolecular.	36
Figura 2.3.1-1.- Primeros catalizadores de metátesis de un sólo componente.	41
Figura 2.3.1-2.- Síntesis de catalizadores a base de rutenio.....	45
Figura 2.3.1-3.- Síntesis alternativa de catalizadores de rutenio.....	46
Figura 2.3.1-4.- Mecanismo propuesto para los catalizadores $(PCy_3)_2Cl_2Ru =$ CHPh.....	47
Figura 2.3.1-5.- Catalizador diseñad con base en el complejo 11.	49
Figura 2.3.1-6.- Catalizadores de rutenio que contienen ligantes carbeno N- heterocíclicos.....	50
Figura 3.4.1.- Curva de calibración utilizada para el análisis para cromatografía de permeación en gel.	62
Figura 4.1.1.- Espectro de NMR 1H del HN de Tabasco.....	63
Figura 4.1.2.- Espectro de RMN ^{13}C del HN de Tabasco.	64
Figura 4.1.3.- Espectro de NMR 1H del cis-1,4-PB.	64

Figura 4.1.4.- Espectro de NMR ^{13}C del cis-1,4-PB.....	65
Figura 4.1.5.- Estructura del catalizador: cloruro de triciclohexil fosfina [1,3-bis (2,4,6-trimetil fenil) – 4,5- dihidroimidazol-2-ilideno] [bencilideno] rutenio (IV).	66
Figura 4.2.1.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-PB.....	67
Figura 4.2.2.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-PB con 1-octeno.	68
Figura 4.2.3.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del cis-PB con 1-octeno.	71
Figura 4.2.4.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del c-1,4-PB con t-4-octeno ($[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 4000$).	73
Figura 4.2.5.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del c-1,4-PB con t-4-octeno ($[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 1000$).	75
Figura 4.2.6.- Espectro de masas del $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH} = [\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$. Producto de la reacción del c-1,4-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.	78
Figura 4.2.7.- Espectro de ^1H de NMR de los productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (Monómero/ ATC = 2:1).	78
Figura 4.2.8.- Espectro de ^1H de NMR de los productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).....	81
Figura 4.2.9.- Curva de GPC para los productos de reacción del cis-1,4-PB con c-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones PB/olefina = 4:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$. $M_w = 496$, $\text{PDI} = 1.8$	81
Figura 4.3.1.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del HN.	82
Figura 4.3.2.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del HN con 1-octeno.....	83
Figura 4.3.3.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del HN con trans-4-octeno ($\text{HN}/\text{OL} = 1:1$). ...	86

Figura 4.3.4.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del HN con trans-4-octeno (HN/OL = 4:1)...	87
Figura 4.3.5.- Espectro de ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).....	90
Figura 4.3.6.- Curva de GPC obtenido de los productos de reacción del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina = 8:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$. $M_w = 860$, PDI = 1.9.....	90
Figura 4.3.7.- Mecanismo de la reacción de depolimerización metátesis vía intermolecular.	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.2.5-1.- Sistemas catalíticos no.1[21], no.2[4] y no.3[8]	35
Tabla 2.2.5-2.- Resultados correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intermolecular. El sistema catalítico No.1,2,3,4 [4] y No.5 y 6 [8].....	38
Tabla 4.1.1.-Pesos moleculares de los hules obtenidos de los espectros de GPC.	65
Tabla 4.2.1.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con 1-octeno (relación PB/OL = 1:1).	70
Tabla 4.2.2.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con t-4-octeno (relación PB/OL = 1:1).	72
Tabla 4.2.3.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con trans-4-octeno (relación PB/OL = 1:1).....	74
Tabla 4.2.4.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (relación PB/OL = 2:1).	76
Tabla 4.2.5.- Productos de las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular, del cis-1,4-polibutadieno con diversas olefinas simétricas y funcionalizadas.....	80
Tabla 4.3.1.-Porcentaje de productos de depolimerización del HN con 1-octeno (relación HN/OL = 1:1).....	84
Tabla 4.3.2.- Porcentaje de productos de depolimerización HN con trans-4-octeno (relación HN/OL = 1:1).....	85
Tabla 4.3.3.- Porcentaje de productos de depolimerización del HN con trans-4-octeno (relación HN/OL = 4:1).....	86
Tabla 4.3.4.- Reacciones de hule natural con α -olefinas, olefinas simétricas y funcionalizadas.....	89



- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo está enfocado a la investigación de la degradación o depolimerización por metátesis vía intermolecular, del hule natural y del polibutadieno. El hecho de seleccionar la reacción de metátesis intermolecular, se debe a que permite mantener los dobles enlaces, controlar la estructura y el peso molecular; de los oligómeros producidos.

Esta investigación desde el punto de vista ambiental, posee un particular interés, debido a que en la actualidad existen muchos materiales elaborados a partir de hule natural y polibutadieno; y sólo una pequeña parte de ellos son reutilizados después de su explotación. El dar un adecuado tratamiento a los desechos es imprescindible para poder lograr la conservación de los recursos naturales.

Entre los productos que se fabrican con estos elastómeros se encuentran: juguetes, guantes, apartados deportivos, zapatos, cables, llantas, etc.

Hablando específicamente de las llantas, no hemos encontrado qué hacer con los 25 millones que se desechan anualmente en el país (de los cuales, el 23% procede del Distrito Federal y el área metropolitana). Está situación es preocupante, ya que en el transcurso de una década tendremos al menos 250 millones de llantas, y cada una representará un grave problema, sin considerar los 200 millones, que se han acumulado en los pasados 10 años.

Para tratar de resolver el problema de las llantas de desecho, se han implementado algunas propuestas, como la incineración con producción de energía y la trituración a bajas temperaturas para recuperar el hule y el acero (proceso criogénico); sin embargo, estas medidas no han tenido el éxito deseado y falta mucho por desarrollar en este ámbito.

Hasta hoy existen pocos trabajos de investigación relacionados con la degradación por metátesis del hule natural (a diferencia del poliisopreno y del polibutadieno) utilizando como catalizadores, complejos estables de tungsteno y molibdeno, para obtener oligómeros cíclicos y lineales.

Esto se debe a que el hule natural presenta mayor dificultad para su degradación por metátesis, por que puede presentar en su estructura grupos funcionales como aldehídos, epóxidos, amidas, etc., los cuales pueden desactivar el catalizador.

Considerando lo anterior, es interesante ver como ocurre la degradación del hule natural y del polibutadieno, empleando catalizadores de Grubbs de la segunda generación, por que estos complejos de metal-carbeno son muy estables, reactivos y muestran una amplia tolerancia a los diversos grupos funcionales.

Con base en lo anterior se establecieron los siguientes objetivos:

OBJETIVOS.

- Realizar la depolimerización por metátesis vía intermolecular del hule natural y del cis-polibutadieno en presencia de olefinas lineales simétricas y asimétricas (agentes de transferencia de cadena), para obtener oligómeros con peso molecular controlado y estructura definida.
- Estudiar el efecto de los agentes de transferencia de cadena en las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular.
- Comprobar la eficiencia de catalizadores tipo Grubbs de segunda generación, en reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular, de polímeros insaturados -hule natural y polibutadieno-.



- ANTECEDENTES

2.1.- HULE NATURAL Y POLIBUTADIENO – GENERALIDADES.

2.1.1.- EXISTENCIA EN LA NATURALEZA DEL HULE.

Hule natural (poliisopreno).

El hule natural se conoce también como caucho, nombre que deriva de la palabra maya “caoutchouc” o “árbol lloroso”. Los mayas empleaban el hule natural para hacer esferas macizas que utilizaron en el juego de pelota[1].

El hule natural se extrae de árboles que son originarios de climas tropicales y aunque existen cientos de especies, la más importante es la *Hevea brasiliensis*, perteneciente a la familia de las Euphorbiaceae.

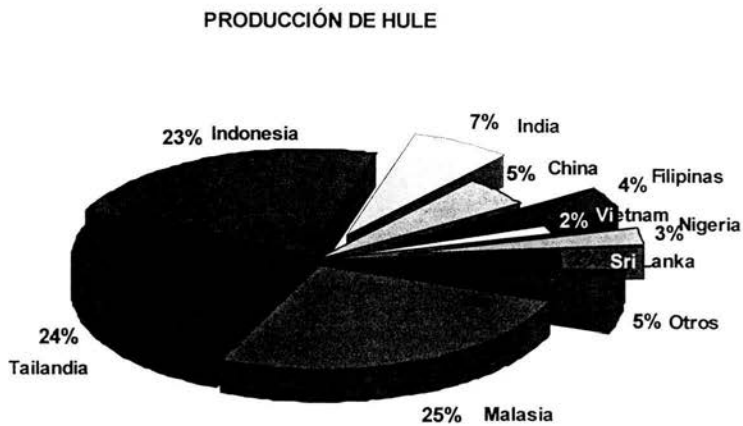
El hule natural se extrae del caucho de Pará (*Hevea brasiliensis*) en forma de látex y del guayule (*Parthenium argentatum*), como goma.

El látex es una suspensión acuosa de tipo lechoso que circula por todo el sistema vascular de la planta y contiene 35% de hule, 5% de sólidos (entre los que se encuentran las proteínas que envuelven a las partículas de hule, lípidos, azúcares y sales inorgánicas) y 60 % de agua.

La goma se extrae exclusivamente del guayule, originario de México[2]. La goma son pequeñas esferitas, interpuestas bajo la corteza de la planta, compuestas por 70% de hule, 20% de resina y 10% de otros compuestos como la celulosa y la lignina.

El hule obtenido del guayule (goma) presenta una desventaja con respecto al hule obtenido de la *Hevea brasiliensis* (látex), por que contiene una resina que hay que remover y el método es caro. Por tal motivo, el hule obtenido de la goma no tiene, actualmente, mucha importancia comercial.

Los árboles de hule natural fueron encontrados originalmente en Sudamérica, particularmente en el valle del Amazonas. Actualmente, se produce hule natural en plantaciones de Malasia (26%), Tailandia (25%), Indonesia (23%) y otros países del sudeste asiático como: India (6.5%), China (4.8%), Filipinas (3.5%), Vietnam (1.5%) y Camboya (< 1%); así también en el este de África en: Nigeria (2.8%), Sri Lanka (2.3%), Costa Ivory (1.5%), Liberia (<1%) y Camerún (<1%); y en América en: Brasil, Guatemala y México. Estos datos se muestran en la gráfica de la figura 2.1.1-1.



Otros: México, Brasil, Guatemala, Camerún, Liberia.

Figura 2.1.1-1.- Producción de Hule Natural.

La producción anual de hule natural a nivel mundial supera los 6,000,000 de toneladas [3].

2.1.2.- OBTENCIÓN DE LOS HULES.

Hule natural.

El proceso empieza con el "sangrado" del caucho de los árboles haciendo cortes cuidadosos en forma de espiral al rededor del tronco, y la recolección del hule en pequeñas cubetas.

El caucho obtenido tiene un pH entre 6.5 y 7.0 y desde el momento en que entra en contacto con el aire este disminuye (por la acción de las bacterias presentes), lo que causa su desestabilización. Por esta razón se le agrega una solución al 0.2% de amoniaco para evitar una coagulación antes de llevarlo al centro de procesamiento.

Una vez en el centro, el caucho es diluido con una solución de amoniaco a una concentración del 15%, y se hace pasar a través de una malla para posteriormente centrifugarlo y obtener el 62% de hule y el 38% de agua.

Al hule concentrado contenido en un tanque, se le adiciona del 1 al 5 % en peso de ácido fórmico como agente coagulante (para provocar el aglutinamiento de las partículas del hule) y se deja reposar por varias horas, para después colocarlo en separadores y obtener un coagulo esponjoso.

El agua que contiene el coagulo esponjoso, es exprimida pasándolo a través de varios pares de rodillos para producir láminas delgadas. 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[4].

Polibutadieno.

El polibutadieno a diferencia del hule natural (poliisopreno), no se encuentra en la naturaleza, razón por la cual se produce por algún método de polimerización como: polimerización aniónica, polimerización por radicales libres y/o polimerización por catalizadores de Ziegler-Natta.

La polimerización del 1,3-butadieno, por cualquiera de los métodos mencionados con anterioridad, produce una mezcla de polímeros formada por el cis-1,4-polibutadieno, el trans-1,4-polibutadieno y el 1,2-polibutadieno; sin embargo, la proporción de cada uno de ellos puede ser modificada variando algunas condiciones de reacción. Por ejemplo, en el caso de la polimerización por radicales libres a menor temperatura de reacción, el trans-1,4-polibutadieno es favorecido (77% a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Si la temperatura aumenta, la cantidad de cis-1,4-PB también aumenta (43% a $233\text{ }^{\circ}\text{C}$). La cantidad de 1,2-polibutadieno se mantiene prácticamente constante, independientemente de la temperatura (20% aprox.) [1]. En el caso de una polimerización aniónica (usando metil litio como iniciador), el disolvente que se emplee puede influir sobre el tipo de productos que se obtienen. Si se adiciona tetrahidrofurano o hexano se produce básicamente trans-1,4-PB. Si se adiciona tolueno se produce cis-1,4-PB.

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

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

2.1.3.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS HULES.

Hule natural.

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

El hule natural esta compuesto en un 99.99% cis 1,4-poliisopreno lineal (figura 2.1.3-1)

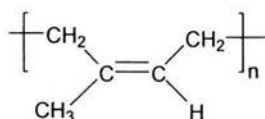


Figura 2.1.3-1.- Estructura del cis 1,4-poliisopreno.

El peso molecular promedio en número del hule natural varia en el intervalo de $1 \cdot 10^5$ a $1 \cdot 10^6$, con un índice de polidispersidad entre 2.8 y 3.4.

El HN virgen es soluble en disolventes orgánicos como benceno, tolueno, gasolina, aceites vegetales, aceites minerales, tetracloruro de carbono, etc.; y forma una solución muy viscosa. En este proceso se vencen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas[8].

El hule natural sin vulcanizar se vuelve viscoso y pegajoso cuando se calienta y duro y quebradizo cuando se enfría.

Polibutadieno.

El polibutadieno es un polímero dieno, es decir, un polímero hecho a partir de un monómero que contiene dos enlaces dobles carbono-carbono, específicamente el 1,3-butadieno (figura 2.1.3-2) [5].

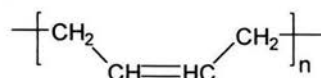


Figura 2.1.3-2.- Estructura del 1,4-cis-polibutadieno.

El cis-1,4-polibutadieno (figura 2.1.3-2) es estable a los cambios de temperatura y a la oxidación; tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de -100°C [2] y es soluble en disolventes orgánicos como tolueno, dicloroetano, benceno, etc.

El polibutadieno y el hule natural (poliisopreno) son elastómeros, es decir, que pueden ser estirados hasta muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin sufrir una deformación permanente.

Para evitar que los elastómeros recuperen su forma original se pueden entrecruzar mediante el proceso de vulcanización, el cual consiste en la formación de enlaces covalentes entre los dobles enlaces de las diferentes cadenas poliméricas, por la adición de un agente entrecruzante como lo es el azufre (S_8); uniendo así todas las cadenas en una única molécula reticulada (este proceso fue descubierto por Charles Goodyear en 1839 y ha permanecido prácticamente sin alteraciones). Cuando las cadenas poliméricas se encuentran unidas de esta forma, resulta aún más difícil estirarlas.

Gracias al proceso de vulcanización, el hule, incrementa su resistencia al esfuerzo y a la elasticidad; además tiene mayor resistencia a los cambios de temperatura, es impermeable a los gases y resiste la abrasión, la acción química y la electricidad.

Los hules reticulados son difíciles de reciclar por que son insolubles. Al agregarles un disolvente, se hinchan debido a que los enlaces químicos cruzados inhiben la solubilidad como una consecuencia de haber aumentado la resistencia.

2.1.4.- USOS

Hule natural.

Por sus propiedades físicas y químicas el hule natural es un material muy versátil y posee dos particulares virtudes, la primera de ellas es que posee una gran resistencia aun sin vulcanizar, y la segunda es que es un excelente adhesivo en instancias en las que el material a pegar esta mojado con agua.

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

Polibutadieno.

El polibutadieno, debido a su temperatura de transición vítrea, presenta mayor resistencia a las bajas temperaturas que otros elastómeros que pueden llegar a ser quebradizos. Por esta razón, a partir de polibutadieno se elabora un copolímero que contiene estireno, llamado caucho SBS o poli(estireno-butadieno-estireno) que se emplea en la elaboración de llantas[5]. El polibutadieno también se emplea en la fabricación de correas, mangueras, juntas y piezas de automóviles.

2.2.- REACCIONES DE METÁTESIS Y MECANISMO DE REACCIÓN.

2.2.1.- REACCIONES DE METÁTESIS.

La palabra metátesis deriva del griego meta (cambio) y titheimi (lugar). En Química, esto se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. La reacción de metátesis olefínica describe el (aparente) intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces.

Las reacciones de metátesis olefínica son generalmente reversibles[9].

Metátesis olefínica.

La expresión metátesis olefínica fue usada por primera vez, en 1967, por Calderón (Investigador de la Goodyear Tire & Rubber, Akron, Ohio)[9].

La reacción de intercambio de olefinas (a) fue descubierta en los años '20 y la reacción de polimerización (b) en los años '70 (figura 2.2.1-1, a y b).

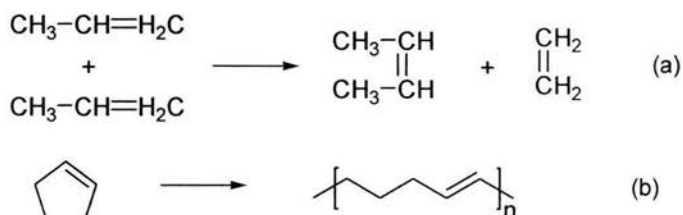


Figura 2.2.1-1.- Primeras reacciones de metátesis olefínica en realizarse.

En un principio, la conexión entre estos dos tipos de reacción no fue tan evidente debido a que se realizaban con distintos catalizadores y condiciones.

La reacción de intercambio de olefinas o desproporciónación de olefinas acíclicas, se lleva a cabo con catalizadores de óxidos soportados; como $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ a elevadas temperaturas (160 °C).

La polimerización por apertura de anillo de cicloalquenos se lleva a cabo con catalizadores de Ziegler-Natta como $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$; a temperatura ambiente.

El sistema catalítico $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ (1/4/1) permitió a Calderón y colaboradores realizar las dos reacciones a la misma temperatura (ambiente), la polimerización del cicloocteno y del 1,5-ciclooctadieno y la desproporción del 2-penteno.

Actualmente se sabe que en ambos casos se trata de la misma reacción, la metátesis olefínica [10].

Además de las dos reacciones mencionadas con anterioridad, existen otras reacciones que también pueden ocurrir vía metátesis olefínica. A continuación se enumeran las diversas reacciones metatésicas y se ejemplifican en la figura 2.2.1-2.

1. Intercambio de olefinas lineales (cross metathesis CM).
2. Ciclización de olefinas lineales (ring-closing metathesis RCM).
3. Metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas (ring opening metathesis ROM)
4. Polimerización metatésica por apertura de anillo de olefinas (ring opening metathesis polymerization ROMP).
5. Polimerización metatésica de dienos acíclicos (acyclic diene metathesis polymerization ADMET).
6. Degradación de polímeros insaturados.

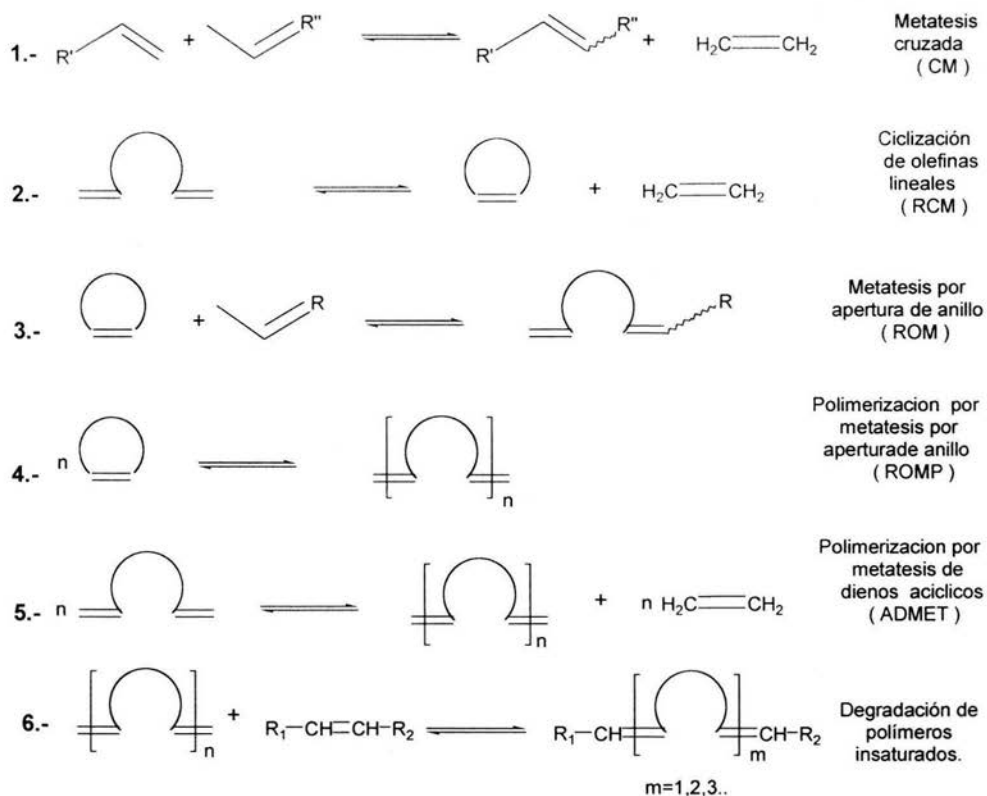


Figura 2.2.1-2.- Reacciones de metátesis olefínica.

La reacción de intercambio de olefinas también se conoce con los nombres de desproporciónación de olefinas acíclicas y/o metátesis cruzada, sin embargo aquí se utilizará preferentemente el nombre: metátesis cruzada, para referirse a ella.

De la misma forma, para referirse a la reacción de polimerización metatésica por apertura de anillo se pueden emplear las siglas PMAA, pero aquí se emplearán ROMP.

2.2.2.- MECANISMO METAL – CARBENO.

En un principio se pensaba en los metales de transición como sistemas catalíticos adecuados para proporcionar un sitio, en el cuál, un par de moléculas olefinicas pudieran intercambiar unidades alquilideno, es decir; que los dobles enlaces de las moléculas olefinicas, al acercarse a los orbitales π del metal, se pudieran traslapar (Roland Pettit, profesor de la Universidad de Texas, Austin).

Este mecanismo se muestra en la Figura 2.2.2-1 y ha sido abandonado en favor del mecanismo metal – carbeneo, en el cual un complejo de metal – carbeneo se encarga de la propagación de especies, Fig. 2.2.2-2.

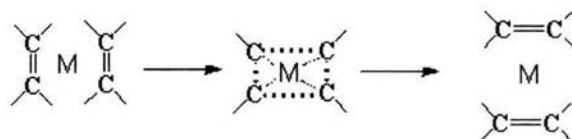


Figura 2.2.2-1.- Antiguo mecanismo metal-carbeneo.

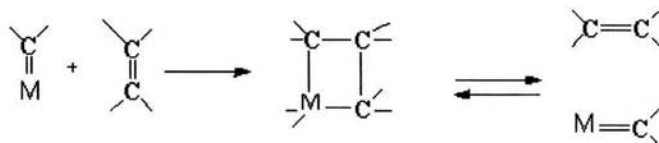


Figura 2.2.2-2.- Actual mecanismo metal-carbeneo.

La idea de que una especie metal – carbeneo puede estar involucrada en las reacciones de metátesis olefinicas, fue propuesta por Yves Chauvin y Jean-Louis Hérrison en 1971, basándose en los siguientes 3 artículos: 1.- Ernest Otto Fischer de la Universidad de Munich, Alemania (1964), ejemplificó el “nuevo” tipo de enlace meta-carbeneo al preparar por primera vez complejos estables metal – carbeneo; sintetizando el (metil metoxi carbeneo) pentacarbonil tungsteno $[(CO)_5W=C(CH_3)(OCH_3)]$, 2.- Giulio Natta, (Instituto de Investigación en química

Industrial, Milán, Italia, 1964) describió la ROMP del ciclopenteno con trietil aluminio y hexaclorotungsteno; y 3.- Robert L. Banks y Grant C. Bailey (Phillips Petroleum, Bartlesville, Okla. 1964), reportaron la metátesis cruzada (CM) del propileno para obtener etileno y butileno utilizando hexacarbonil molibdeno soportado en alúmina.

De acuerdo con la hipótesis establecida por Chauvin, aceptada actualmente, la reacción de polimerización (ROMP) del ciclopenteno y la metátesis cruzada (CM) del propileno son la misma reacción, por lo que ocurren a través del mismo intermediario, una especie metal-carbeno.

El metal-carbeno reacciona con la olefina para formar un intermediario metal-ciclobutano que se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo metal-carbeno el cual propagará la reacción (figura 2.2.2-2) [9].

De acuerdo al mecanismo metal – carbeno la propagación de especies para las reacciones de la metátesis cruzada (CM) y la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas, se muestra en las figuras 2.2.2-3 y 2.2.2-4 siguientes:

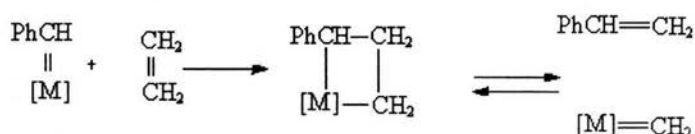


Figura 2.2.2-3.- Mecanismo de reacción de la metátesis cruzada.

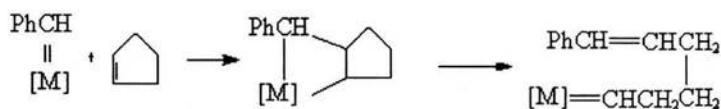


Figura 2.2.2-4.- Mecanismo de la reacción de polimerización por metátesis.

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

2.2.3.- REACCIÓN DE METÁTESIS CRUZADA.

Las reacciones de metátesis cruzada, pueden ser reacciones productivas, como la reacción triolefínica, empleada por la Phillips Petroleum (1966 a 1972), de la que a partir de propileno se obtiene 2-butileno y etileno (figura 2.2.3-1), y reacciones no productivas o degenerativas (figura 2.2.3-2)[9].



Figura 2.2.3-1.- Reacción productiva.

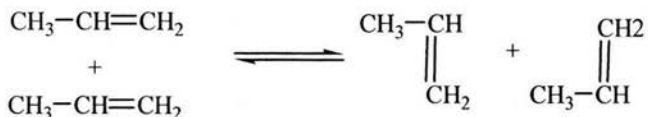


Figura 2.2.3-2.- Reacción degenerativa.

Debido a que las reacciones de metátesis son reversibles, la compañía Lyondell Petrochemical, utiliza la reacción inversa a la descrita por la figura 2.2.3-1, para obtener propileno, mediante un proceso conocido como OCT (tecnología de conversión de olefinas) [9].

Esta misma reacción será utilizada por otras compañías como: la BASF Fina Petrochemicals (en el 2003), la Mitsui Chemicals en Japón (en agosto del 2004) y la Shanghai Secco Petrochemicals (en el 2005) [12].

El valor principal de la reacción de metátesis cruzada, se encuentra en que permite realizar la síntesis de otro tipo de olefinas no accesibles o costosas. Por ejemplo, la producción de olefinas de cadena larga como C₁₀ – C₁₈ para la industria de los detergentes[9].

En Estados Unidos e Inglaterra, Shell Chemicals produce 1.2 millones de toneladas al año de alquenos grado detergente a partir de etileno, por un proceso llamado Shell Higher Olefins Process (SHOP)[12].

Por esta reacción también se sintetizan el 1-hexeno, el neo-hexeno (3,3-dimetil-1-buteno) y el estireno, este último obtenido a partir de etileno y estilbeno, (figura 2.2.3-3, Ph = fenilo) [11].



Figura 2.2.3-3.- Reacción para la producción de estireno.

2.2.4.- POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO DE CICLOOLEFINAS.

Las reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) fueron descubiertas al rededor de 1960 con la polimerización de monómeros como ciclopenteno, cicloocteno y norbornileno utilizando los sistemas catalíticos $WCl_6(MoCl_5) / Al(C_2H_5)_3$ y $TiCl_4 / LiAl(C_7H_{15})_4$, figuras 2.2.4-1 y 2.2.4-2[13].

Los productos generados a partir de ROMP generalmente constan de dos partes distintas: una fracción de alto peso molecular correspondiente al polímero formado (generalmente el peso molecular excede de 10^5) y una fracción de bajo peso molecular formada por una serie de oligómeros cíclicos[14].

Las reacciones de ROMP de cicloolefinas hacen posible la producción de muchos materiales poliméricos que no pueden ser preparados vía catalizadores Ziegler – Natta u otros métodos comunes de polimerización.

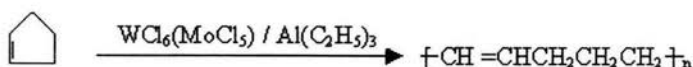


Figura 2.2.4-1.- Obtención del polipentenamero por ROMP.

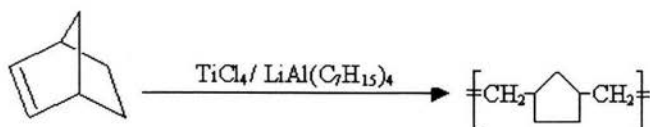


Figura 2.2.4-2.- Obtención del polinorbornileno por ROMP.

La ROMP del ciclopenteno tiene un bajo costo y lleva a la formación de polipentenamero cis o trans, dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción. El cis-polipentenamero presenta buenas características a bajas temperaturas y el traes-polipentenamero posee propiedades parecidas a las del hule natural [12].

La compañía CAF Chemitee de Francia polimeriza, mediante la ROMP, el norbornileno para obtener 90% del polímero trans, con una $t_g = 35\text{ }^\circ\text{C}$; utilizando catalizadores de rutenio (RuCl_3/HCl en butanol). El polímero obtenido se comercializa con el nombre de NORSOREX [1].

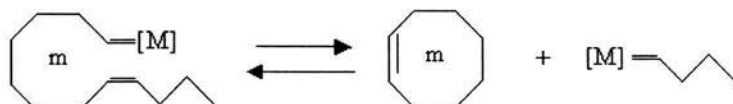
En 1980 la compañía Chemische Werke-Huls de Alemania, comercializó el polioctenamero, producto de la ROMP del cicloocteno, con el nombre de Vestenamero 8012. El número 8012 indica que el producto contiene 80% de trans y una viscosidad de $120\text{ cm}^3/\text{g}$. Aparte de los polialquenos ya mencionados (polinorbornileno y polioctenamero), el polidiciclopentadieno (PDCP), se comercializa con el nombre de Metton.

2.2.5.- DEGRADACIÓN DE HULES POR METÁTESIS.

Los polímeros insaturados pueden experimentar dos tipos de reacciones de degradación mediante la reacción de metátesis olefínica. Estas reacciones son la degradación por metátesis vía intramolecular y vía intermolecular.

Degradación por metátesis vía intramolecular.

Las reacciones de degradación intramolecular de polímeros insaturados (figura 2.2.5-1) alcanzan rápidamente el equilibrio a temperatura ambiente y concentraciones inferiores al 5% en peso. Estas reacciones se caracterizan por formar una serie de oligómeros cíclicos, cuya composición depende de la distribución de los dobles enlaces en la cadena polimérica. [15].



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

M = Mo, W, etc.

Figura 2.2.5-1.- Reacción de degradación por metátesis vía intramolecular.

Las reacciones de degradación intramolecular pueden ocurrir como reacciones secundarias, durante las reacciones de ROMP de cicloolefinas, obteniéndose oligómeros cíclicos con pesos moleculares que son múltiplos del peso molecular del monómero inicial. Estas reacciones proceden hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Cabe mencionar que la ROMP ocurre considerablemente más rápido que la degradación intramolecular [14].

El desarrollo de las reacciones de degradación por metátesis vía intramolecular, como reacciones secundarias en la ROMP; fue detectado por Scott (1969) durante la formación del poli(1-butileno) a partir del 1,5- ciclooctadieno [16]. Observó que cuando el polímero de alto peso molecular formado (poli 1-butileno), se separa de los oligómeros cíclicos (formados también durante la reacción), por extracción con hexano/2-propanol 50/50; y se pone nuevamente en contacto con el mismo catalizador de metátesis ($WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$), el polímero se degrada formando

los oligómeros cíclicos, $(C_8H_{14})_n$, $n= 2-4$, en la misma proporción que la vez anterior.

También encontró que si la concentración del polímero de alto peso molecular formado, esta por debajo de la concentración de equilibrio de los oligómeros cíclicos; el polímero de alto peso molecular es degradado completamente a oligómeros cíclicos.

La concentración de equilibrio es 0.65M (C_4H_6 unidades) a 30°C en clorobenceno. Si la concentración inicial del polímero es más alta que esta, solamente experimenta una degradación parcial y el peso molecular del polímero restante permanecerá notablemente alto [17].

Las reacciones secundarias de degradación (vía intramolecular) también se observaron durante la polimerización del ciclopenteno, confirmándose lo mencionado con anterioridad; a bajas concentraciones (3.3%) el polímero se convierte casi completamente en oligómeros y a altas concentraciones (15%) hay poca formación de oligómeros cíclicos, aún después de 22 horas [18].

La capacidad de un polímero insaturado, para someterse a una reacción de degradación por metátesis vía intramolecular ha sido demostrada con una variedad de catalizadores, primero por Scott [16] utilizando $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$, y después por otros investigadores empleando $WCl_6/EtAlCl_2$ [19], $WCl_4[OCH(CH_2Cl)_2]_2 / EtAlCl_2$ [20] y $Ph(MeO)C=W(CO)_4(PPh_3) / TiCl_4$ [21].

Estos catalizadores han sido utilizados en la degradación del cis-PB y de otros polialquenameros como el polioctanmero, obteniéndose oligómeros cíclicos con una amplia distribución de pesos moleculares [22].

La degradación del cis-1,4-polibutadieno, por metátesis vía intramolecular utilizando catalizadores que contienen tungsteno; conduce a la formación de tetrámeros y pentámeros cíclicos de butadieno, como productos principales. Sin embargo, los estudios cinéticos de la reacción, utilizando catalizadores estables de tungsteno, muestran que el trímero cíclico t,t-t-1,5,9-ciclododecatrieno (CDT), es termodinámicamente favorecido (99% mol)[14].

En otras investigaciones, se ha informado de una rápida disminución en el peso molecular del hule natural por la producción de oligómeros cíclicos (figura 2.2.5-2) como el *c,c*-1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (*cc*-C₁₀H₁₆), *t,t,t*-1,5,9-trimetil-1,5,9-ciclododecatrieno (*ttt*-C₁₅H₂₄) y el *c,c,c,c*-1,5,9,13-tetrametil-1,5,9,13-ciclohexadecatrieno (*cccc*-C₂₀H₃₂). Dentro de estos oligómeros, el trímero *trans* es el más favorecido cuando se alcanza el equilibrio (64% mol). La reacción de degradación por metátesis vía intramolecular, se realiza a temperatura ambiente (298.15 K) y con catalizadores que contienen tungsteno[24].

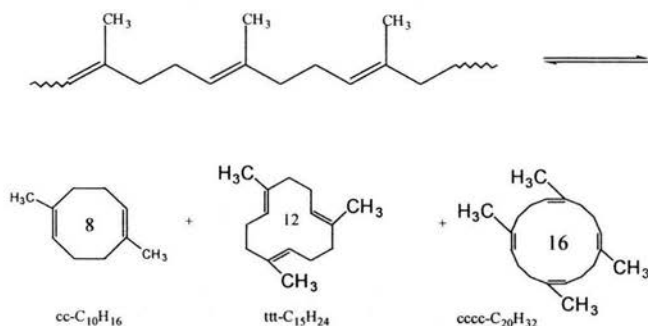


Figura 2.2.5-2.- Degradación del HN por metátesis vía intramolecular.

De acuerdo con los resultados experimentales, la degradación por metátesis del *cis*-PI, en contraste con el *cis*-PB, procede muy lenta y conduce a la formación de oligómeros cíclicos con configuración predominantemente *cis* al doble enlace debido al grupo metilo sustituyente.

También se ha realizado la degradación del hule natural ($M_n = 530200$, $M_n/M_w = 3.9$) por metátesis vía intramolecular, con otros sistemas catalíticos, los resultados se muestran en la tabla 2.2.5-1.

Tabla 2.2.5-1.- Sistemas catalíticos no.1[21], no.2[4] y no.3[8]

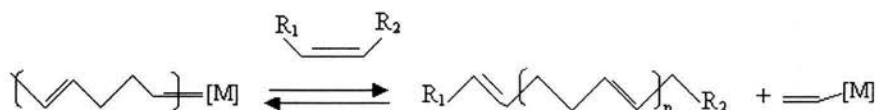
No.	Polímero	Sistema catalítico	Mn	Mw/Mn
1	<i>cis</i> - 1,4-poliisopreno	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /fenilacetileno	41214	13.0
2	<i>cis</i> - 1,4-poliisopreno	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /fenilacetileno	34,627	15.2
3	<i>cis</i> - 1,4-poliisopreno	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ /benzoína	68,788	4.7

Estos resultados nos hablan de una excelente disminución del peso molecular del hule natural, y los amplios rangos de polidispersidad (mayor que la polidispersidad del hule natural), se deben a la formación de oligómeros cíclicos de diferentes pesos moleculares (figura 2.2.5-2) [4,8].

En las reacciones de ROMP del c,c-1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno en soluciones diluidas, se ha encontrado en el equilibrio, la presencia de trímero y tetrámero cíclicos del isopreno. Estos oligómeros concuerdan con los productos de degradación por metátesis vía intramolecular del HN.

Degradación por metátesis vía intermolecular.

Esta reacción se caracteriza por la escisión de los dobles enlaces presentes en la cadena polimérica, seguida por una recombinación de los grupos alquilideno; como resultado en las unidades del polímero $(-HC-HC=CH-CH-)_n$, son insertadas, entre los grupos alquilideno, olefinas de bajo peso molecular $(R-HC=CH-R)$ para formar productos lineales. Esta reacción se observa en la figura 2.2.5-3.



Donde: $R_1 = H, CH_3-, C_2H_5-, etc.$

$R_2 = H, CH_3-, C_2H_5-, etc.$

$M = Mo, W, etc.$

$n = 1,2,3...$

Figura 2.2.5-3.- Reacción de degradación por metátesis intermolecular.

Toda reacción de degradación por metátesis vía intermolecular siempre va acompañada de una pequeña proporción de degradación vía intramolecular.

Los primeros experimentos sobre la degradación por metátesis vía intermolecular fueron reportados por Ast, realizando la reacción del polibutadieno con 2-hexeno, utilizando el sistema catalítico $WCl_6/EtAlCl_2$. En los productos obtenidos de esta

reacción se detectaron oligómeros lineales con una y dos unidades de butadieno, con grupos terminales etilideno o butilideno, en los extremos. Resultados similares fueron obtenidos utilizando 2-octeno[25].

Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera:

Si se entiende Q como la mitad de una olefina acíclica simétrica, $[-M]_n$ el polímero a degradar y a M como el monómero (constituyente del polímero), para una reacción de degradación vía intermolecular; se obtendrán los siguientes productos: Q_2 , QMQ, QM_2Q , y QM_3Q ; donde QMQ se conoce con el nombre de dieno monomérico[9].

Posteriormente, se encontró que si la relación de unidades alquilideno (olefina) Q con respecto a las unidades del monómero M es razonablemente grande (>10), las principales especies presentes en el sistema cuando se alcanza el equilibrio son Q_2 , QMQ, QM_2Q , y QM_3Q ; la concentración de cada especie decrece en este mismo orden. Por ejemplo si con Q = butilideno, M = $[CH_2-CH=CH-CH_2]$, y $[Q]/[M] = 10$; la proporción molar relativa de estas especies al equilibrio es: 82.4%, 14.1%, 2.4% y 0.4% respectivamente [26].

En las reacciones de degradación por metátesis vía intermolecular, las olefinas actúan como agentes de transferencia de cadena, controlando el peso molecular de los oligómeros, por lo que la relación polímero/olefina que se emplee es fundamental para determinar el tipo de productos.

Otro factor que influye en los oligómeros obtenidos por degradación, es el tipo de olefina que se utilice, es decir, si es lineal, simétrica o funcionalizada. Si la olefina es lineal y simétrica se puede obtener un tipo de oligómeros, si la olefina es lineal y asimétrica, por ejemplo una α -olefina, se producen tres tipos de oligómeros, y finalmente, si es simétrica y funcionalizada se pueden obtener oligómeros telequéricos.

Con el objeto de minimizar el número de posibles productos en las reacciones de degradación de polímeros por metátesis vía intermolecular, se han utilizado olefinas acíclicas simétricas, desde 2-buteno a 7-tetradeceno [26].

La reacción de degradación por metátesis vía intermolecular del HN con olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena, conduce a la formación de oligómeros lineales con un índice de polidispersidad cercano a 2. La cantidad de oligómeros depende de la relación molar hule/olefina.

Se ha efectuado la degradación del hule natural empleando algunos sistemas catalíticos basados en rutenio; estos resultados se muestran en la tabla 2.2.5-2, donde se aprecia la reducción del peso molecular del HN de $M_n=530200$ ($M_n/M_w=3.9$) hasta 34935, empleando una olefina con dos dobles enlaces [4,8].

Tabla 2.2.5-2.- Resultados correspondientes a la degradación de HN vía metátesis intermolecular. El sistema catalítico No.1,2,3,4 [4] y No.5 y 6 [8].

No.	Polímero	Sistema catalítico	Olefina	Mn	Mw/Mn
1	cis-1,4-poliisopreno.	$RuCl_2(PPh_3)_3$ / Norbornileno	1-octeno	46,438	2.0
2	cis-1,4-poliisopreno.	$RuCl_2(PPh_3)_3$ / Fenilacetileno	t-5-deceno	70,272	2.7
3	cis-1,4-poliisopreno.	$RuCl_2(PPh_3)_3$ / Fenilacetileno	1,7-octadieno	34,935	1.8
4	cis-1,4-poliisopreno.	$RuCl_2(PPh_3)_3$ / silylacetileno	t-5-deceno	24,834	11.9
5	cis-1,4-poliisopreno.	$RuCl_2(PPh_3)_3$ / benzoína	1-octeno	185,273	5

La degradación por metátesis vía intermolecular, del cis-polibutadieno con etileno y catalizadores de Schrock basados en tungsteno; conduce a la formación de oligómeros de butadieno y muy pequeñas cantidades de 1,5-hexadieno. Sin embargo, al realizar la reacción con catalizadores de Grubbs, alquilidenos de rutenio, se obtiene principalmente 1,5-hexadieno. La obtención del dieno monomérico nos habla de la efectividad de los complejos estables metal-carbeno, en las reacciones de degradación. Los cálculos químicos de esta reacción demuestran que los productos más favorecidos son: el dieno monomérico, oligómeros con dos unidades de butadieno y el trímero cíclico trans (ttt-CDT)[14].

2.3.- CATALIZADORES BASADOS EN RUTENIO.

En esta sección se discutirán las propiedades de varios sistemas catalíticos, enfatizando las mejoras que se han hecho en cada etapa de desarrollo. De esta forma se intentará trazar la evolución que han sufrido los catalizadores de metátesis basados en rutenio: desde simples sales de limitada utilidad, a catalizadores de un solo componente, homogéneos, que combinan una excelente actividad con una amplia tolerancia a los grupos funcionales.

Desde mediados de 1950 hasta principios de 1980, las reacciones de metátesis olefínica se hacían a través de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos. Estos sistemas estaban formados por sales de metales de transición combinadas con grupos alquilo o depositadas en soportes sólidos. Algunas de las clásicas combinaciones incluyen: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 y Re_2O_7/Al_2O_3 . Debido a su bajo costo y simple preparación, estos sistemas han tenido un importante lugar en las aplicaciones comerciales de los procesos de metátesis; por ejemplo en el proceso para la obtención de neohexeno y en el Shell Higher Olefin Process [10].

La utilidad de estos catalizadores, sin embargo, es limitada por que requieren de la adición de ácidos fuertes de Lewis y esto los hace incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales. En suma, las reacciones son difíciles de iniciar y controlar por la poca actividad de las especies formadas en las mezclas de catalizadores. Estos problemas motivaron el desarrollo de extensos trabajos para entender mejor la metátesis olefínica y los mecanismos de reacción.

Muchos mecanismos de reacción fueron propuestos por años, pero el esquema desarrollado por Chauvin fue el más consistente con la evidencia experimental, y es el mecanismo aceptado hoy en día [9]. Chauvin propuso que la metátesis olefínica involucra la interconversión de una olefina y un metal alquilideno. Se cree que este proceso ocurre vía el intermediario metal-ciclobutano (sección 2.2.2).

La comprensión de este mecanismo, influyó en el desarrollo de los catalizadores; por que permitió empezar a entender la actividad catalítica. Subsecuentes esfuerzos para sintetizar alquilidenos y complejos metal-ciclobutanos, llevaron a descubrir los primeros catalizadores de un componente, homogéneos, para metátesis olefinica; durante 1970 y principios de 1980. Estos nuevos catalizadores se muestran en la figura 2.3.1-1, e incluyen al pentacarbonil tungsteno difenil carbeno $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ (**2**) [9].

Los complejos bien definidos **1**, **2**, **3** y **4** presentan buenas propiedades de iniciación y tienen mayor actividad bajo condiciones medias de reacción, que sus antecesores.

Aunado a ello, estos catalizadores permitieron estudiar la relación estructura-actividad y el mecanismo de reacción a detalle.

Los alquilidenos de tungsteno (**3**) y de molibdeno (**4**), sintetizados por Schrock (Instituto Tecnológico de Massachusset) y colaboradores en 1980, de fórmula general $(\text{NAr})(\text{OR}')_2\text{M}=\text{CHR}$, donde $\text{Ar}=2,6\text{-Pr}^i_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{CMe}_2\text{-Ph}$ y $\text{R}' = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$; fueron los primeros catalizadores en ser ampliamente utilizados, particularmente el complejo de molibdeno (**4**)[12]. La más importante característica del catalizador **4**, es su alta actividad, la cual permite hacer reacciones con diversas olefinas, incluyendo α -olefinas; la ROMP de monómeros de baja tensión y reacciones de ciclización de olefinas lineales (RCM).

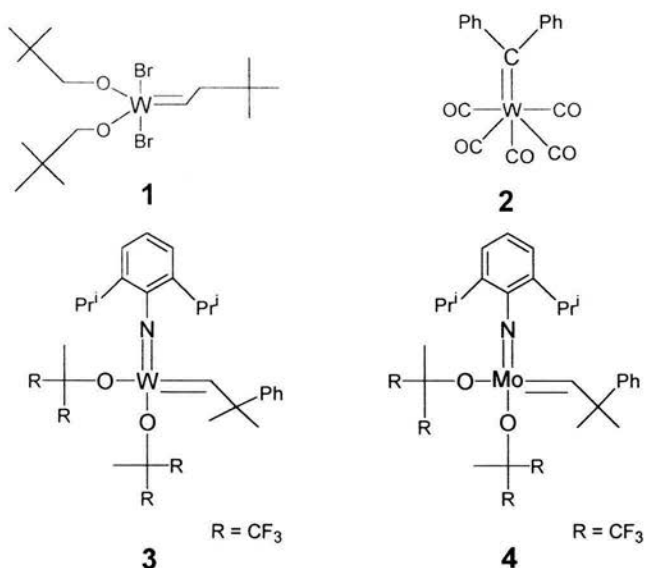


Figura 2.3.1-1.- Primeros catalizadores de metátesis de un sólo componente.

Estos catalizadores presentan algunas limitaciones debido a que sus centros metálicos presentan una alta afinidad con el oxígeno (oxofiliidad), por lo que son extremadamente sensibles a la humedad.

Por ejemplo, la síntesis y manejo de **4**, requiere de una atmósfera inerte y rigurosas condiciones anhidras y de pureza. A parte de estos inconvenientes, el centro metálico está fuertemente limitado por la tolerancia a los diversos grupos funcionales, la cual va de moderada a pobre; reduciendo el número de sustratos potenciales. El complejo **4**, por ejemplo, es incompatible con aldehídos y alcoholes [27].

El desarrollo de catalizadores formados por un sólo compuesto es un gran avance, sin embargo, se realizaron nuevas investigaciones para tratar de resolver los problemas de oxofiliidad y tolerancia a los grupos funcionales.

En cualquier sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o en el disolvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden intervenir con la actividad catalítica en varias formas.

La clave para mejorar la tolerancia a los grupos funcionales en las reacciones de metátesis olefínica, es el desarrollo de catalizadores que reaccionen preferentemente con las olefinas.

Se ha observado que existe cierta tendencia en la selectividad que presentan algunos metales de catalizadores al reaccionar con olefinas.

Los catalizadores de titanio y tungsteno son menos reactivos a las olefinas que el catalizador de molibdeno. Sin embargo, este último es más reactivo con los aldehídos y otros grupos polares o próticos. Los catalizadores de rutenio reaccionan preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono que con la mayoría de las otras especies, lo cual hace que el catalizador formado por este metal, sea estable hacia los alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos [10].

De esta forma, el rutenio fue un excelente candidato para ser utilizado en la elaboración de catalizadores de metátesis, pero este metal no fue seriamente considerado por más de dos décadas; debido a la baja actividad que presentaron las sales de rutenio en las reacciones de metátesis y por el limitado entendimiento de como alcanzar la tolerancia hacia los distintos grupos funcionales. Varios reportes, describieron la ROMP de derivados de norbornileno con RuCl_3 (hidratado) con etanol en una emulsión acuosa [28]. El polímero producido fue pequeño, pero la ROMP pudo tomar lugar en disolventes próticos.

A principios de 1980, el potencial de los catalizadores de rutenio para la ROMP fue reexaminado. En efecto, el RuCl_3 (hidratado) había catalizado la ROMP, pero las polimerizaciones fueron precedidas por largos periodos de iniciación cuando se realizaban en disolventes orgánicos (20 horas o más). En un intento por disminuir el tiempo de iniciación, se repitieron las reacciones bajo las más estrictas condiciones anhidras; pero este cambio hizo que la iniciación tomara aún más tiempo. De hecho, fue bastante inesperado, que realizando la reacción en una solución acuosa, la iniciación de la ROMP tomara sólo 30 minutos. De esta forma se encontró que el agua no sólo era compatible con este sistema catalítico sino que beneficiaba al tiempo de iniciación.

Después de investigar otros complejos simples de rutenio como $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ (tos = p-toluensulfonato, $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), se encontró que tienen más cortos periodos de iniciación, del orden de pocos minutos. Estos catalizadores permitieron realizar la ROMP de norbornilenos y derivados de norbornilenos sustituidos con grupos hidroxilo, carboxilo, carboxi-imidas. Los productos obtenidos de estas reacciones son de considerable abundancia, de alto peso molecular y baja polidispersidad, en comparación con los obtenidos con los catalizadores conocidos hasta entonces.

Aunque el proceso de iniciación no es claro, un gran número de observaciones sugieren que las especies activas son los alquilidenos de rutenio (ligantes que convencionalmente se considera que tienen dobles enlaces metal-donador). Por otro lado, al adicionar olefinas acíclicas durante la ROMP, se observó que estas se incorporaban al final de las cadenas poliméricas [14].

Al adicionar etil diazoacetato al $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ se producen especies con mayor actividad que las que produce el $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ sólo. De hecho, esta solución puede iniciar la ROMP de monómeros menos tensionados que el norbornileno, como el cicloocteno, mientras que la actividad del RuCl_3 (hidratado) o $\text{Ru}(\text{tos})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ se limita a sustratos altamente tensionados.

La adición de difenilciclopropeno a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (figura 2.3.1-2) permitió el aislamiento del primer complejo bien definido (**5**), un alquilideno de rutenio activo para metátesis; este catalizador polimerizó efectivamente el norbornileno en presencia o ausencia de agua o etanol [10].

Aunque el comportamiento de iniciación y la tolerancia a los grupos funcionales de **5** fue excelente, su actividad fue exclusiva a la ROMP de monómeros altamente tensionados. Para extender la actividad a la ROMP de monómeros con baja tensión y a la metátesis de olefinas acíclicas, el tipo de ligantes fue modificado en forma sistemática. Basados en la tendencia seguida por los primeros catalizadores de metales de transición, para los cuales la actividad metatésica aumenta con los ligantes que retiran más electrones; se prepararon y probaron una gran variedad de complejos catiónicos y derivados que contienen fosfinas menos básicas.

Después de meses de explorar esta estrategia sin éxito, se utilizó con una fosfina más básica, PCy_3 (Cy=ciclohexil) y esto condujo a un descubrimiento sorprendente: cuanto más grande y más básica es la fosfina empleada, más alta es la actividad metatésica. [28]

Como se ilustra en la figura 2.3.1-2, el catalizador **6** (PCy_3) y otros complejos derivados pueden ser obtenidos por intercambio de fosfinas [29]. La actividad catalítica de estos complejos aumenta con la basicidad de las fosfinas en el orden $\text{PPh}_3 \ll \text{PPr}_3^i < \text{PCy}_3$. El complejo **6** cataliza la ROMP de monómeros de baja tensión, tales como el ciclopenteno y llegó a ser el primer alquilideno de rutenio activo en reacciones de metátesis de olefinas acíclicas.

Aunque el complejo **6** no es tan activo como el complejo de molibdeno **4**, es mucho más versátil en reacciones de metátesis; debido a la tolerancia que presenta a los distintos grupos funcionales.

El catalizador **6** es estable al aire como sólido y mantiene su actividad aún cuando se expone al agua, alcoholes o ácidos. Estas características hacen al catalizador **6** ideal para ser utilizado en un amplio rango de aplicaciones en síntesis orgánicas.

La dificultad de sintetizar el difenilciclopropeno, inicialmente limitó la disponibilidad de estos complejos, pero una reacción alterna de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con compuestos alquil- y aril- diazoalcanos, permitió obtener alquilidenos sustituidos (figura 2.3.1-2). El catalizador con benzilideno **7**, por ejemplo, sometido a metátesis con etileno; en pocos minutos (a temperatura ambiente) forma un derivado con metilideno **8**. Este complejo fue la primer especie activa aislada, con metilideno. El catalizador más activo de esta serie es el complejo **7**, por que combina a los ligantes PCy_3 voluminosos y fuertemente electro-donadores, y la rápida iniciación del benzilideno. El complejo **7** es conocido como catalizador de Grubbs de la primera generación y fue sintetizado en 1996 [12].

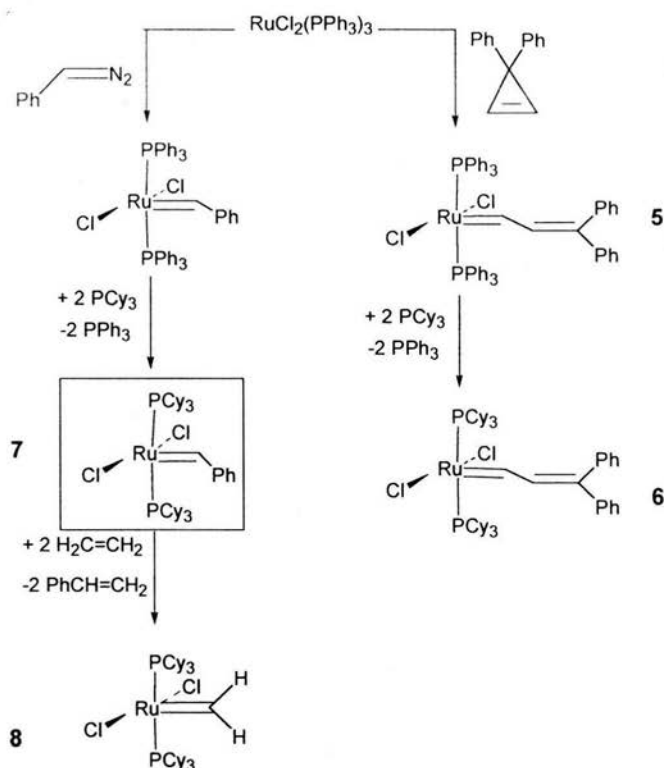


Figura 2.3.1-2.- Síntesis de catalizadores basados en rutenio.

Históricamente, la aplicación más común de la metátesis olefínica ha sido la preparación de nuevos materiales a través de la ROMP. La ROMP es una ruta conveniente para sintetizar polímeros ya que permite mantener insaturaciones a lo largo de la cadena principal. La tolerancia a los diversos grupos funcionales por parte de los catalizadores de rutenio, ha permitido extender la ROMP a un conjunto muy diverso de monómeros.

La ROMP catalizada por **6** ó **7**, permite obtener polímeros con polidispersidades cercanas a la unidad y controlar la longitud de las cadenas poliméricas por ajuste de la relación monómero/catalizador empleada.

La ROMP también ofrece una ruta de síntesis para copolímeros.

La aplicación de los catalizadores de rutenio se extendió hacia las reacciones de metátesis olefínica de gran escala, por lo que su demanda aumentó; de aquí surgió la necesidad de mejorar la síntesis. Un procedimiento conveniente se muestra en la figura 2.3.1-3, el complejo $\text{Ru}(\text{H})(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PCy}_3)_2$, generado in situ, reacciona rápidamente, para dar el complejo alquilideno deseado **6** [10]. Aunque se han desarrollado una gran variedad de rutas para la obtención de miembros de esta familia, la síntesis en la figura 2.3.1-3 este es el método elegido por que este tiene una rápida capacidad de inicio y genera productos abundantes.

Los catalizadores **6**, **7** y el PCp_3 (Cp =ciclopentil), análogo de **7**; están actualmente disponibles con un considerable número de proveedores. El PCp_3 y los derivados del dimetilvinil carbeno son menos activos que el catalizador PCy_3 -bencilideno **7**, pero son menos caros y a menudo suficientes para las aplicaciones de la ROMP. El uso de estos catalizadores se ha extendido por su conveniente síntesis, disponibilidad comercial y costo decreciente.

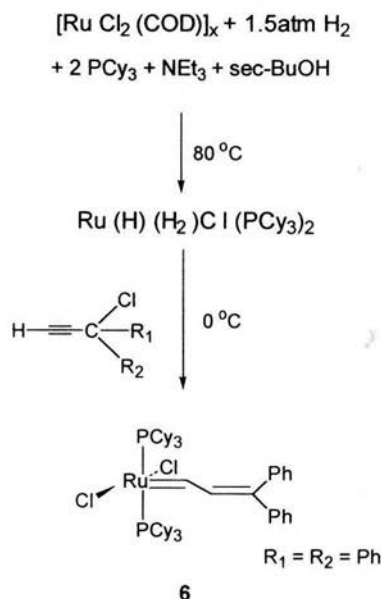


Figura 2.3.1-3.- Síntesis alternativa de catalizadores de rutenio.

Para entender mejor la forma en que funcionan estos complejos catalíticos de la forma $L_2X_2Ru=CHR$, se han realizado muchos trabajos. El mecanismo propuesto está basado en extensos estudios cinéticos, los cuales son consistentes con la tendencia de la actividad observada.

Como se ilustra en la figura 2.3.1-4, el primer paso involucra la coordinación de la olefina con el centro metálico, presumiblemente cis al alquilideno. En una posible forma (A), la disociación de la fosfina y la rotación del alquilideno ocurren en orden para crear el intermediario de 16-electrones **9**, en el cual la olefina remanente es cis al alquilideno.

Este intermediario sufre la formación del metal-ciclobutano cis al enlace de la fosfina, seguido por la disociación para liberar los productos de metátesis. Aunque la disociación de la fosfina no es una parte obvia del mecanismo, este paso está soportado por datos cinéticos[28].

Una forma alternativa (B), involucra la disociación de la fosfina y el rearreglo de la olefina trans a la fosfina remanente, obteniéndose **10**. El intermediario **10** entonces sufre la formación del metal-ciclobutano trans a la fosfina, seguido de una división; para liberar los productos de metátesis. Aunque la forma B fue inicialmente desfavorecida por consideraciones de reversibilidad, actualmente empieza a considerarse con detalle.

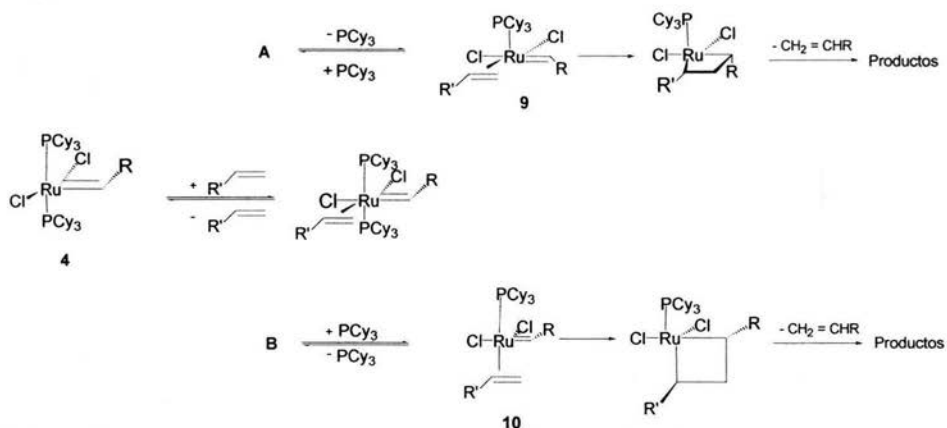


Figura 2.3.1-4.- Mecanismo propuesto para los catalizadores $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$.

La actividad de $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$ (**7**) es altamente dependiente del tipo de los ligantes L y de X. Mientras que la actividad del catalizador aumenta con fosfinas más grandes y más electro-donadoras, esta decrece con halogenuros más grandes y más electro-donadores. Esta tendencia puede ser racionalizada con el mecanismo propuesto. Una de las contribuciones de los ligantes fosfinas es σ -donación al centro metálico, la cual promueve la formación del complejo olefínico mono(fosfina) por que facilita de disociación de la fosfina y estabiliza del sitio vacante trans en **9** [10].

Más importante aún, la σ -donación ayuda a estabilizar el intermediario metal-ciclobuteno de 14-electrones. En esta forma, la actividad del catalizador está directamente relacionada con la capacidad electro-donadora de los ligantes fosfinas. Lo voluminoso de los ligantes puede contribuir a la disociación de la fosfina por estabilización del complejo.

En contraste a la tendencia de las fosfinas, los ligantes halogenuros están relacionados con la disminución de la actividad, cuanto más grandes y más fuertes electro-donadores sean; en el orden $Cl > Br >> I$. Un halogenuro con mayor capacidad como electro-donador puede debilitar el enlace rutenio-olefina y desfavorecer la coordinación olefínica, debido a que está se puede unir al halogenuro en posición trans. Pequeños cambios en el carácter electro-donador de X y los tipos de ligantes L, combinados la disociación de la fosfina y la estabilidad de los intermediarios; provocan grandes cambios en la actividad del catalizador.

Los estudios mecanísticos permitieron identificar un gran número de factores que contribuyen a la actividad de estos catalizadores. Una intuición clave fue que el complejo de la forma $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$, es un intermediario mono(fosfina) altamente activo durante el ciclo catalítico.

Considerando esto, se tomó una estructura como base de diseño **11** para el desarrollo de mejores catalizadores. De acuerdo a lo anterior se obtuvo el catalizador **12** (figura 2.3.1-5).

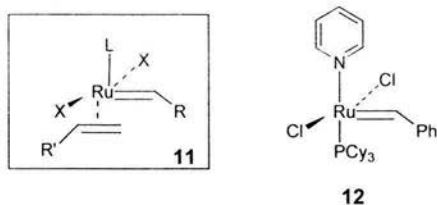


Figura 2.3.1-5.- Catalizador diseñado con base en el complejo **11**.

Posteriormente Herrmann y colaboradores, con interés en el potencial de los ligantes N-heterocíclicos, obtuvieron el complejo **13**; donde las unidades PCy_3 de **7** han sido reemplazadas por N,N'-disustituido 2,3-dihidro-1H-imidazol (figura 2.3.1-6). Este complejo bis(sustituido), mejoró poco en actividad, en comparación con el complejo **7** [10].

Los ligantes carbenos N-heterocíclicos, comparados con las fosfinas, son σ -donadores más fuertes y son mucho menos lábiles[12]. Como resultado, los carbenos N-heterocíclicos del complejo **13** no son capaces de disociarse rápidamente.

Para resolver este problema, se propuso utilizar una mezcla de ligantes. Inicialmente, el más fuerte carbeno electro-donador puede aumentar la disociación de la más lábil trans fosfina del centro metálico. Entonces el mismo ligante puede más efectivamente estabilizar el intermediario deficiente de electrones y promover la metátesis olefínica.

Después de explorar una amplia variedad de ligantes, se encontró que un carbeno N-heterocíclico con sustituyentes mesityl [$-C_6H_2(CH_3)_3$] trabajó bien y se obtuvo el catalizador **14** (figura 2.3.1-6). Poco después Grubbs introdujo el catalizador **15**, conocido también como catalizador de Grubbs de la segunda generación. Este contiene un carbeno N-heterocíclico con una estructura saturada y es aún más activo [12].

La actividad superior de **15** incluye altas velocidades para la ROMP, para sustratos con baja tensión y aún para la ROMP de sustratos estéricamente

impedidos que contienen olefinas trisustituidas tales como 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (figura 2.3.1-7).

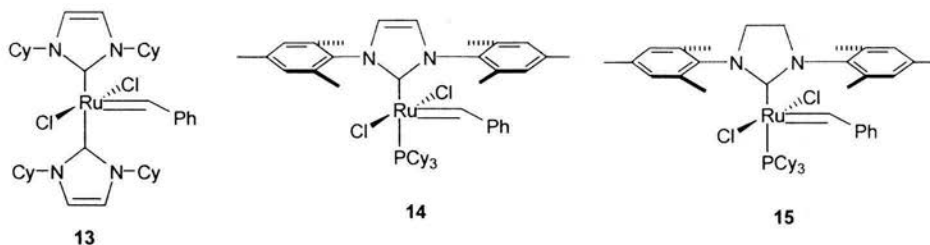


Figura 2.3.1-6.- Catalizadores de rutenio que contienen ligantes carbeno N-heterocíclicos.

Ambos catalizadores **14** y **15** son capaces de realizar la RCM de dienos estéricamente demandados de olefinas tri y tetra sustituidas. El catalizador **15** permite realizar la primer reacción de CM para producir una olefina trisustituida, así como las reacciones de CM y RCM donde una de las partes está funcionalizada con grupos como el acrilato. Este catalizador también ha sido usado en el área de la metátesis cruzada.

Esta “nueva generación” de catalizadores es importante por que combina las mejores características, desde los sistemas catalíticos hasta los catalizadores de una sola especie. Hasta ahora, ha parecido que la tolerancia a los grupos funcionales ha sido ganada a expensas de actividad. Los catalizadores **14** y **15** mantienen la estabilidad del complejo **4** y la tolerancia hacia los grupos funcionales mostrada por el complejo **7**. [10].

2.4.- PESO MOLECULAR.

El peso molecular es una variable extremadamente importante para un polímero por que está directamente relacionado con algunas de sus propiedades físicas, como por ejemplo: la viscosidad del polímero, la dureza o resistencia al impacto, el módulo de elasticidad y la resistencia al calor y a la corrosión.

El concepto de peso molecular difiere cuando se aplica a moléculas pequeñas y a polímeros (conjuntos de macromoléculas)[30].

Las moléculas pequeñas tienen todas el mismo tamaño y por lo tanto el mismo peso molecular.

Los polímeros, especialmente los sintéticos, están formados por cadenas de distintos tamaños; por lo que cuando se trata de ellos, se debe de hablar de pesos moleculares promedio.

Todos los métodos clásicos de determinación de peso molecular, requieren que el polímero se encuentre en solución; por tal motivo, para minimizar las interacciones polímero- polímero, se utilizan disoluciones de menos de 1 gramo de polímero por cada 100 mililitros de disolución.

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NÚMERO, 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[1].

Por lo tanto, el peso molecular promedio en número M_n , esta dado por:

$$M_n = w / \sum N_x = \sum N_x M_x / \sum N_x$$

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 .

Las propiedades coligativas dependen del número de partículas, por lo que están evidentemente relacionadas con el valor de M_n . Los valores de M_n son

independientes del tamaño molecular y muy sensibles a la presencia de moléculas pequeñas en la mezcla.

El peso molecular promedio en número se puede determinar por métodos que dependen de las propiedades coligativas, como la ebulloscopia (elevación del punto de ebullición, se pueden determinar pesos moleculares hasta 40 000), la crioscopia (descenso del punto de congelación, se pueden determinar pesos hasta 50 000) y la osmometría. Además también se puede determinar por análisis de grupos terminales (se pueden determinar pesos hasta 20 000) [30].

PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO, M_w

Se define como:

$$M_w = \sum W_x M_x$$

donde W_x es la fracción de las moléculas de peso M_x .

El peso molecular promedio en peso también se puede definir como[1]:

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

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:

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

El M_w se determina por experimentos en los que cada molécula o cadena contribuyan a la medida final de acuerdo al tamaño. Esta medida es sensible al número de moléculas pesadas, a diferencia del peso molecular promedio en número, el cual sólo depende del número total de partículas.

Las propiedades de la masa que se asocian con grandes deformaciones, tales como la viscosidad y la tenacidad, se encuentran particularmente afectadas por el valor de M_w .

El peso molecular promedio en peso se puede determinar por ultracentrifugación y dispersión de luz, métodos basados en la masa y/o en la polarizabilidad.

El peso molecular promedio en peso es más grande que el peso molecular promedio en número, esto se debe a que en las mediciones de las propiedades coligativas (para determinar M_n) cada molécula contribuye de igual manera, independientemente del peso; mientras que en dispersión de luz (para determinar M_w), las moléculas grandes contribuyen más por que dispersan la luz más eficientemente.

Sólo en el caso en el que todas las moléculas sean iguales $M_w = M_n$.

La relación M_w / M_n se usa para indicar la amplitud de la distribución del peso molecular. Esta relación es llamada índice de polidispersidad y cualquier sistema que tenga un intervalo de pesos moleculares es llamado polidisperso. Si todas las moléculas de un polímero tienen el mismo peso molecular, por ejemplo en una proteína (polímero natural), el sistema es monodisperso[30].

Además de los métodos mencionados con anterioridad, existen otras técnicas como la espectroscopía de masas, la cual sólo se emplea en el campo de los polímeros, en la caracterización de productos de degradación, por que esta técnica requiere que los productos sean volátiles.

En el presente trabajo se utilizaron dos técnicas para determinar el peso molecular, cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (GC-SM) y Cromatografía de permeación en gel (GPC).

GPC

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un tipo de cromatografía sólido-líquido que permite la separación de los polímeros polidispersos, en fracciones por tamizado, mediante un gel de poliestireno u otro material de características semejantes. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener comercialmente con una gran variedad de tamaño de poros (1 a 10^6 nm).

La técnica de GPC separa las fracciones de acuerdo a su tamaño. Las moléculas pequeñas son capaces de difundirse más fácilmente a través de los poros del gel, viajando a través de la columna. Por tal motivo, las fracciones de alto peso molecular, se eluyen primero [31].

Para obtener el peso molecular (a un determinado volumen de retención), el cromatograma generado por la muestra se compara con otro cromatograma de referencia, obtenido previamente, con fracciones de peso molecular promedio conocido, en el mismo disolvente y a la misma temperatura.

Para propósitos de comparación, la banda de elución es dividida en partes de volumen específico, usualmente 2.5 a 5 ml, con la altura sobre la línea base siendo proporcional a la cantidad de polímero eluido.

El mayor problema con la calibración de la columna de GPC es que existen, comercialmente, pocas muestras de estándares con estrechas distribuciones de pesos moleculares.

Los estándares de poliestireno tienen índices de polidispersidad cercanos a la unidad y están disponibles con un amplio rango de pesos moleculares (600 – 2.5 millones).

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Gracias a la cromatografía de gases es posible separar una serie de compuestos de una mezcla. Esta técnica comparte el mismo principio de separación que las otras técnicas cromatográficas (en fase líquida y en fase líquida de alto rendimiento). La mezcla que se desea separar se disuelve en un solvente al que se le denomina fase móvil y se hace pasar por una fase estacionaria, de material absorbente. Dado que los diferentes compuestos se adsorben en la fase estacionaria en diferentes grados, emigran por ella con distintas velocidades y se separan al salir (eluir) por el extremo de la columna de cromatografía.

En la cromatografía de gases se utiliza como fase móvil helio o nitrógeno gaseoso. La técnica consiste en disolver una pequeña cantidad de muestra la mezcla (frecuentemente menos de 1 mg), en un pequeño volumen de solvente y se inyecta con una jeringa en un puerto caliente de entrada al cromatógrafo de fase gaseosa. La muestra se vaporiza de manera instantánea y es arrastrada a través de la columna caliente de cromatografía por una corriente de gas portador.

Conforme los componentes puros ya separados salen por el extremo de la columna, la aparición de cada uno se detecta y registra como un pico en una gráfica.

Aunque por cromatografía de gases sólo pueden separarse pequeñas cantidades de material, el poder de separación de los instrumentos modernos es enorme.

Una vez separados los compuestos de la mezcla, se debe proceder a su identificación, para ello se pueden utilizar diversas técnicas espectroscópicas.

En este caso se hablará sobre espectroscopía de masas.

La espectroscopía de masas (SM) es básicamente una técnica que permite determinar la masa de una molécula (peso molecular). Además, a menudo proporciona valiosa información estructural acerca de compuestos desconocidos si se mide la masa de los fragmentos que se producen cuando se rompen moléculas de alta energía. Existen varios tipos de espectrómetros de masas, pero uno de los más comunes es el instrumento de impacto electrónico y sector magnético, el cual opera de la siguiente manera.

Se introduce una pequeña cantidad de muestra al espectrómetro de masa, donde es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. La cantidad exacta de energía de la corriente de electrones varía, pero suele ser alrededor de 70 electrón-volts, o 1600 kcal/mol. Cuando un electrón de alta energía golpea una molécula orgánica extrae de ella un electrón de valencia, formando así un catión radical (catión porque la molécula pierde un electrón, con una carga negativa; radical por que la molécula queda con un número impar de electrones).

El bombardeo de electrones transfiere tal cantidad de energía a las moléculas de la muestra que los cationes radicales se fragmentan después de la ionización: se separan en una gran cantidad de porciones más pequeñas, algunas de las cuales retienen una carga positiva mientras que otras son neutras. Los campos pasan después por un campo magnético intenso, el cual las desvía por un tubo curvo conforme a su relación de masa sobre carga (m/z). Los fragmentos neutros no son desviados por el campo magnético y se pierden en las paredes del tubo, pero los fragmentos con carga positiva son separados por el espectrómetro, que los envía a un detector en el cual se registran como picos en las relaciones m/z apropiadas. Puesto que el número de cargas, z , suele ser 1, los picos de relación m/z son simplemente m , la masa del ion de que se trate.

El espectro de masas de un compuesto suele presentarse como una gráfica de barras que en el eje x tiene las unidades de masa (valores m/z), y en el eje y tiene valores de intensidad (el número de iones de una relación m/z dada que llega al detector). Al pico mas alto, llamado pico base, se le asigna arbitrariamente una intensidad de 100%.

El pico que corresponde al catión radical no fragmentado se le conoce como pico padre o ion molecular (M^+).

Los patrones de fragmentación de los espectros de masas de moléculas grandes suelen ser complejos, y frecuentemente el ion molecular no es el pico más alto (base)[7].



- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1.- REACTIVOS E INSTRUMENTACIÓN.

3.1.1 – DISOLVENTES.

Se utilizaron los siguientes disolventes:

dicloroetano, cloroformo, cloroformo deuterado, cloroformo grado HPLC y alcohol metílico.

Los disolventes empleados son de las marcas J.T. Backer o Aldrich, excepto el cloroformo HPLC que es de la marca Mallinckrodt..

El dicloroetano fue secado con hidruro de calcio y destilado, antes de ser usado.

3.1.2 – REACTIVOS.

Se utilizaron los siguientes reactivos:

Hule natural de Tabasco, cis 1,4 – polibutadieno, ácido clorhídrico, 1-octeno, cis 1,4 – diacetoxi – 2 – buteno, tras 4 – octeno, 2-buteno 1,4 – diol, cis 1,4 – dicloro – 2 – buteno y cloruro de triciclohexil fosfina [1,3 – bis (2,4,6 – trimetil fenil) – 4,5 – dihidroimidazol – 2 – ilideno] [bencilideno] rutenio (IV).

Todos los reactivos empleados son de la marca Aldrich de grado analítico, a excepción del catalizador marca Strem Chemical; hule natural, traído de las plantaciones de Tabasco y obtenido mediante el proceso descrito en la sección 2.1.2. y el cis 1,4 – polibutadieno marca Aldrich.

3.1.3 - INSTRUMENTACIÓN.

Balanza analítica, línea de vacío, instrumentos de destilación, rotavapor, filtros para el cromatógrafo GPC, tapones de hule, jeringas de vidrio, agujas metálicas, vasos de precipitados y matraces de bola.

3.1.4 – EQUIPO EMPLEADO.

- Espectrómetro NMR 300 MHz (^1H , ^{13}C) Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400. Disolvente: cloroformo deuterado.
- Cromatografía de permeación en gel (GCP), Marca Waters modelo 150 C. Disolvente: cloroformo grado HPLC. Se emplearon estándares de PS.
- Espectrómetro de masas (SM). Marca Jeol, Modelo JMS-AX505HA. Acoplado a un cromatógrafo de gases (GC) Marca HP Ultra con una columna de 25m, diámetro de 0.2mm y empaques de silicón. La T de inyección a la columna fue de 280° C y la T máxima de 305° C. El espectrómetro de masas permite detectar pesos moleculares hasta aproximadamente 700, sin embargo, si este equipo trabaja acoplado a una columna de cromatografía de gases, el intervalo de determinación de pesos disminuye hasta 450.

3.2 – DEGRADACIÓN INTERMOLECULAR DEL HULE NATURAL Y DEL POLIBUTADIENO.

Como se mencionó en la sección 2.2.5, la degradación por metátesis vía intermolecular de polímeros insaturados ocurre en presencia de olefinas, y en concentraciones más altas que la degradación intramolecular.

El procedimiento de esta reacción es el siguiente:

Se coloca un gramo de hule natural ó de cis 1,4 – polibutadieno en un matraz de bola, se evacua el aire con un equipo de vacío y se inyecta nitrógeno gaseoso.

En seguida se inyecta el disolvente (dicloroetano). Esta reacción se realizó en concentraciones del 8% y del 10% en peso del hule natural y del cis 1,4 – polibutadieno en disolución.

Después se inyecta la olefina en distintas relaciones molares con respecto al hule 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 y 10:1 (hule : olefina). Las olefinas empleadas fueron: dicloroetano, 1 – octeno, cis 1,4 –diacetoxi – 2 – buteno, trans 4–octeno, 2 – buteno -1,4– diol y cis 1,4 – dicloro –2– buteno.

Posteriormente se inyecta el catalizador, este también se utilizó en distintas relaciones molares con respecto al polímero: 1000, 2000 y 4000 (polímero /catalizador).

Finalmente la reacción se coloca en baño de glicerina a 50° C.

3.3. – OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.

Los productos generados por las reacciones descritas en la sección 3.2 son obtenidos de la siguiente manera:

Una vez que la reacción ha estado en el baño de aceite a temperatura constante e inferior a 50°C durante 12 horas, se quita el calentamiento y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Con el objeto de terminar la reacción, es decir, desactivar el catalizador que pudiera quedar; se adicionan al matraz 10 mL de alcohol metílico y una gota de ácido clorhídrico; previamente mezclados.

Los productos de reacción obtenidos son líquidos viscosos, de color ámbar en el caso de los productos de degradación del hule natural; y de color oscuro en el caso de los productos de degradación del cis 1,4 – polibutadieno.

Cabe mencionar que los productos de depolimerización del HN siempre son más viscosos que los del polibutadieno.

Dichos productos se colocan en el rotavapor con el objeto de retirar el dicloroetano y el alcohol metílico, presentes.

Después se colocan en un desecador, por un periodo de dos horas; y finalmente secos son pesados.

3.4. – CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.

Las técnicas de caracterización permitieron identificar a los distintos productos, con estructuras bien definidas, obtenidos a partir de las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular; del hule natural y del cis 1,4 – polibutadieno.

Las técnicas empleadas son: espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectrometría de masas (SM).

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

La determinación de pesos moleculares se hizo por GPC, el equipo se había calibrado previamente con estándares de poliestireno. La curva de calibración se muestra en la siguiente página (figura 3.4.1).

Las muestras se disolvieron en cloroformo grado HPLC, se filtraron usando una membrana de millipore y por último con una micro jeringa se toman 100 μl y se inyectan al equipo.

Los datos de peso molecular obtenidos corresponden a los equivalentes de poliestireno.

Por esta técnica sólo se analizaron las muestras cuyas relaciones polímero / olefina fueron de 8:1, 10:1, 145:1, 146:1, 182:1, 183:1 y 292:1. La razón es por que la técnica permite identificar sólo pesos moleculares altos.

La determinación de pesos moleculares por espectrometría de masas se utilizó para las muestras cuyas relaciones polímero/olefinas fueron de 1:1, 2:1, y de 4:1, ya que los productos esperados tiene pesos moleculares bajos (entre 204 g/mol y 600 g/mol).

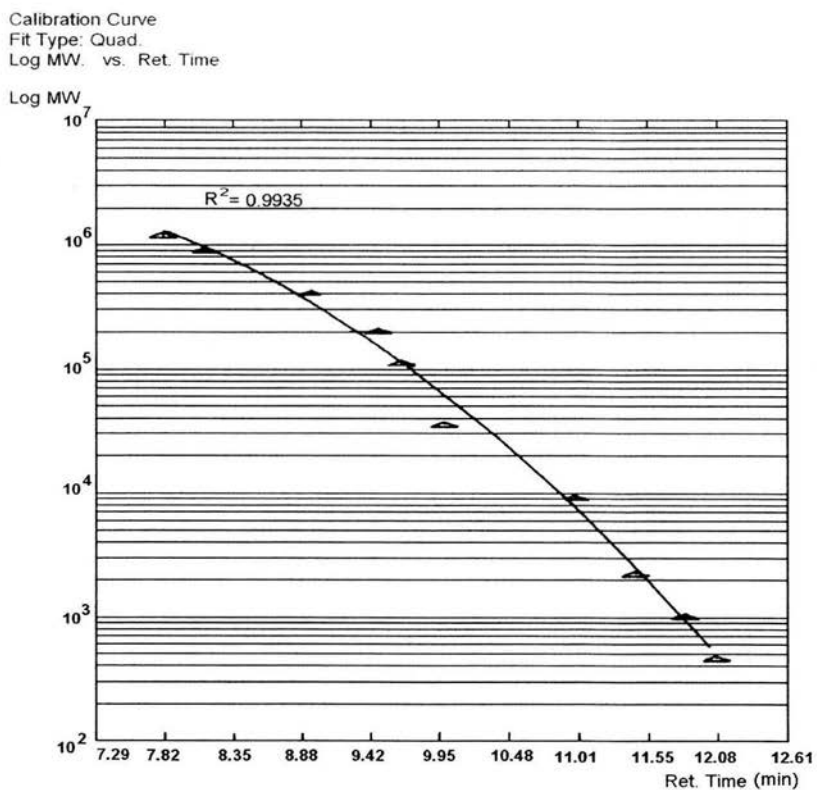


Figura 3.4.1.- Curva de calibración utilizada para el análisis para cromatografía de permeación en gel.



- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- CARACTERIZACIÓN DEL HULE NATURAL VIRGEN (HN) Y DEL CIS-POLIBUTADIENO (CIS- 1,4-PB) INDUSTRIAL.

Para llevar a cabo esta investigación se utilizaron dos tipos de hules, el hule natural virgen proveniente de Tabasco y cis-1,4-PB industrial. Ambos hules se caracterizaron por NMR ^1H , ^{13}C y GPC.

En las figuras 4.1.1 y 4.1.2 se muestran los espectros de NMR ^1H , ^{13}C para el HN y en las figuras 4.1.3 y 4.1.4 se muestran los mismos espectros para el cis-1,4-PB.

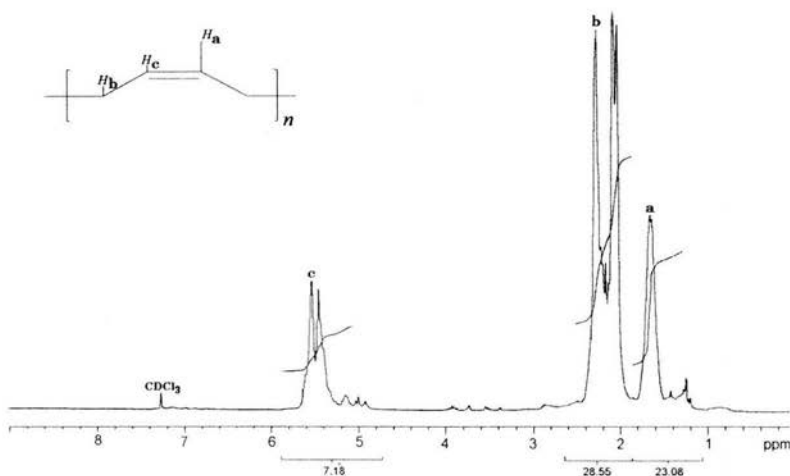
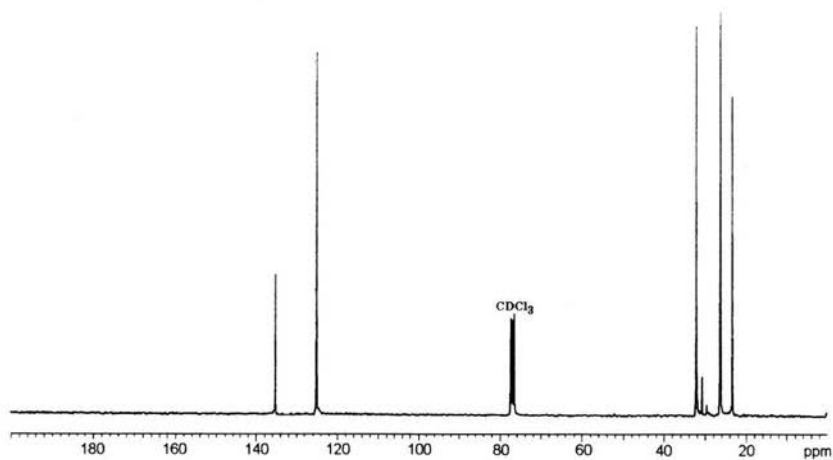
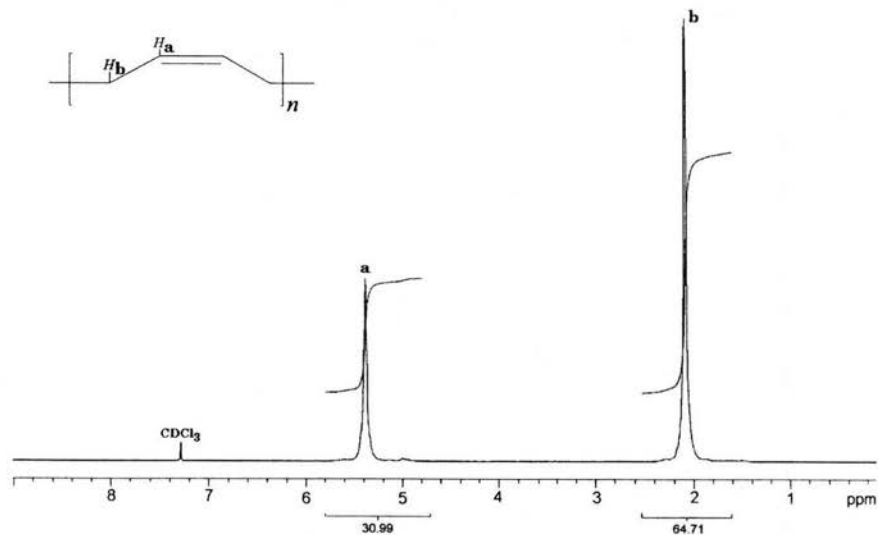


Figura 4.1.1.- Espectro de NMR ^1H del HN de Tabasco.

Asignación de señales del espectro de NMR ^1H del HN de Tabasco.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas experimentales	Integrales relativas teóricas.
1.7	Protones metílicos -CH ₃ -	3.2	3
2.0	Protones de carbono en posición α CH ₂ -	3.97	4
5.1	Protón de carbono olefínico -CH=	1	1

Figura 4.1.2.- Espectro de RMN ^{13}C del HN de Tabasco.Figura 4.1.3.- Espectro de NMR ^1H del cis-1,4-PB.

Asignación de señales del espectro de N M R¹H del cis-1,4-PB.

δ (ppm)	Asignación	Integrales relativas experimentales	Integrales relativas teóricas.
2.0	Protones de carbono en posición α CH ₂ -	4.1	4
5.3	Protón de carbono olefínico -CH=	2	2

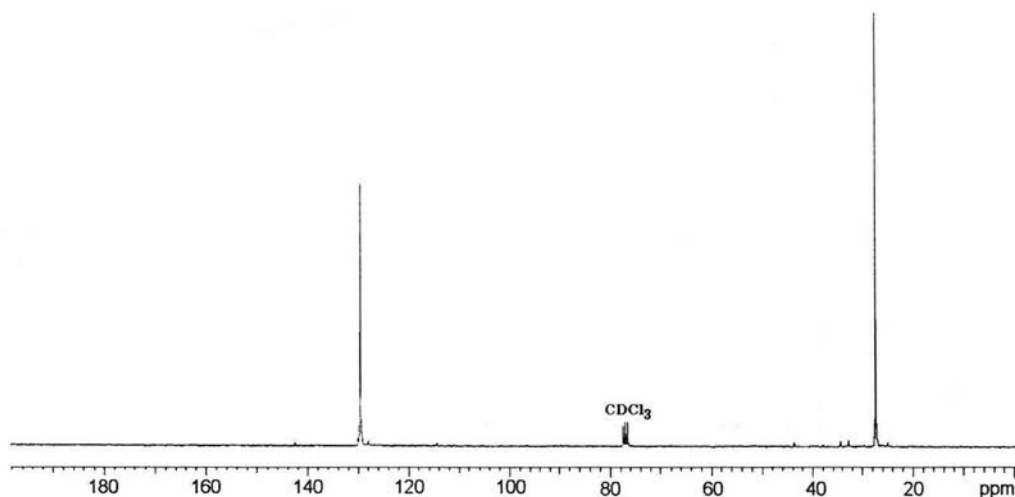


Figura 4.1.4.- Espectro de NMR ¹³C del cis-1,4-PB.

Los pesos moleculares correspondientes a los dos tipos de hules se obtuvieron por GPC, y están expresados como peso molecular promedio en número Mn y peso molecular promedio en peso Mw, estos resultados podemos verlos en la tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1.-Pesos moleculares de los hules obtenidos de los espectros de GPC.

TIPO DE HULE	Mw	Mn	Mw/Mn
Hule natural	1076210	491420	2.19
cis-1,4-PB	2000000	909091	2.20

El catalizador empleado en las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-PB y el HN, es el cloruro de triciclohexil fosfina[1,3-bis (2,4,6-trimetil fenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno][bencilideno]rutenio (IV), también conocido como catalizador de Grubbs de la segunda generación; indicado con el número I en la figura 4.1.5.

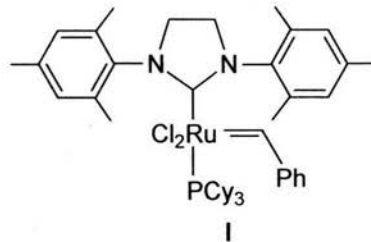
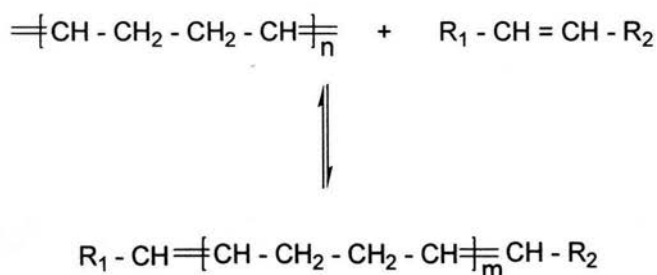


Figura 4.1.5.- Estructura del catalizador: cloruro de triciclohexil fosfina[1,3-bis (2,4,6-trimetil fenil)- 4,5-dihidroimidazol-2-ilideno][bencilideno]rutenio (IV).

4.2.- DEPOLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS VÍA INTERMOLECULAR DEL CIS-1,4-POLIBUTADIENO.

La depolimerización intermolecular por metátesis de polímeros insaturados se lleva a cabo utilizando olefinas acíclicas, para formar productos lineales.

La reacción de depolimerización intermolecular del cis-1,4-polibutadieno en presencia de olefinas lineales, utilizando el catalizador I; es la siguiente (figura 4.2.1):



Donde:

$m = 1, 2, 3, \dots$

$\text{R}_1 = -\text{H}_2 \text{ ó } -\text{C}_6\text{H}_{13}, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{OH}, \text{ etc.}$

$\text{R}_2 = -\text{H}_2 \text{ ó } -\text{C}_6\text{H}_{13}, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{OH}, \text{ etc.}$

$\text{R}_1 = \text{R}_2$

Figura 4.2.1.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-PB.

En la reacción de la figura 4.2.1, primero se une la olefina al centro activo del catalizador y éste interacciona con el polímero; la olefina (agente de transferencia de cadena) rompe la cadena polimérica para unirse a ella, quedando finalmente como grupo terminal de los productos lineales formados.

En el esquema general de reacción (figura 4.2.1), se asume que las olefinas empleadas como agentes de transferencia de cadena, aparte de ser lineales son

simétricas, por lo que los productos de la reacción; son oligómeros con distinto número de unidades monoméricas ($m = 1,2,3\dots$) pero con los mismos grupos terminales.

Si se utilizaran olefinas lineales no simétricas, como α -olefinas, las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular serían de la misma manera; sólo que aumentaría el número de productos posibles. Por ejemplo, utilizando 1-octeno como A.T.C para depolimerizar cis-1,4-PB (figura 4.2.2), se pueden obtener cinco clases de oligómeros: tres corresponden a las distintas combinaciones de las unidades monoméricas con los grupos terminales (II, III y IV) y la cuarta y quinta son originadas por la olefina (V, VI).

De esta manera, cuando se utiliza una olefina lineal simétrica en una reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular, como agente de transferencia de cadena, se puede obtener solamente un dieno monomérico. Cuando se utiliza una α -olefina, es posible obtener tres distintos dienos monoméricos.

En el presente trabajo se experimentó con ambos tipos de olefinas como agentes de transferencia de cadena: olefinas lineales simétricas y olefinas lineales no simétricas.

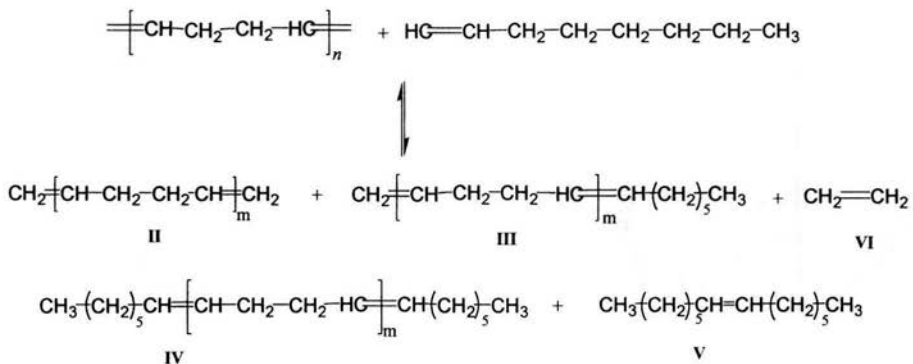


Figura 4.2.2.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-PB con 1-octeno.

Las reacciones de depolimerización vía intermolecular se realizaron en concentraciones del 8% y 10% de cis-1,4-polibutadieno en dicloroetano, usando el catalizador I y las siguientes olefinas: 1-octeno, trans-4-octeno, cis-1,4-dicloro-2-buteno, cis-1,4-diacetoxi-2-buteno y 2-buteno-1,4-diol. El tiempo de reacción fue de 12 horas y la temperatura de 50 °C (la cual es suficiente para alcanzar el equilibrio).

A continuación se muestran los productos obtenidos de la depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-polibutadieno con diversos agentes de transferencia de cadena: una α -olefina (1-octeno, tabla 4.2.1), una olefina simétrica (trans-4-octeno, tablas 4.2.2, 4.2.3) y olefinas funcionalizadas (tabla 4.2.4).

En la tabla 4.2.1 se presentan los productos de la reacción de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **cis-1,4-PB** ($M_n = 909091$, $M_w = 2000000$) con **1-octeno**, empleando el catalizador I. La reacción se realizó utilizando relaciones de $PB/OL = 1:1$ y $[C=C]/Ru = 2000$. La temperatura se mantuvo constante e inferior a $50^\circ C$.

El rendimiento de la reacción, calculado a partir de los productos obtenidos, es del 96%.

El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.2.1

Tabla 4.2.1.- Porcentaje de productos de depolimerización del **cis-1,4-PB** con **1-octeno** (relación $PB/OL = 1:1$).

Pico ^a	Tiempo	m/z	Productos ^b	%
2	2.07	112	$CH_2 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	3.3
3	9.25	166	$CH_2 = [CH-CH_2-CH_2-CH]_1 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	16.4
4	12.56	196	$CH_3-(CH_2)_5-CH = CH-(CH_2)_5-CH_3$	15.0
6-7	14.96-15.13	220	$CH_2 = [CH-CH_2-CH_2-CH]_2 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	9.6
8	15.30	136	$CH_2 = [CH-CH_2-CH_2-CH]_2 = CH_2$	5.0
9	17.61	250	$CH_3-(CH_2)_5-CH = [CH-CH_2-CH_2-CH]_1 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	18.1
10	18.50	190	$CH_2 = [CH-CH_2-CH_2-CH]_3 = CH_2$	2.7
11	19.49	274	$CH_2 = [CH-CH_2-CH_2-CH]_3 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	7.7
14	21.65	304	$CH_3-(CH_2)_5-CH = [CH-CH_2-CH_2-CH]_2 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	10.2
16	25.18	358	$CH_3-(CH_2)_5-CH = [CH-CH_2-CH_2-CH]_3 = CH-(CH_2)_5-CH_3$	7.3

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.2.3.

^b Obtenidos por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

La tabla anterior muestra que los productos de reacción del **cis-1,4-PB** con **1-octeno**, con una relación PB/α -olefina equimolar unitaria, representan el 50% del total.

De acuerdo con lo descrito en la reacción de la figura 4.2.2, se detectaron dos de los tres dienos monoméricos posibles. El 1,5-hexadieno no se detectó debido a su alta volatilidad.

El análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de reacción se muestra en la figura 4.2.3, en la cual los picos 3, 4 y 9 corresponden a productos de reacción con una relación equimolar unitaria PB/ α -olefina (productos III, IV y V de la figura 4.2.2).

Los espectros de masas correspondientes a los productos separados se muestran en el apéndice (Figura 7.13 a 7.23).

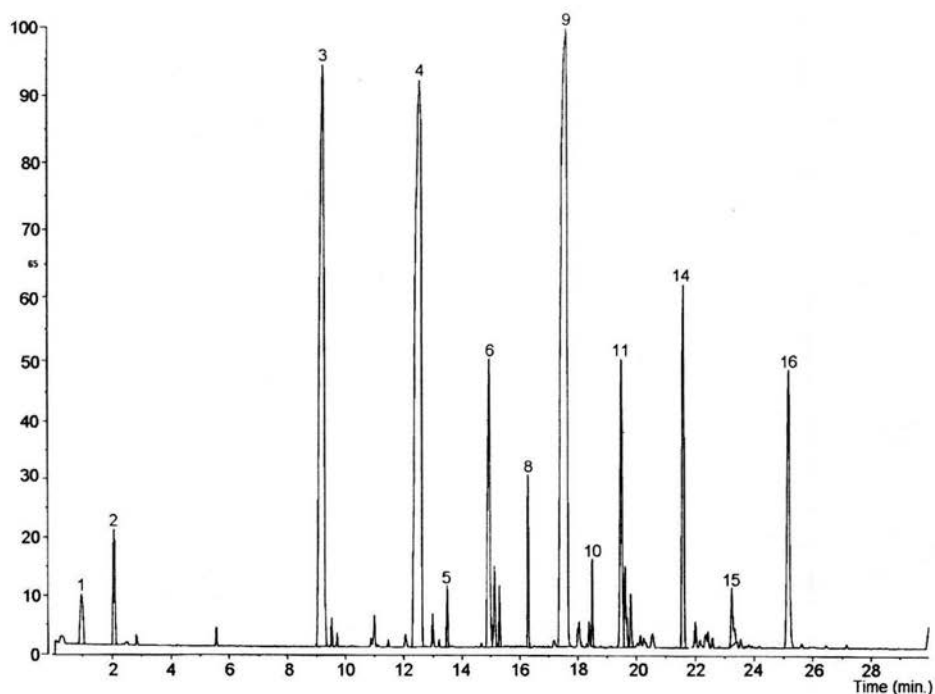


Figura 4.2.3.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del cis-PB con 1-octeno.

En la tabla 4.2.2 se muestran los productos de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **cis-1,4-PB** con **t-4-octeno**, empleando el catalizador I. La reacción se realizó utilizando relaciones de PB/OL = 1:1 y [C=C]/Ru = 4000; a una temperatura inferior a 50°C. El rendimiento de la reacción es del 92%. El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.2.2

Tabla 4.2.2.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con t-4-octeno (relación PB/OL = 1:1).

Pico ^a	Tiempo	M/z	Productos ^b	%
1	0.95	112	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	7.99
2-3	9.25-9.45	166	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = [CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_1\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	20.5
4-5	15.02-15.11	220	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = [CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	25.4
11-12	19.58-19.68	274	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = [CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	18.4
14-15	23.24-23.34	328	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = [CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_4\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	11.7

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.2.4.

^b Obtenidos por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

En la figura 4.2.4 se presenta el análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de reacción. Los espectros de masas de los productos obtenidos pueden verse en el apéndice (Figura 7.24 a 7.28).

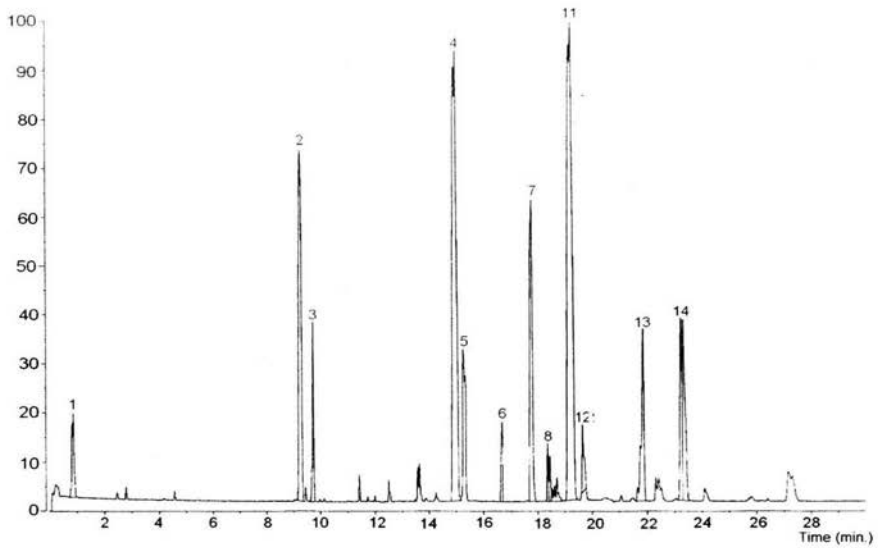


Figura 4.2.4.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del c-1,4-PB con t-4-octeno ($[C=C]/Ru = 4000$).

La tabla 4.2.3 muestra los productos de la reacción de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **cis-1,4-PB** con **trans-4-octeno**, empleando el catalizador I. La reacción se realizó utilizando relaciones de PB/OL = 1:1 y $[C=C]/Ru = 1000$; a una temperatura inferior a 50°C.

El rendimiento de la reacción es del 97%.

El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.2.3

Tabla 4.2.3.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con trans-4-octeno (relación PB/OL = 1:1).

Pico ^a	Tiempo	M/z	Productos ^b	%
1	4.57	112	$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH_3$	2.7
2-3	10.84- 11.03	166	$CH_3-(CH_2)_2-CH=[CH-CH_2-CH_2-CH]_1=CH-(CH_2)_2-CH_3$	33.8
4-7	16.65- 16.72	220	$CH_3-(CH_2)_2-CH=[CH-CH_2-CH_2-CH]_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$	28.2
8-10	21.69- 22.15	274	$CH_3-(CH_2)_2-CH=[CH-CH_2-CH_2-CH]_3=CH-(CH_2)_2-CH_3$	18.8
11-14	25.07- 25.82	328	$CH_3-(CH_2)_2-CH=[CH-CH_2-CH_2-CH]_4=CH-(CH_2)_2-CH_3$	11.1
16-17	29.15 30.40	382	$CH_3-(CH_2)_2-CH=[CH-CH_2-CH_2-CH]_5=CH-(CH_2)_2-CH_3$	4.1

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.2.5.

^b Obtenidos por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

Comparando los resultados mostrados en las tablas 4.2.2 y 4.2.3 para las reacciones del cis-1,4-PB con t-4-octeno, observamos que un incremento en la cantidad de catalizador, provoca un aumento en los productos de depolimerización, particularmente en el porcentaje obtenido de dieno monomérico (4,8-dodecadieno). El rendimiento obtenido en los productos de la reacción en la que se empleó una cantidad mayor de catalizador es del 97%, del cual, el 62% corresponde a los productos con un peso molecular mínimo, es decir con una y dos unidades de polibutadieno (tabla 4.2.3).

En la figura 4.2.5 se presenta el análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de reacción del *cis*-1,4-PB con *trans*-4-octeno, con relaciones de PB/OL = 1:1 y $[C=C]/Ru = 1000$. En dicha figura, los picos 2 y 3 identifican al 4,8-dodecadieno (dieno monomérico, esperado mayoritario). Los espectros de masas de los productos identificados pueden verse el apéndice (Figura 7.29 a 7.34).

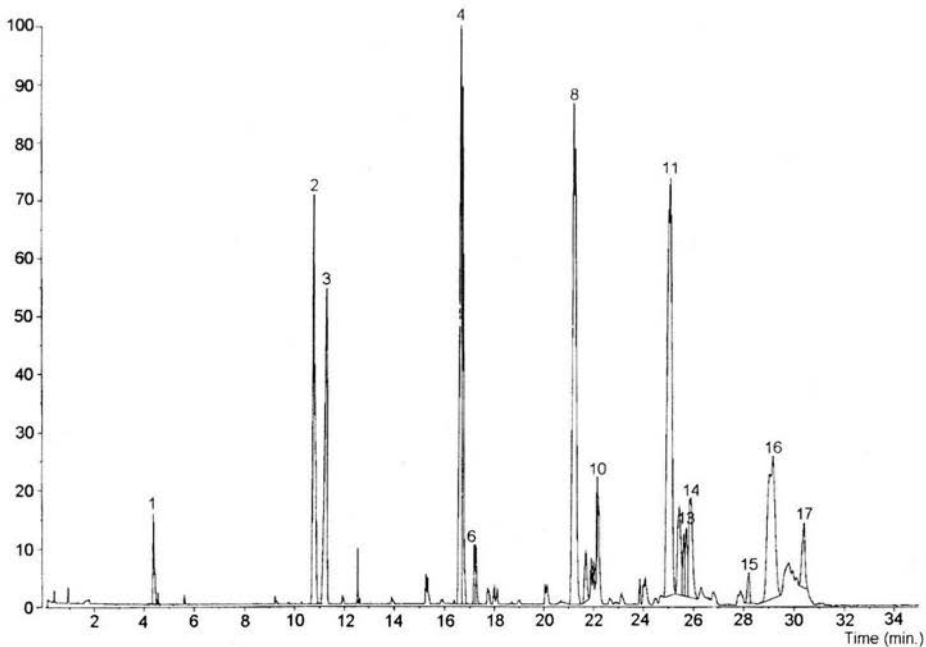


Figura 4.2.5.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del *c*-1,4-PB con *t*-4-octeno ($[C=C]/Ru = 1000$).

La tabla 4.2.4 muestra los productos de la reacción de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **cis-1,4-PB** con **cis-1,4-dicloro-2-buteno**, empleando el catalizador I. La reacción se realizó utilizando relaciones de PB/OL = 2:1 y $[C=C]/Ru = 1000$. La temperatura se mantuvo constante e inferior a 50°C.

El rendimiento de la reacción es 83%.

El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.2.4

Tabla 4.2.4.- Porcentaje de productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (relación PB/OL = 2:1).

Pico ^a	Tiempo	M/z	Productos ^b	%
3-4	7.06-7.49	125	Cl-CH ₂ -CH = CH-CH ₂ -Cl	16.5
5-6	14.63-14.72	179	Cl-CH ₂ -CH = [CH-CH ₂ -CH ₂ -CH] ₁ = CH-CH ₂ -Cl	7.8
7-15	19.57-27.41	233	Cl-CH ₂ -CH = [CH-CH ₂ -CH ₂ -CH] ₂ = CH-CH ₂ -Cl	62.1

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.2.6.

^b Obtenidos por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

Después de realizar la separación de los productos obtenidos de la reacción, por cromatografía de gases, se procedió a la identificación de los mismos por espectrometría de masas.

En la figura 4.2.6 se presenta el espectro de masas del Cl-CH₂-CH=[CH-CH₂-CH₂-CH]₂=CH-CH₂-Cl, producto de la reacción esperado como mayoritario, de acuerdo a la relación teórica.

Los espectros de masas de los productos separados pueden verse en el apéndice (Figura 7.35 a 7.36).

La reacción de depolimerización de polibutadieno en presencia de cis-1,4-dicloro-2-buteno condujo a la formación de productos bien definidos los cuales contienen grupos bis-cloroalil y cuya masa corresponde a la descrita por la relación teórica PB/OL =2:1.

La estructura de esos productos se ha confirmado por NMR ¹H.

En la figura 4.2.7 se presenta el espectro de RMN de ^1H para los productos de esta reacción, en él identificamos, a los protones olefínicos **b+b_i**, con un desplazamiento $\delta = 5.4$ ppm los cuales integran para 31.95, a los protones pertenecientes a las unidades monoméricas **c** con un $\delta = 2.1$ y una integración de 48.84 y los protones pertenecientes a los grupos terminales **a** con un $\delta = 4.0$ que integran para 18.77.

La relación teórica polímero/olefina con la que se realizó esta reacción es PB/OL = 2:1, por lo que el $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{-CH-CH}_2\text{-Cl}$ debe ocupar de un 70% a 80% en los productos de la reacción. Para efecto de identificación consideraremos sólo a este producto, la relación teórica existente entre los protones de los grupos terminales y los protones de los dobles enlaces es $(-\text{CH}_2\text{-}/\text{CH}=\text{CH}) 4/6 = 0.6$.

La relación experimental existente entre los protones de estos mismos grupos esta definida por $\mathbf{a/b+b_i} = 19.77/31.95 = 0.62$.

De acuerdo a lo anterior vemos claramente la correspondencia entre la relación teórica (0.60) y experimental (0.62).

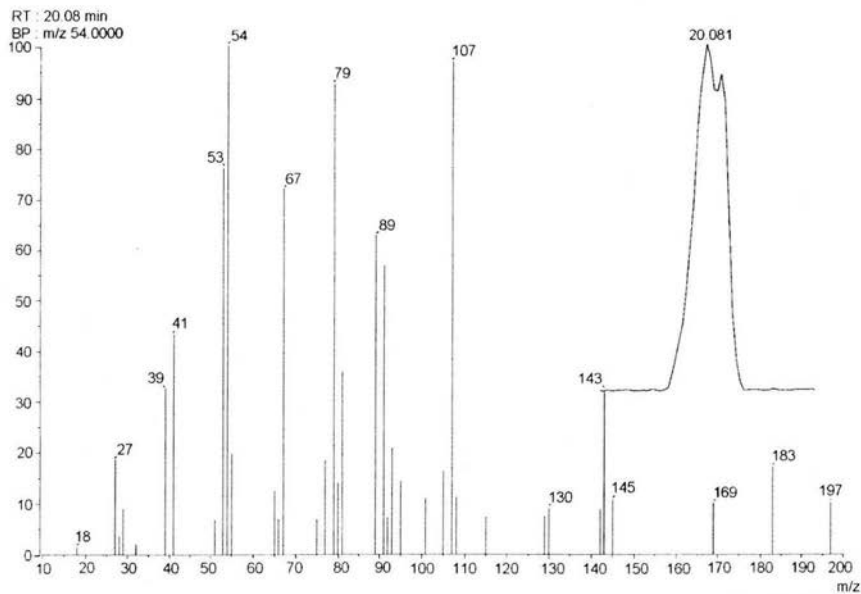


Figura 4.2.6.- Espectro de masas del $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{-CH-CH}_2\text{-Cl}$. Producto de la reacción del c-1,4-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.

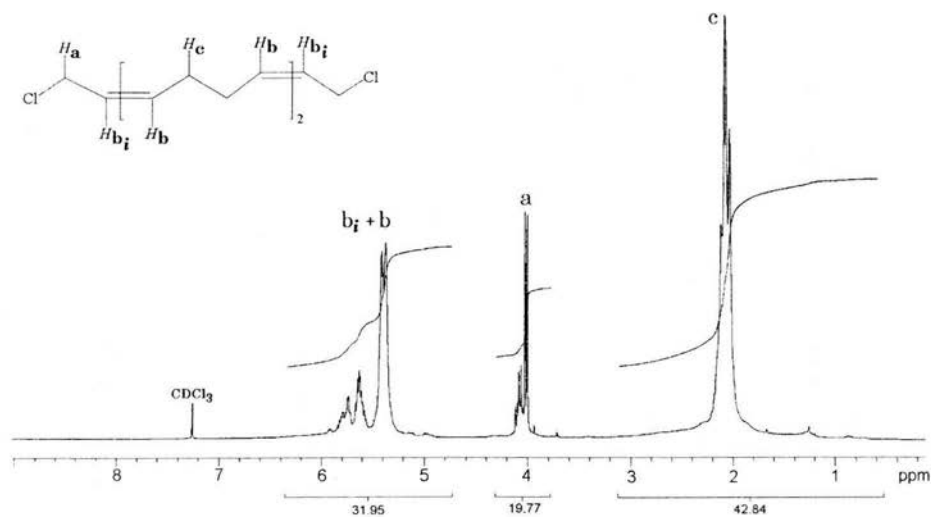


Figura 4.2.7.- Espectro de ^1H de NMR de los productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (Monómero/ ATC = 2:1).

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS BIEN DEFINIDOS (TELÉQUELICOS) VÍA DEPOLIMERIZACIÓN A PARTIR DE CIS-1,4-PB.

Se prepararon diversos polibutadienos telequélidos empleando la reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del cis-1,4-PB en presencia de olefinas simétricas y funcionalizadas. En la tabla 4.2.5 se muestran los productos de estas reacciones, de las que en general se obtienen altos rendimientos. También se observa una buena correspondencia entre el peso molecular teórico (controlado por la relación PB/OL) y el peso molecular calculado por NMR ^1H (considerando una incorporación total del polímero y la olefina).

La figura 4.2.8 muestra el espectro de NMR ^1H obtenido a partir de los productos de la reacción del cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno empleando las relaciones cis-1,4-PB/olefina = 8:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$. En dicha figura se observan a los protones olefínicos **c+c_i** con un $\delta = 5.3$ los cuales integran para 29.60, a los protones de los $-\text{CH}_2-$ pertenecientes a los grupos terminales **b** con un $\delta = 4.6$ y una integración de 6.71 y por último los protones de los $-\text{CH}_2-$ de las unidades monoméricas **d** y los protones pertenecientes a los metilos de los grupos terminales **a** con $\delta = 2.08$ y $\delta = 2.03$, respectivamente; por lo que en el espectro se presenta sólo un pico para ambas señales, con una integración de 62.70.

La relación experimental existente entre los protones **b/c+c_i** ($-\text{CH}_2-$ / $\text{CH}=\text{CH}$), coincide con la relación protónica teórica (4/18) determinada por PB/OL = 8:1.

Este ejemplo muestra la correspondencia existente entre los pesos moleculares teórico y experimental, de los diversos telequélidos sintetizados.

En el apéndice, se pueden observar los espectros de NMR de ^1H , para los productos de las reacciones **1**, **4**, **6**, **8** y **9** de la tabla 4.2.5.

El peso molecular de los telequélidos sintetizados (tabla 4.2.5) también fue determinado por cromatografía de permeación en gel. Los valores obtenidos presentan en general un índice de polidispersidad cercano a 2 y son ligeramente mayores que los pesos calculados por NMR ^1H y los obtenidos de las relaciones teóricas.

En la figura 4.2.9 se muestra el cromatograma GPC obtenido de los productos de la reacción de cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones cis-1,4-PB/olefina = 4:1 y $[C=C]/Ru = 2000$ (reacción 5, tabla 4.2.5).

En la figura 7.43 del apéndice se muestra la curva de GPC para los productos de la reacción del cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones cis-1,4-PB/olefina = 10:1 y $[C=C]/Ru = 2000$ (reacción 7, tabla 4.2.5) con $M_w = 820$, $M_w/M_n = 1.8$.

Tabla 4.2.5.- Productos de las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular, del cis-1,4-polibutadieno con diversas olefinas simétricas y funcionalizadas.

No.	A.T.C	Mon/ ATC	REN %	C=C/Ru	Mw ^b Teórico	Mw ^c NMR	Mw ^d GPC	Mw/Mn ^e
1	t-4-octeno	4:1	84.44	2000	328	436	544	2.1
2	t-4-octeno	8:1	95.07	2000	544	652	706	1.9
3	t-4-octeno	183:1		2000	9994	10048	10165	2.0
4	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	1:1	92.43	2000	226	266	-	-
5	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	4:1	94.12	2000	388	388	496	1.8
6	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	8:1	89.26	2000	604	604	766	1.9
7	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	10:1		2000	712	712	820	1.8
8	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	182:1		2000	10000	10270	10488	2.3
9	cis-1,4- dicloro-2- buteno	2:1	78.02	2000	233	233	233*	-

a.- las reacciones se realizaron a una temperatura aproximada de 50°C, utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente, en una atmósfera de nitrógeno.

b.- Peso molecular teórico. Considerando incorporación del A.T.C.

c.- Peso molecular por NMR ¹H considerando un promedio de los grupos funcionales.

d.- Determinado por GPC con cloroformo como eluyente. Los valores están reportados con base en estándares de poliestireno monodisperso.

*.-Peso molecular obtenido por medio de espectrometría de masas

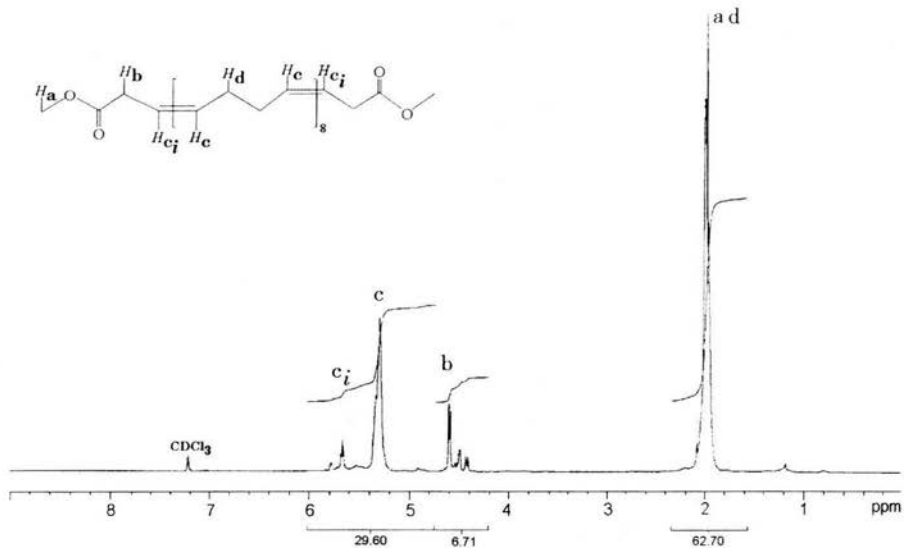


Figura 4.2.8.- Espectro de ^1H de NMR de los productos de depolimerización del cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxy-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).

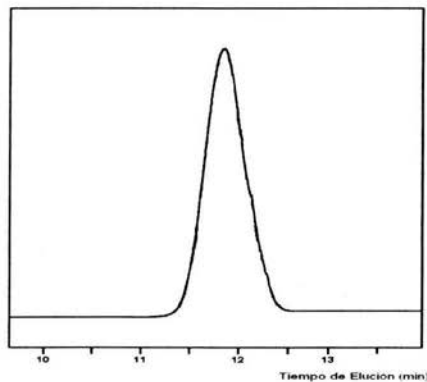


Figura 4.2.9.- Curva de GPC para los productos de reacción del cis-1,4-PB con c-1,4-diacetoxy-2-buteno, usando las relaciones PB/olefina = 4:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$. $M_w = 496$, PDI = 1.8.

Los resultados experimentales mostrados en la tabla 4.2.5 ponen de manifiesto la factibilidad de preparar productos bien definidos en cuanto al peso molecular y grupos terminales; dependiendo de la concentración de la olefina usada como agente de transferencia de cadena (A.T.C).

En la tabla 4.3.1, se utilizó como agente de transferencia de cadena una α -olefina y en las tablas 4.3.2 y 4.3.3 se usó una olefina simétrica (trans-4-octeno).

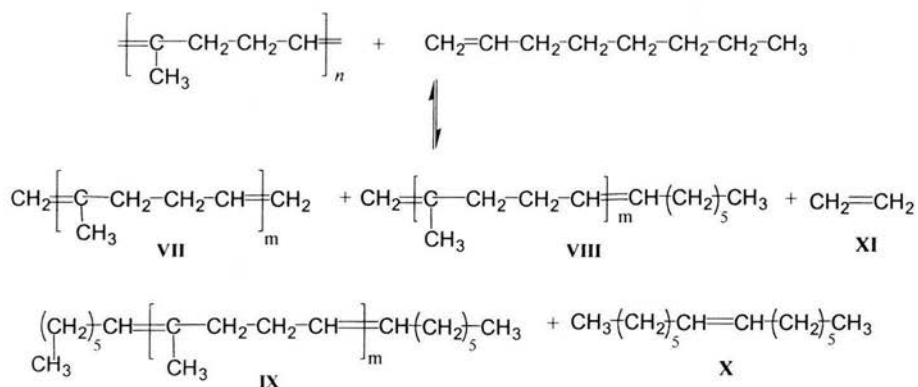


Figura 4.3.2.- Reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del HN con 1-octeno.

La tabla 4.3.1 muestra los productos de la reacción de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del HN (Mn = 491420, Mw = 1076210) con 1-octeno, empleando el catalizador I. La reacción se realizó utilizando relaciones de HN/OL = 1:1 y [C=C]/Ru = 2000. La temperatura se mantuvo constante e inferior a 50°C. El rendimiento de la reacción es del 87%.

El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.3.1.-Porcentaje de productos de depolimerización del HN con 1-octeno (relación HN/OL = 1:1).

Pico	Tiempo	m/z	Productos ^a	%
1	17.41	196	$\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	13.0
2	20.07	164	$\text{CH}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 = \text{CH}_2$	8.3
3	20.72	180	$\text{CH}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_1 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	14.2
4	21.53	232	$\text{CH}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 = \text{CH}_2$	6.0
5	22.35	248	$\text{CH}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	12.5
6	22.89	264	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_1 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	17.0
7	26.39	316	$\text{CH}_2 = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	9.2
8	28.59	332	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	11.6
9	32.56	400	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} = \left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	8.4

^a Obtenidos por espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

En la tabla 4.3.1 se observa que los productos de reacción del HN con 1-octeno, con una y dos unidades monoméricas, representan el 64%, de los cuales el 50% está constituido por dos de los tres dienos monoméricos esperados. El 2-metil-1,5-hexadieno (tercer dieno monomérico) no se detectó, debido a su alta volatilidad. Los espectros de masas de los dienos monoméricos VIII y IX, se muestran en el apéndice, en las Figuras 7.37 y 7.38.

En la tabla 4.3.2 se presentan los productos de la reacción depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **HN** con **trans-4-octeno**, empleando el catalizador **I**. La reacción se realizó utilizando relaciones de HN/OL = 1:1 y [C=C]/Ru = 2000; a una temperatura inferior a 50°C.

El rendimiento de la reacción es del 96%.

El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.2.- Porcentaje de productos de depolimerización HN con trans-4-octeno (relación HN/OL = 1:1).

Pico ^a	Tiempo	M/z	Productos ^b	%
1	2.32	112	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH = CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	3.48
3	9.46	180	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH= [C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_1\text{= CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	28.5
4-7	15.30- 15.78	248	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH= [C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{= CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	23.6
8-10	19.68- 20.75	316	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH= [C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{= CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	15.0
11-12	25.45- 25.57	384	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH= [C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_4\text{= CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ CH ₃	11.9

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.3.3.

^b Obtenidos espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 4.3.2, los productos de depolimerización con una y dos unidades de poliisopreno representan el 52% del total de los productos de reacción.

En la figura 4.3.3 se presenta el análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de reacción, en el cual el pico 3 representa al 5-metil-4,8-dodecadieno (dieno monomérico, producto esperado como mayoritario). El espectro de masas, de este mismo producto, se muestra en el apéndice (Figura 7.39).

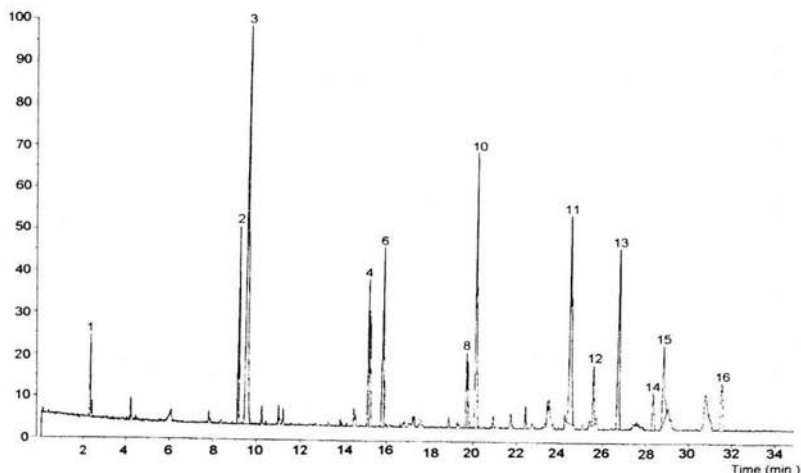


Figura 4.3.3.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del HN con *trans*-4-octeno (HN/OL = 1:1).

En la tabla 4.3.3 se muestran los productos de la reacción de depolimerización por metátesis, vía intermolecular del **HN** con ***trans*-4-octeno**, empleando el catalizador **I**. La reacción se realizó utilizando relaciones de HN/OL = 4:1 y $[C=C]/Ru = 1000$; a una temperatura inferior a $50^{\circ}C$. El método de caracterización empleado fue cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-SM). Estos resultados se muestran en la tabla 4.3.3.

Tabla 4.3.3.- Porcentaje de productos de depolimerización del HN con *trans*-4-octeno (relación HN/OL = 4:1).

Pico ^a	Tiempo	M/z	Productos ^b	%
1	6.32	180	$CH_3-(CH_2)_2-CH= \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{[C-CH_2-CH_2-CH]}_1 = CH-(CH_2)_2-CH_3$	4.3
2-3	14.72-15.51	248	$CH_3-(CH_2)_2-CH= \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{[C-CH_2-CH_2-CH]}_2 = CH-(CH_2)_2-CH_3$	5.4
7-9	20.58-21.82	316	$CH_3-(CH_2)_2-CH= \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{[C-CH_2-CH_2-CH]}_3 = CH-(CH_2)_2-CH_3$	8.5
11-14	23.98-25.84	384	$CH_3-(CH_2)_2-CH= \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{[C-CH_2-CH_2-CH]}_4 = CH-(CH_2)_2-CH_3$	45.3
18	33.12	452	$CH_3-(CH_2)_2-CH= \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{[C-CH_2-CH_2-CH]}_5 = CH-(CH_2)_2-CH_3$	16.9

^a Los picos mencionados corresponden a la figura 4.3.4.

^b Obtenidos espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases.

De acuerdo a la relación teórica $\text{HN/olefina} = 4:1$, para la reacción de depolimerización del HN con t-4-octeno, el oligómero con cuatro unidades de isopreno; debe aparecer como producto mayoritario de la reacción.

En la tabla 4.3.2 vemos que este producto representa el 45%.

En la figura 4.3.4 se presenta el análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de reacción, en el cual los picos 11-14 corresponden con el producto esperado (cuatro unidades de isopreno). El espectro de masas de este producto se muestra en el apéndice (Figura 7.40).

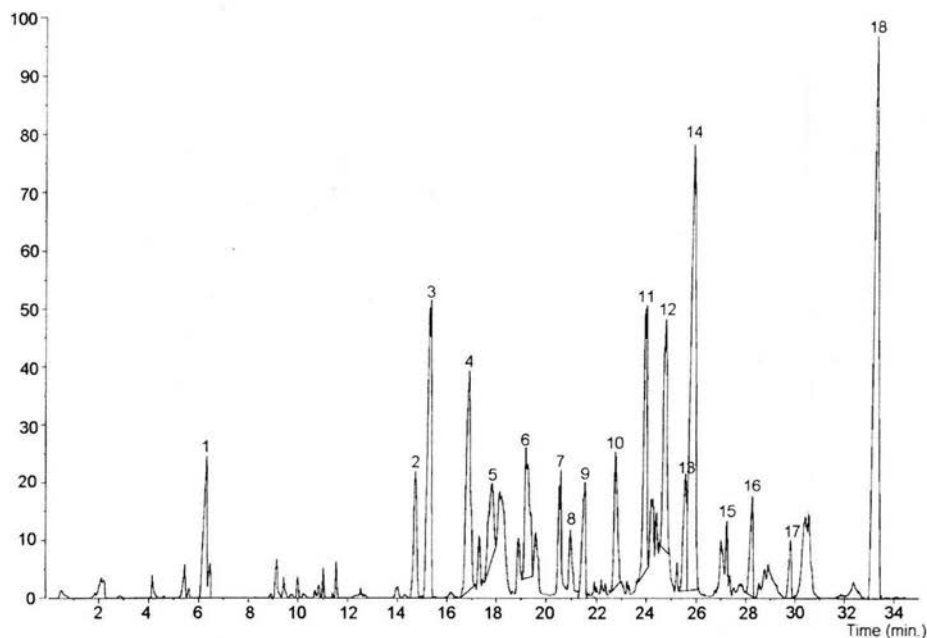


Figura 4.3.4.- Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los productos de depolimerización intermolecular del HN con trans-4-octeno ($\text{HN/OL} = 4:1$).

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS BIEN DEFINIDOS (TELEQUÉLICOS) VÍA DEPOLIMERIZACIÓN A PARTIR DE HN.

Empleando la reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del HN en presencia de olefinas simétricas y funcionalizadas, se prepararon diversos poliisoprenos telequéricos.

La tabla 4.3.4 muestra los productos de estas reacciones, de las que en general se obtienen rendimientos altos.

Comparando el peso molecular teórico de los telequéricos sintetizados, con los pesos moleculares obtenidos por NMR ^1H y GPC; notamos que en general existe una buena concordancia entre ellos, a pesar de los valores ligeramente mayores mostrados en los pesos moleculares obtenidos por GPC.

Lo anterior se observa en las figuras 4.3.5 y 4.3.6 para los productos de reacción del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno y relaciones HN/olefina = 8:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$ (reacción 6, tabla 4.3.4).

En la figura 4.3.5 se muestra el espectro de NMR de ^1H , a partir del cual se puede calcular peso molecular comparando la relación protónica experimental ($b/c+c_i = 10.13/23.72 = 0.42$) con la relación teórica determinada por la relación entre los protones de los grupos terminales y los protones de los dobles enlaces del oligómero de 8 unidades de isopreno = $4/10 = 0.4$. Debido a la correspondencia que existe entre ambos (0.42 con 0.40) determinamos que el peso molecular corresponde a $M_w = 760$. En la figura 4.3.6 se muestra el cromatograma GPC para los productos de la misma reacción, en el que $M_w = 860$.

En el apéndice, se pueden observar los espectros de NMR de ^1H , para los productos de las reacciones 3, 6 y 9 de la tabla 4.3.4 y; en las figuras 7.41 y 7.42, se muestran las curvas de GPC para los productos de las reacciones del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina = 10:1 y $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru} = 2000$ (reacción 7, tabla 4.3.4) con un peso molecular promedio en peso de $M_w = 989$, $M_w/M_n = 1.8$, y HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, con HN/olefina = 145:1 y

$[C=C]/Ru = 2000$ (reacción 8, tabla 4.3.4) con peso molecular promedio en peso de $M_w = 10304$, $M_w/M_n = 2.1$.

Los resultados experimentales nuevamente nos hablan de la factibilidad de obtener productos bien definidos, en cuanto a su peso molecular y grupos terminales; dependiendo de la concentración de la olefina usada como agente de transferencia de cadena (A.T.C).

Tabla 4.3.4.- Reacciones de hule natural con α -olefinas, olefinas simétricas y funcionalizadas.

No.	A.T.C	Mon/ ATC	REN %	C=C/Ru	M_w^b Teórico	M_w^c NMR	M_w^d GPC	M_w/M_n^e
1	t-4-octeno	4:1	81.68	2000	384	452	-	-
2	t-4-octeno	8:1	97.54	2000	656	792	-	-
3	t-4-octeno	146:1		2000	10040	10108	10245	2.0
4	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	1:1	79.82	2000	240	240	-	-
5	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	4:1	93.82	2000	444	580	594	1.9
6	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	8:1	95.09	2000	716	716	860	1.9
7	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	10:1		2000	852	852	989	1.8
8	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	145:1		2000	10032	10236	10304	2.1
9	cis-1,4- diacetoxi- 2-buteno	292:1		2000	20028	20096	21083	2.4

a.- las reacciones se realizaron a una temperatura aproximada de 50°C, utilizando 1,2-dicloroetano como disolvente, en una atmósfera de nitrógeno.

b.- Peso molecular teórico. Considerando incorporación del agente de transferencia de cadena (A.T.C).

c.- Peso molecular por NMR 1H considerando un promedio de los grupos funcionales.

d.- Determinado por GPC con cloroformo como eluyente. Los valores están reportados con base en estándares de poliestireno monodisperso.

*.-Peso molecular obtenido por medio de espectrometría de masas.

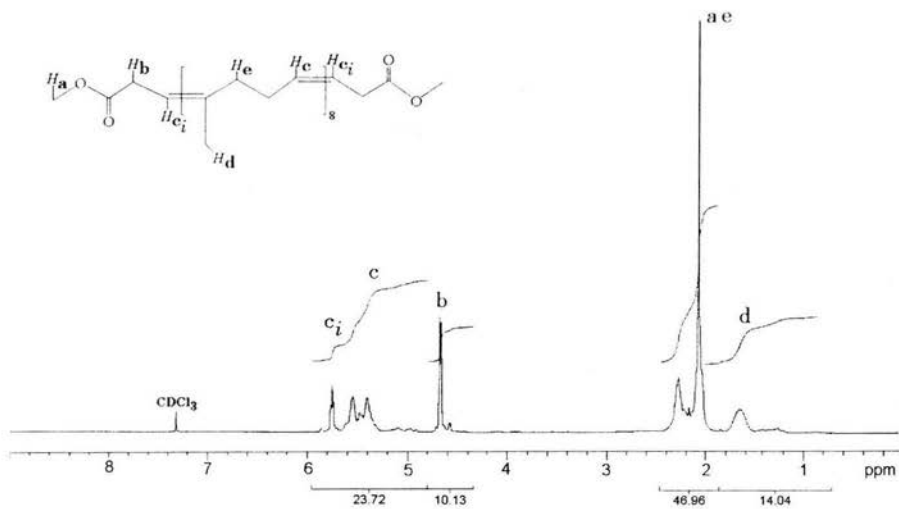


Figura 4.3.5.- Espectro de 1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).

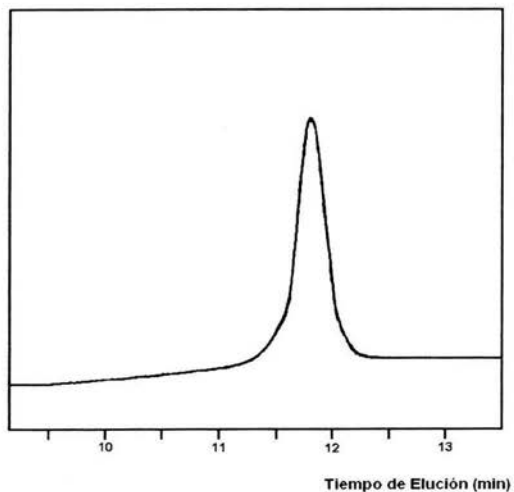


Figura 4.3.6.- Curva de GPC obtenido de los productos de reacción del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina = 8:1 y $[C=C]/Ru = 2000$. $M_w = 860$, $PDI = 1.9$.

En la figura siguiente se presenta el mecanismo a detalle, por el cual ocurre la reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular del hule natural y del polibutadieno, mediante la cual se pueden obtener los diversos oligómeros telequéricos.

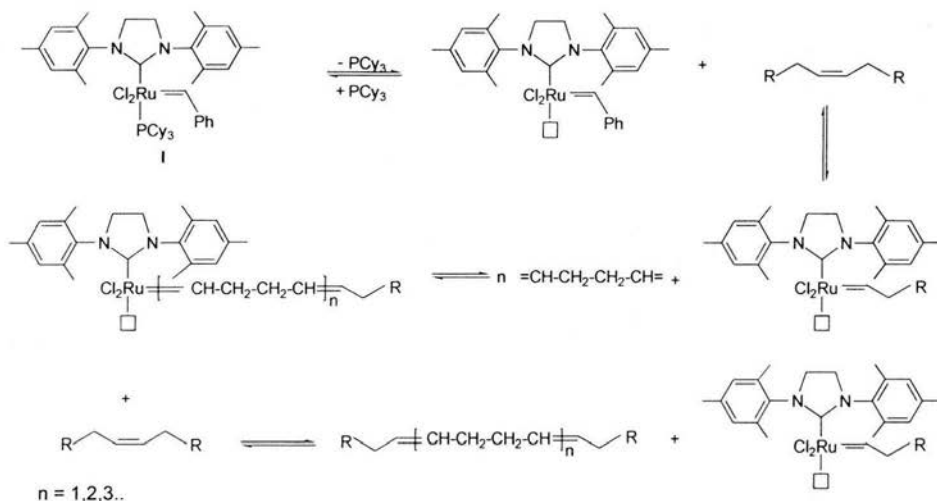
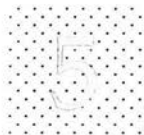
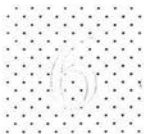


Figura 4.3.7.- Mecanismo de la reacción de depolimerización metátesis vía intermolecular.



- CONCLUSIONES

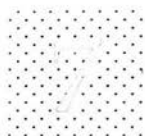
- Se demostró la factibilidad de sintetizar oligómeros con estructura bien definida y peso molecular controlado a partir del hule natural, del cis-1,4-polibutadieno y de distintas olefinas lineales simétricas y asimétricas.
- Se demostró la eficiencia de los catalizadores de Grubbs de la segunda generación, en las reacciones de depolimerización por metátesis vía intermolecular del hule natural y del cis-polibutadieno y su tolerancia a las distintas olefinas funcionalizadas.
- Se logró la depolimerización por metátesis vía intermolecular del hule natural y del cis-1,4-polibutadieno a altas concentraciones, lo que significa que es posible hacer la degradación de hules sin disolvente. Esto es muy importante para lograr la degradación de hules reticulados y desechos industriales, basados en hule natural y polibutadieno.



- BIBLIOGRAFÍA

- [1].- Stevens, P. M., Polymer chemistry, Oxford, 1999, p. 35-37, 169-170, 189-190, 252-254, 476-479.
- [2].- Kirk, Encyclopedia of chemical technology, fourth edition, 1994, vol.9, 911-916.
- [3].- <http://memders.tripod.com>
- [4].- 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.
- [5].- www.psrc.usm.edu/index.htm
- [6].- Journal of chemical education, vol.58, no.11, 1981, p.836-861.
- [7].- McMurry, John, Química orgánica, ed. Iberoamericana, 1995, 1163-1174.
- [8].- Arcos Garfias Jair Alejandro, Estudio teórico y experimental de la degradación catalítica del hule natural, Tesis Profesional de Ingeniería Química, Facultad de Química, México, D.F., 2001.
- [9].- Ivin, J.K.; Olefin Metathesis; Academic Press Inc.; Londres, 1983, p.1-10, 375-380, 385, 397-402.
- [10].- Grubbs H.R., Tranka M.T., Acc. Chem., 34, p. 18-29.
- [11].- Hoffma W., Rubber Technology Handbook, Hanser/gardner publication, 1994, p.130.
- [12].- Chemical and Engineering News, 2002, p. 29-38.
- [13].- Truett L.W., Johnson D.R., Montague B.A., Am.Chem., 1960, 82, p.2337.
- [14].- Tlenkopatchev M.A., Barcenas A., Fomine S., Macromol. Theory Simul., 2001, Vol.10, p. 729-735.
- [15].- Tlenkopatchev M.A., Barcenas A., Fomine S., Macromol. Theory Simul., 2001, Vol.10, p. 441-446.
- [16].- Scott K.W.; Calderon N.; Ofstead E.A.; Judy W.A.; Waard J.P.; Am. Chem. 1976;177, p.1707.

- [17].- Korshak Y.V; Tlenkopatchev M.A; Timofeeva G.I., Pavlova S.A., Dolgoplosk B.A., *Dolk Chem. (Engl.)*, 1976,226,p.156.
- [18].-Natta G., Dall'Asta G., and Mazzanti G., *Angew. Chem.Int.*, 1964,3,p.723.
- [19].-Kropacheva E.N., Sterenzat D.E., Patrushin Y.A., Dolgoplosk B.A., *Dol'kl. Chem. (Engl.)*, 1972, 206, p.776.
- [20].- Korshak Y.V., Dolgoplosk B.A., Tlenkopatchev M.A., *Red. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1977,96,M64.
- [21].- Chauvin Y., Commereuc D., Zaborowski G., *Makromol. Chem.*, 1978, 179, p.1285.
- [22].- Patton, J., Boncella J., and Wagener, K., *Macromolecules*, 1992, 25, p.3862.
- [23].- Korshak Y.V; Tlenkopatchev M.A;Dolgoplosk, B.A. *J. Mol. Catal.*, 1982,15, p.207.
- [24].- Tlenkopatchev M.A., Barcenas A., Fomine S., *Macromol. Theory Simul.*,1999,8,p.518-585.
- [25].- Ast W., Hummel K., *Naturwiss.*, 1970,57, p.545.
- [26].- Hummel K. And Ast W., *Makromol Chem.*, 1973, 39, p.166.
- [27].- Grubbs H.R., Tranka M.T., The development of functional group tolerant ROMP catalysis., *J. Macromol. Chem.* 1994,1829-1833.
- [28].- Furstner Alois, *Olefin Metathesis and beyond*, *Angew. Chem.*, 2000,39,3012-3043.
- [29].- Nguyen,S.T.,Grubbs,R.H., Syntheses and activities of new single-component, *Am. Chem.*,1993,115, 9858-9859.
- [30].- Sun,S.F.,*Physical Chemistry of macromolecules*, Basic principles and issues, John Wiley and sons inc., 1994, p.53, 64-65.
- [31].- Seymour Raymond B.; Carraher Charles E.; *Introducción a la química de los polímeros*; Editorial Reverté, tercera edición, pp. 91 – 100.



- APÉNDICE.

ESPECTROS DE NMR ^1H , DE MASAS Y CURVAS DE GPC.

Figura 7.1.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con 1-octeno (Monómero/ATC = 1:1).	99
Figura 7.2.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con t-4-octeno (Monómero/ATC = 1:1).	99
Figura 7.3.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con t-4-octeno (Monómero/ATC = 4:1).	100
Figura 7.4.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 1:1).	100
Figura 7.5.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).	101
Figura 7.6.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 182:1).	101
Figura 7.7.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (Monómero/ ATC = 2:1).	102
Figura 7.8.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con 1-octeno (Monómero/ ATC = 2:1).	102
Figura 7.9.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con t-4-octeno (Monómero/ ATC = 1:1).	103
Figura 7.10.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con t-4-octeno (Monómero/ ATC = 146:1).	103
Figura 7.11.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).	104
Figura 7.12.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 292:1).	104

Figura 7.13.- Espectro de masas del 1-octeno.	105
Figura 7.14.- Espectro de masas de $\text{CH}_2=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_1=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Dieno monomérico producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.....	105
Figura 7.15.-Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	106
Figura 7.16.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2= \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	106
Figura 7.17.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2= \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	107
Figura 7.18.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2= \text{CH}_2$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	107
Figura 7.19.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_1=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Dieno monomérico producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	108
Figura 7.20.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_3= \text{CH}_2$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	108
Figura 7.21.- Espectro de masas del $\text{CH}_2=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_3=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.	109
Figura 7.22.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1- octeno.....	109
Figura 7.23.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH} =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_3=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1- octeno.....	110
Figura 7.24.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_1=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$. Dieno monomérico, producto de reacción del c-PB con t-4- octeno.....	110
Figura 7.25.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} =[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$. Producto de reacción de depolimerización del c-PB con t-4- octeno.....	111

Figura 7.26.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_3\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	111
Figura 7.27.-Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_4\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	112
Figura 7.28.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_4\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	112
Figura 7.29.- Espectro de masas del 4-octeno.....	113
Figura 7.30.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_1\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Dieno monomérico, producto de reacción del c-PB con t-4- octeno.....	113
Figura 7.31.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	114
Figura 7.32.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$.Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	114
Figura 7.33.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_3\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	115
Figura 7.34.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_5\text{=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.....	115
Figura 7.35.- Espectro de masas del $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_1\text{=CH-CH}_2\text{-Cl}$. Producto de reacción del c-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.....	116
Figura 7.36.-Espectro de masas del $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{=CH-}$ CH_2Cl .Producto de la reacción del c-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.....	116
Figura 7.37.-Espectro de masas del $\text{CH}_2=[\underset{\text{CH}_3}{\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}}]_2\text{=CH(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del HN con 1-octeno.....	117
Figura 7.38.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}=[\underset{\text{CH}_3}{\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}}]_1\text{=CH(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Dieno monomérico, producto de la reacción del HN con 1-octeno.....	117
Figura 7.39.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=[\underset{\text{CH}_3}{\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}}]_1\text{=CH(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Dieno monomérico, producto de la reacción del HN con 4-octeno.....	118

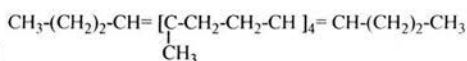


Figura 7.40.- Espectro de masas del
 Producto de la reacción de depolimerización del HN con t-4-octeno. 118

Figura 7.41.- Curva de GPC obtenida de los productos de reacción del HN con
 cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina =10:1 y
 [C=C]/Ru = 2000. MW = 989, PDI = 1.8. 119

Figura 7.42.- Curva de GPC obtenida de los productos de reacción del HN con
 cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina = 145:1 y
 [C=C]/Ru = 2000. Mw = 10 304, PDI = 2.1. 119

Figura 7.43.- Curva de GPC de los productos de reacción del cis-1,4-PB con cis-
 1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones cis-1,4-PB/olefina = 10:1 y
 [C=C]/Ru = 2000. Mw = 820, PDI = 1.8. 120

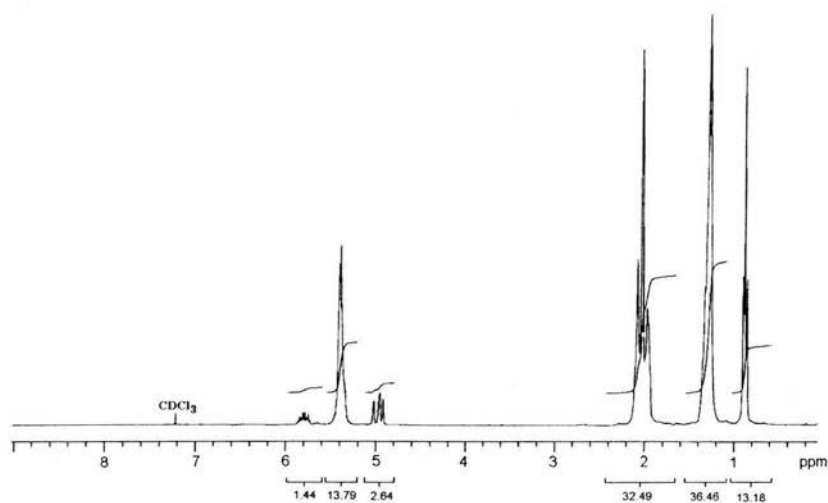


Figura 7.1.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con 1-octeno (Monómero/ATC = 1:1).

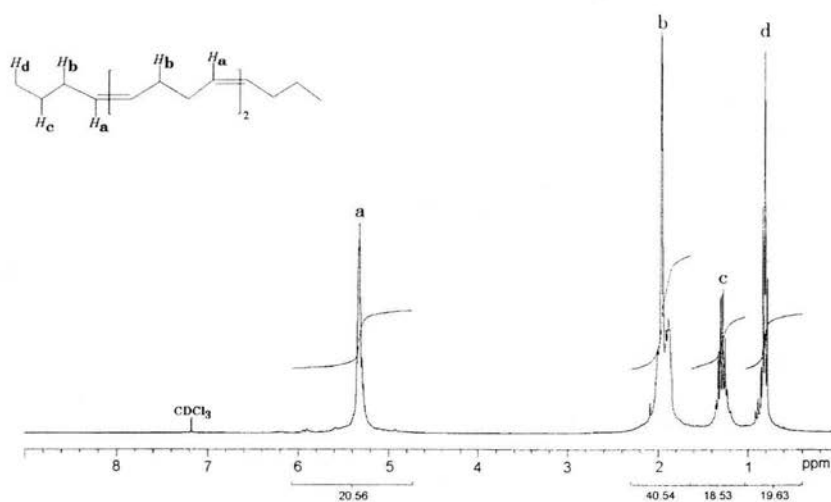


Figura 7.2.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con t-4-octeno (Monómero/ATC = 1:1).

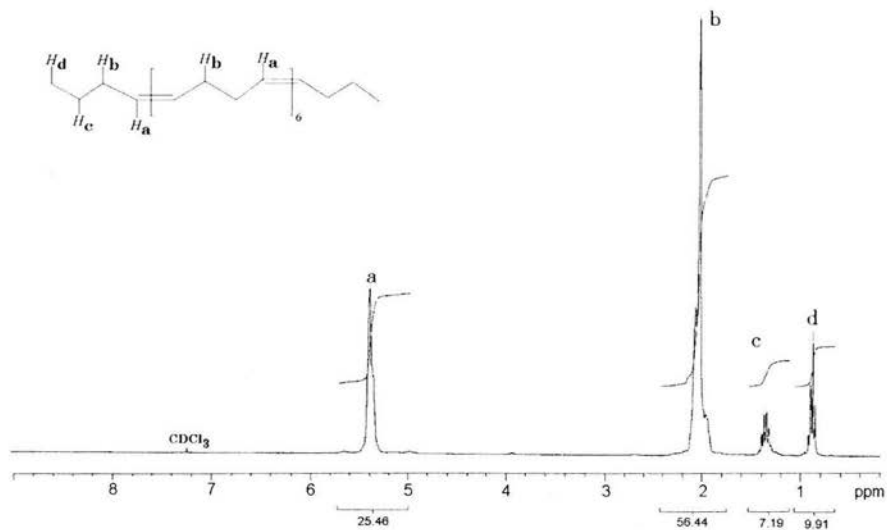


Figura 7.3.- Espectro ¹H de NMR de los productos de depolimerización del PB con t-4-octeno (Monómero/ATC = 4:1).

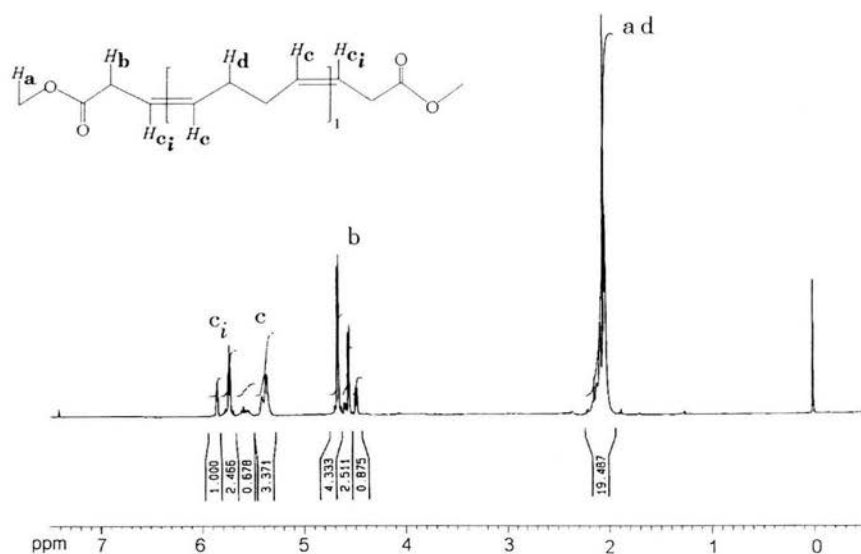


Figura 7.4.- Espectro ¹H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxy-2-buteno (Monómero/ ATC = 1:1).

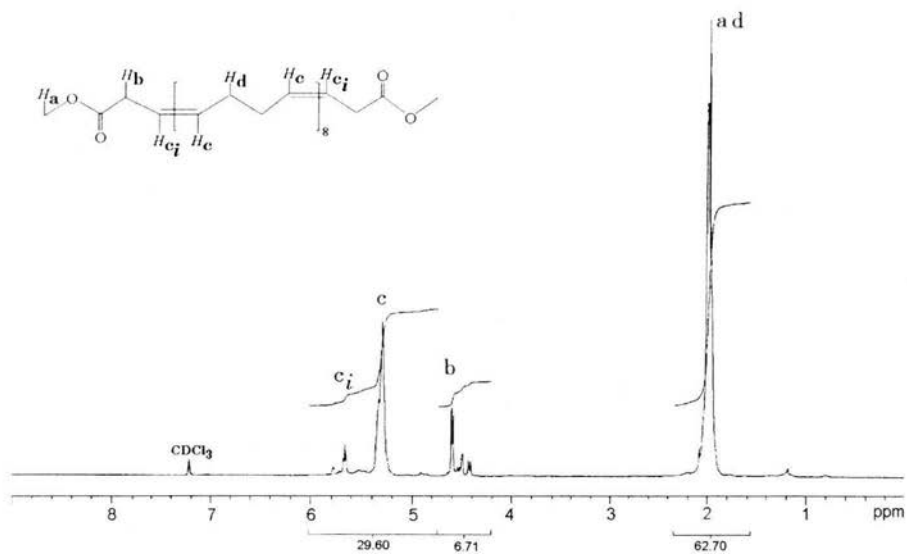


Figura 7.5.- Espectro 1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxy-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).

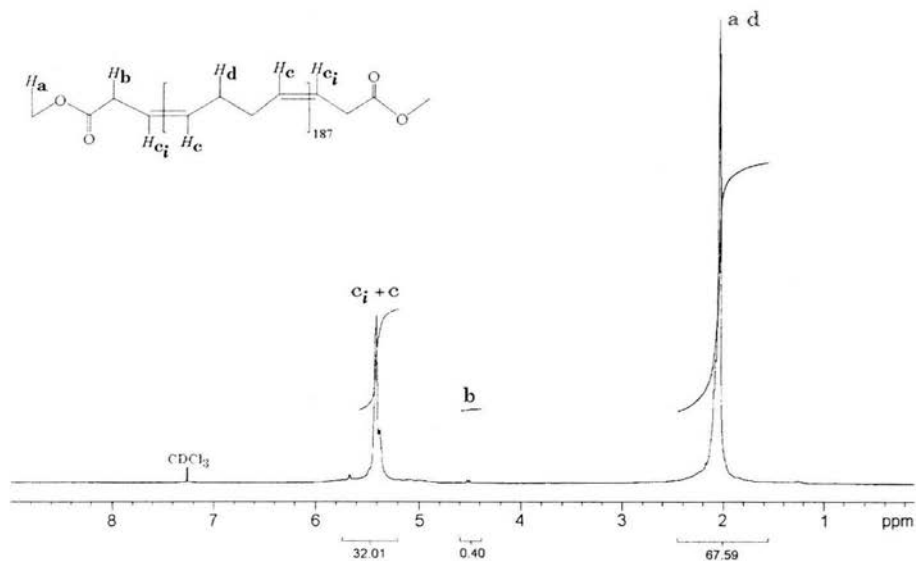


Figura 7.6.- Espectro 1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-diacetoxy-2-buteno (Monómero/ ATC = 182:1).

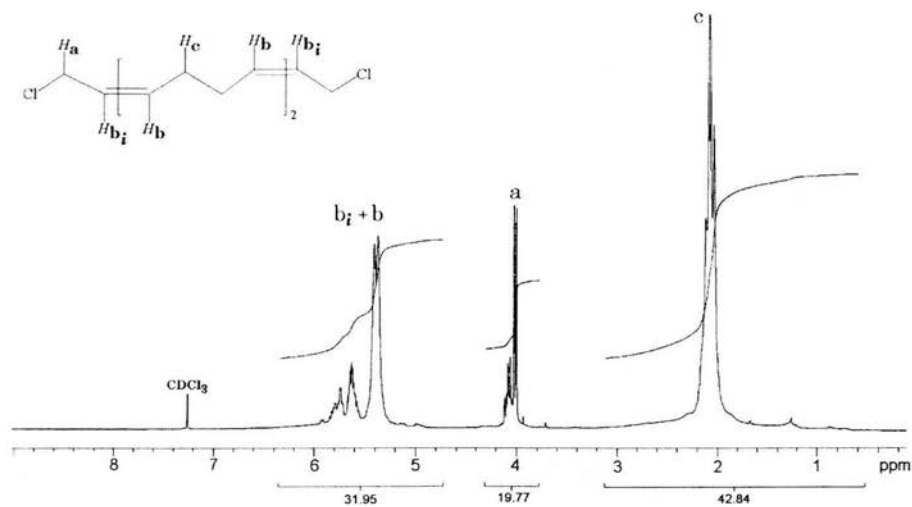


Figura 7.7.- Espectro 1H de NMR de los productos de depolimerización del PB con cis-1,4-dicloro-2-buteno (Monómero/ ATC = 2:1).

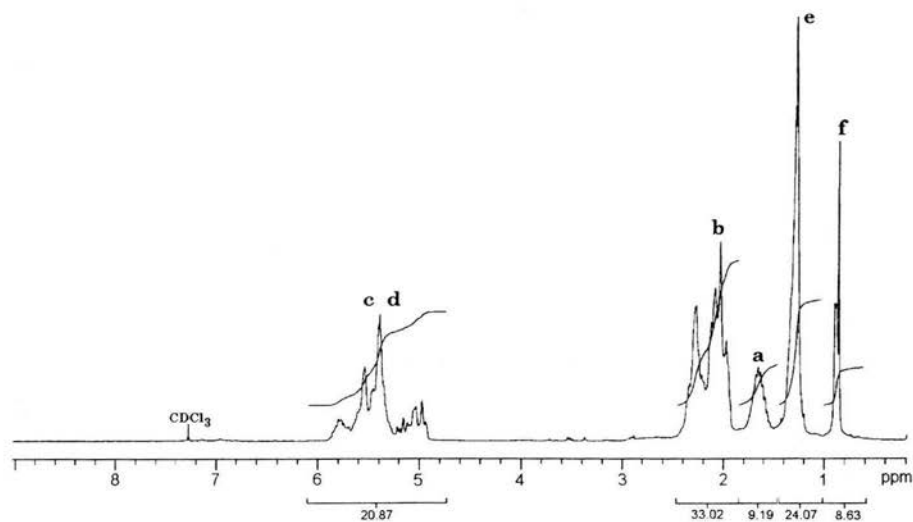


Figura 7.8.- Espectro 1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con 1-octeno (Monómero/ ATC = 2:1).

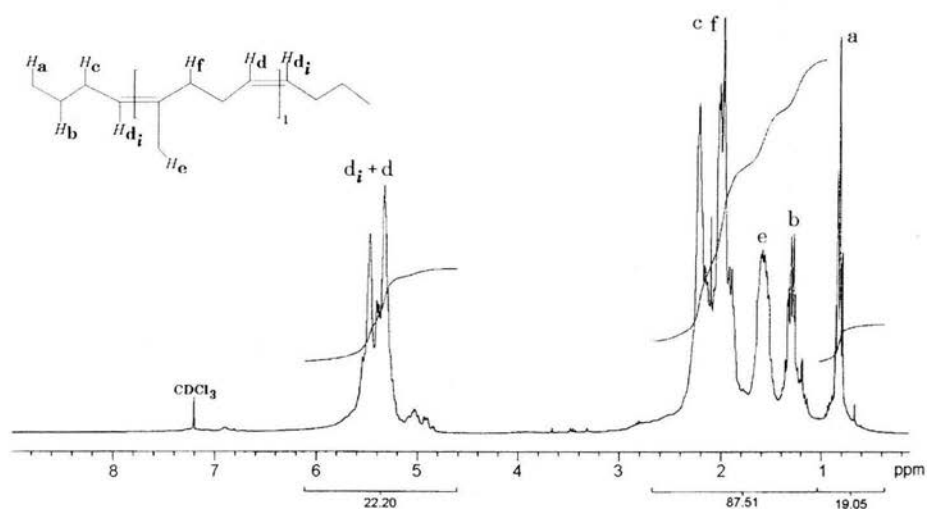


Figura 7.9.- Espectro ¹H de NMR de los productos de depolimerización del HN con t-4-octeno (Monómero/ ATC = 1:1).

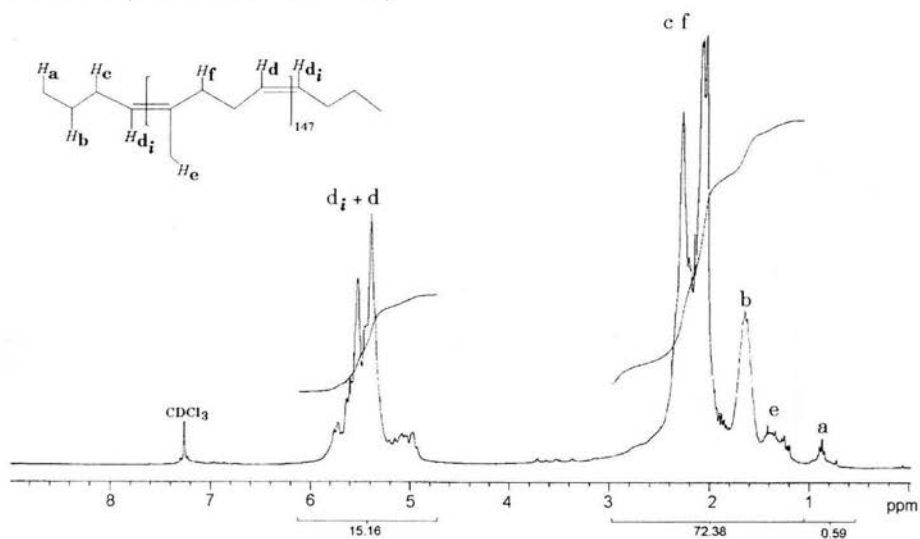


Figura 7.10.- Espectro ¹H de NMR de los productos de depolimerización del HN con t-4-octeno (Monómero/ ATC = 146:1).

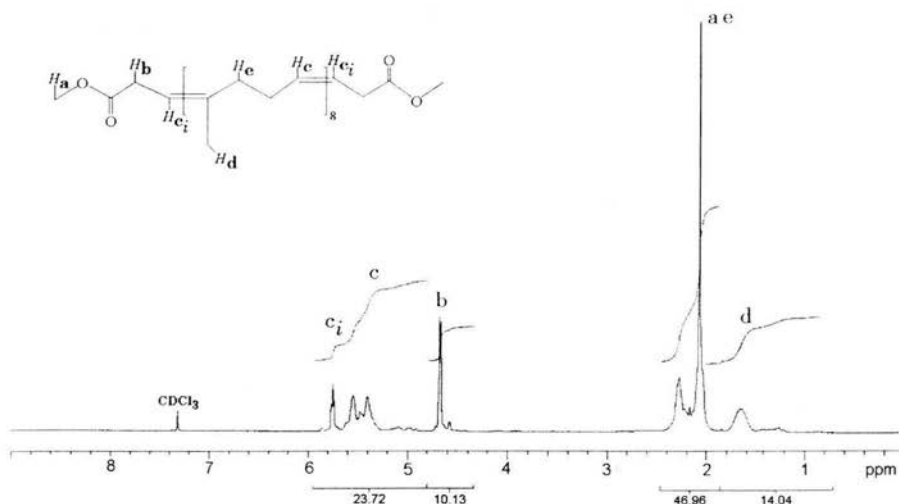


Figura 7.11.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 8:1).

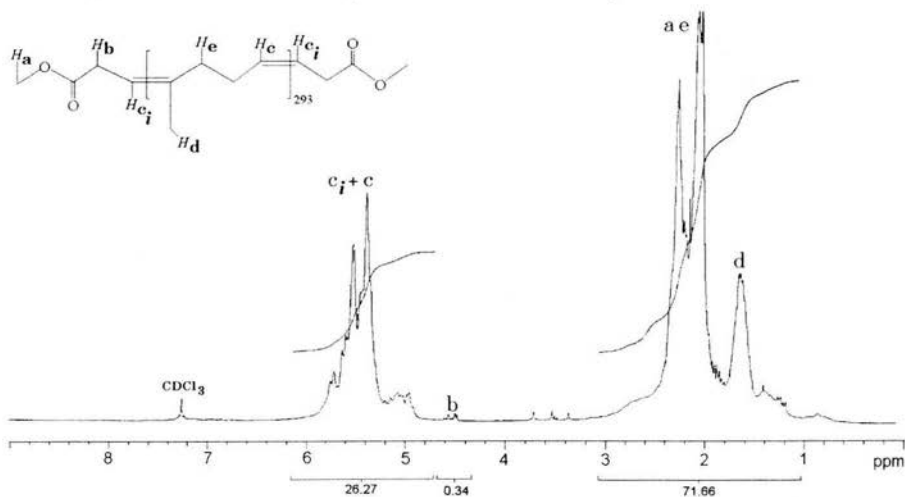


Figura 7.12.- Espectro ^1H de NMR de los productos de depolimerización del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (Monómero/ ATC = 292:1)

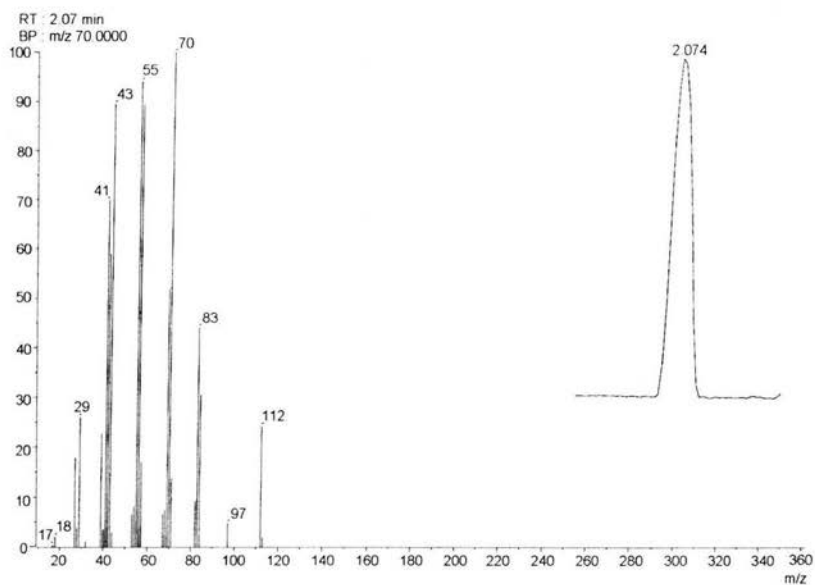


Figura 7.13.- Espectro de masas del 1-octeno.

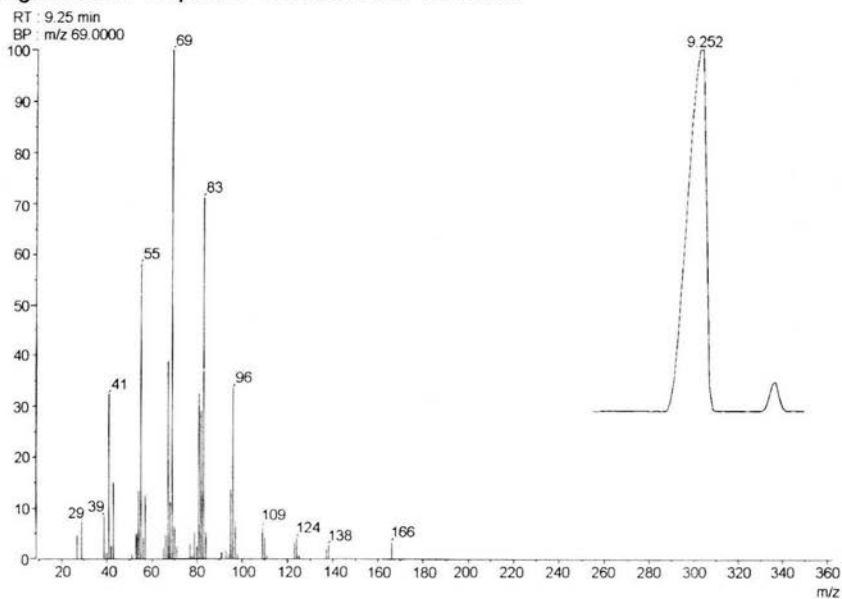


Figura 7.14.- Espectro de masas de $\text{CH}_2=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_1=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Dieno monomérico producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

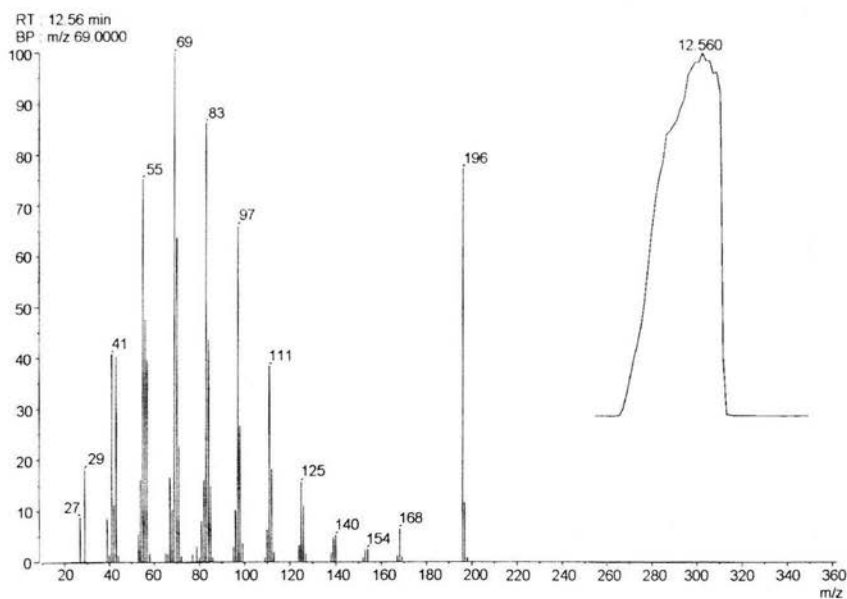


Figura 7.15.-Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

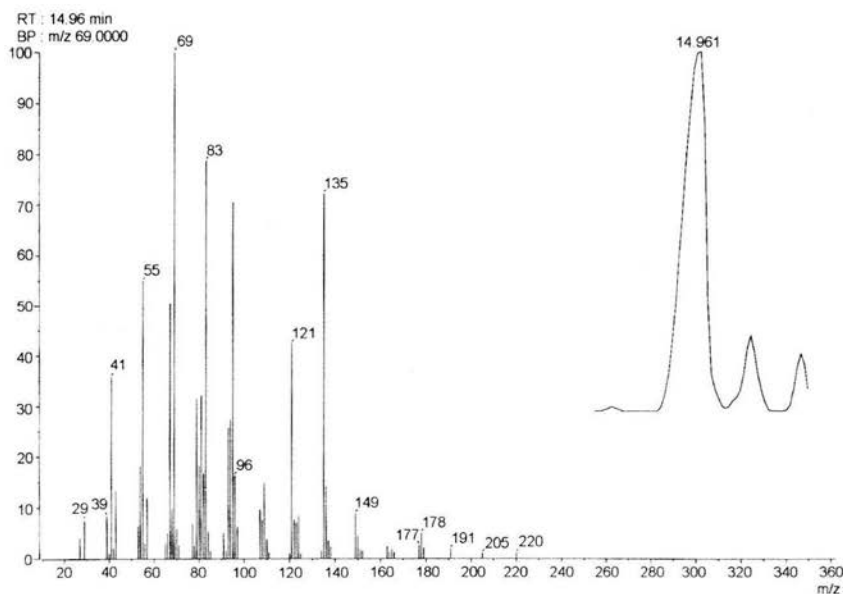


Figura 7.16.- Espectro de masas del $\text{CH}_2\text{=[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

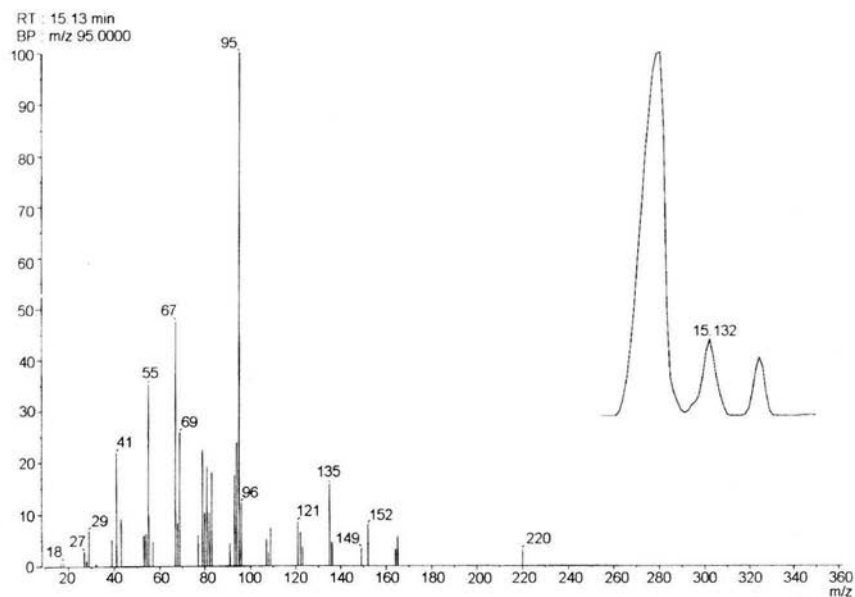


Figura 7.17.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 = [\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

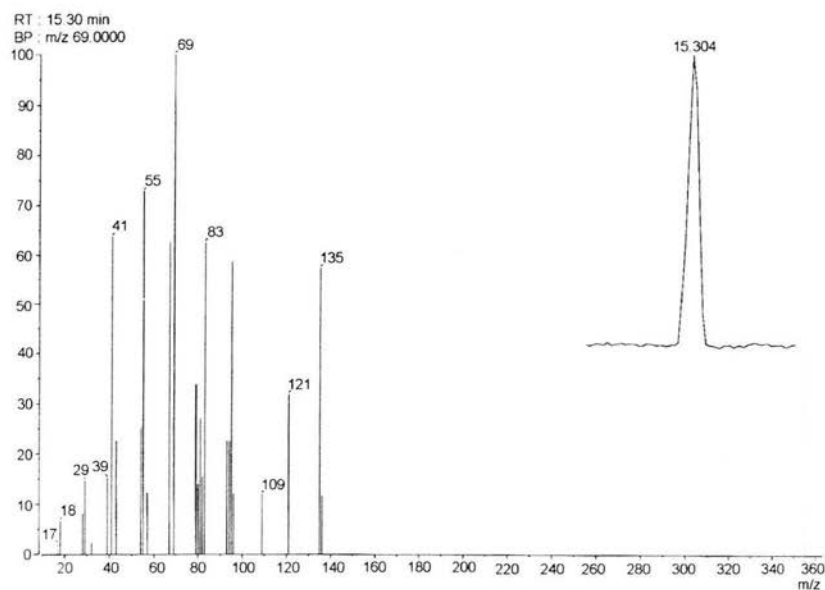


Figura 7.18.- Espectro de masas del $\text{CH}_2 = [\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2 = \text{CH}_2$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

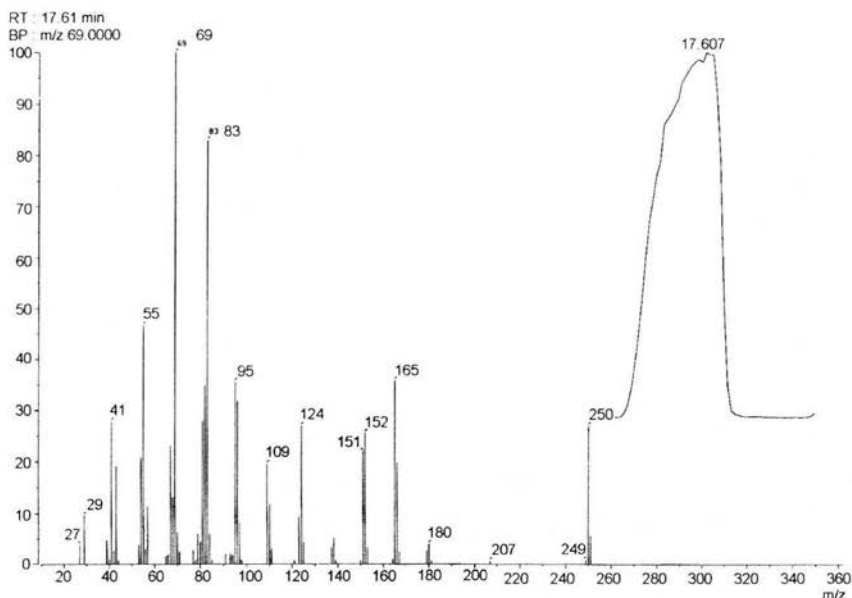


Figura 7.19.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH=[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_1\text{=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Dieno monomérico producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

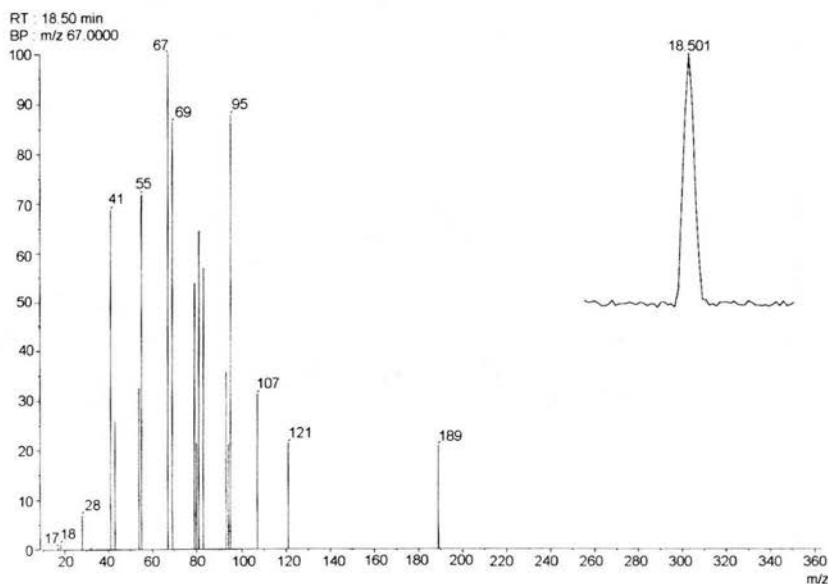


Figura 7.20.- Espectro de masas del $\text{CH}_2\text{=[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{=CH}_2$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

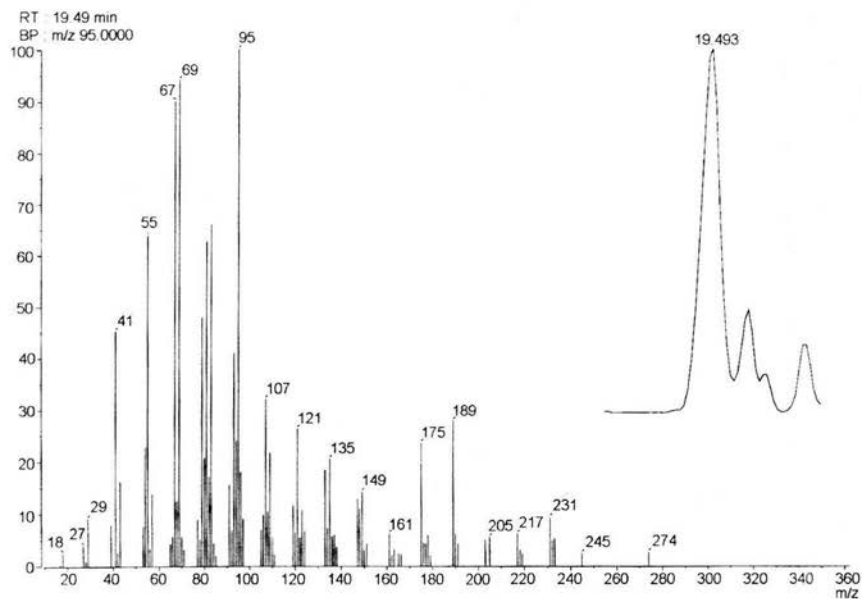


Figura 7.21.- Espectro de masas del $\text{CH}_2=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_3=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

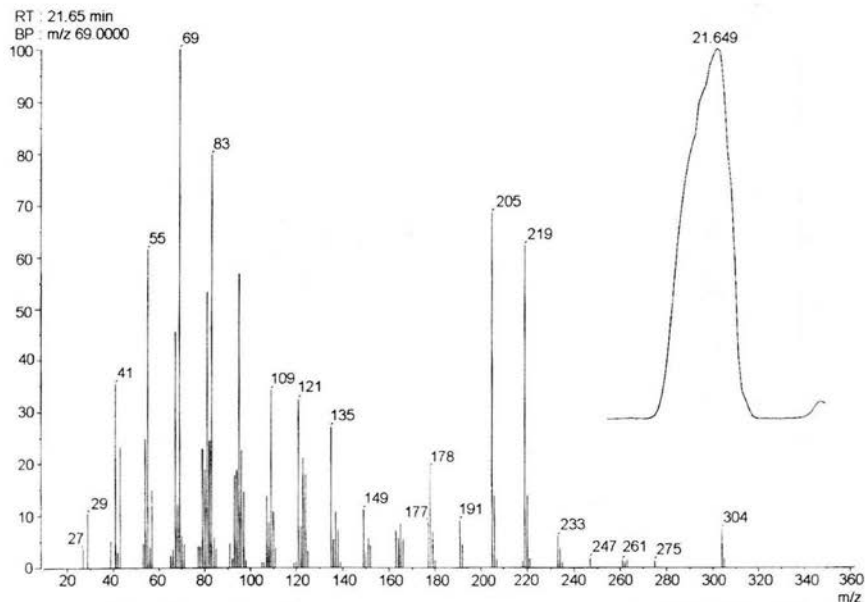


Figura 7.22.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

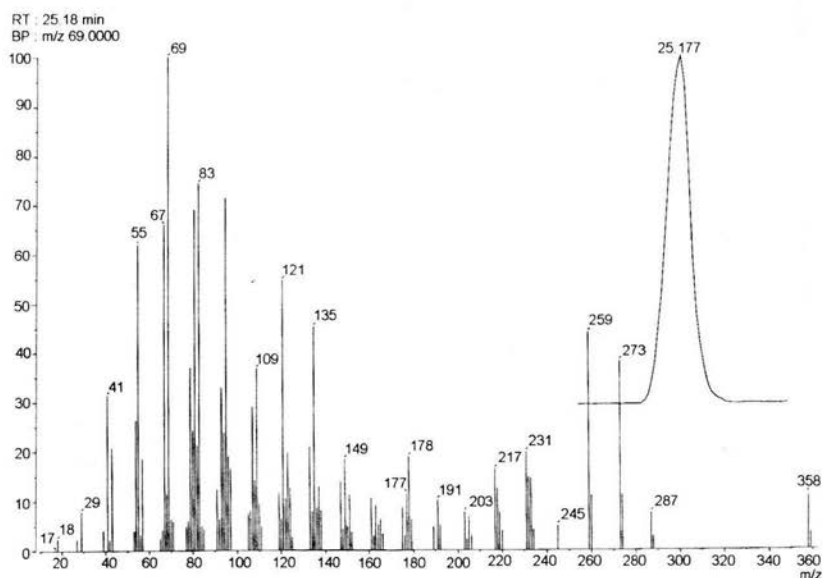


Figura 7.23.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{=CH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$. Producto de la reacción de depolimerización del c-PB y el 1-octeno.

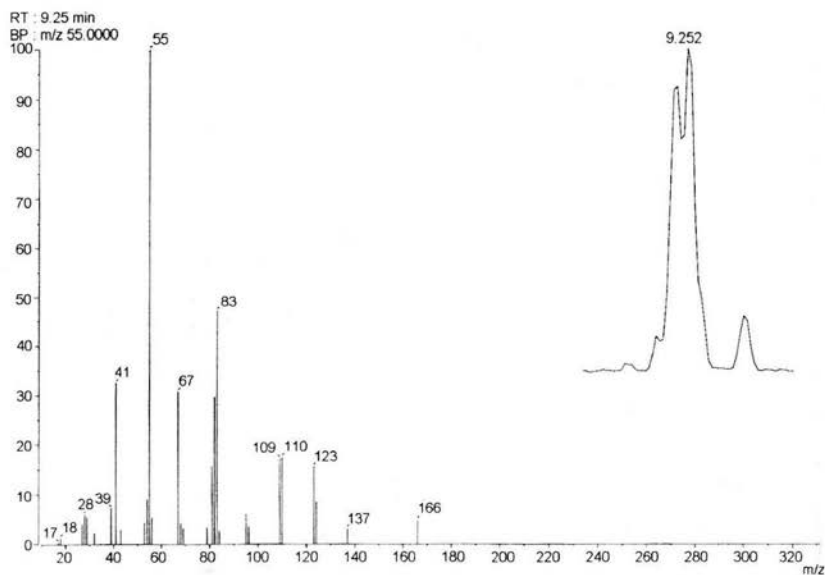


Figura 7.24.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_1\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Dieno monomérico, producto de reacción del c-PB con t-4-octeno.

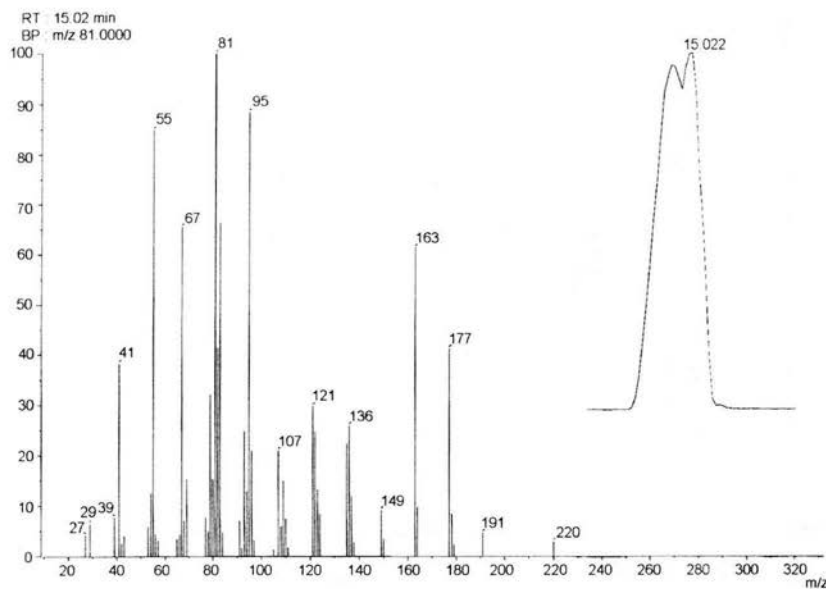


Figura 7.25.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de reacción de depolimerización del c-PB con t-4-octeno.

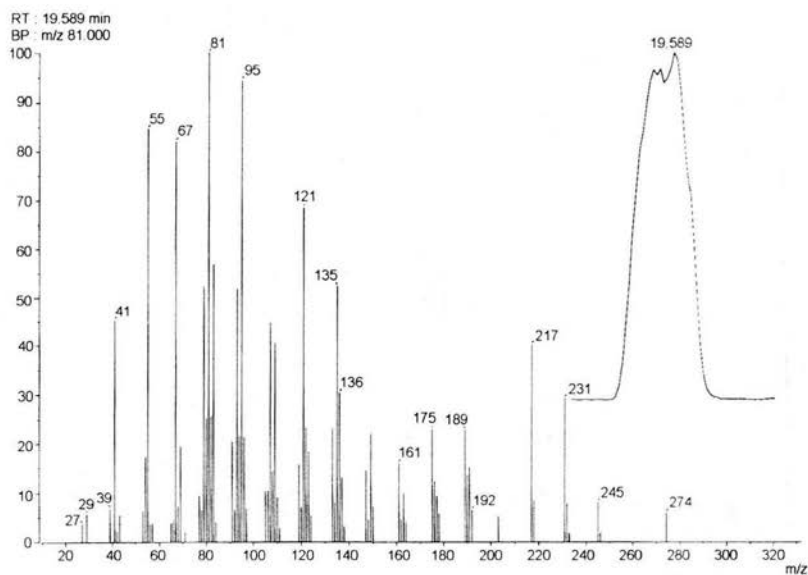


Figura 7.26.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

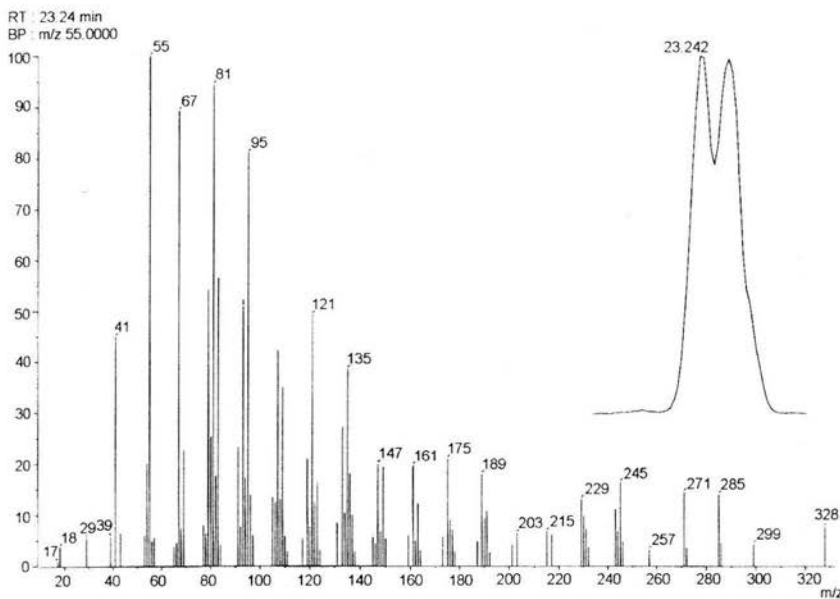


Figura 7.27.-Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_4=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

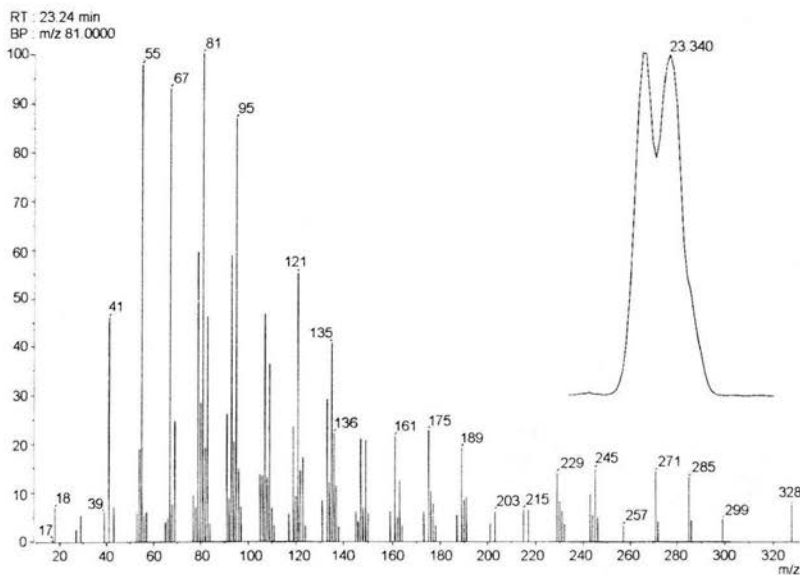


Figura 7.28.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_4=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

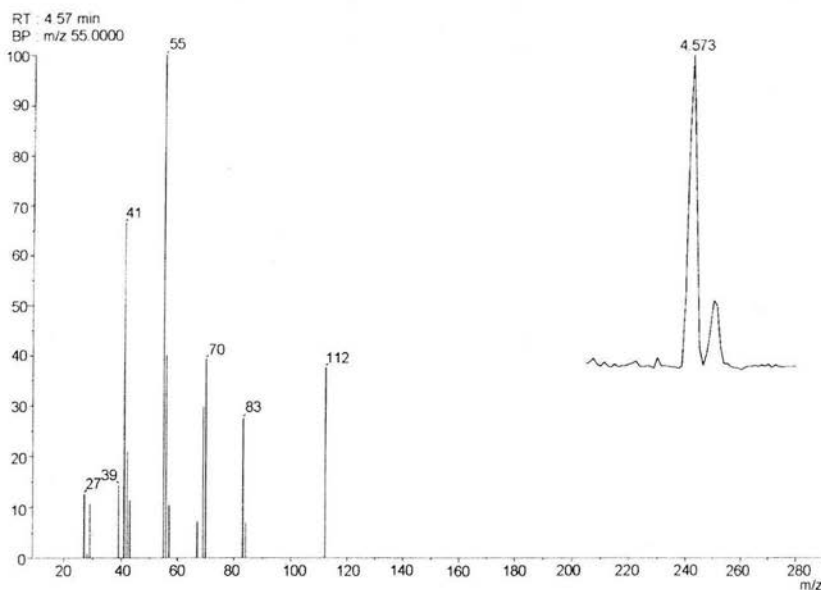


Figura 7.29.- Espectro de masas del 4-octeno.

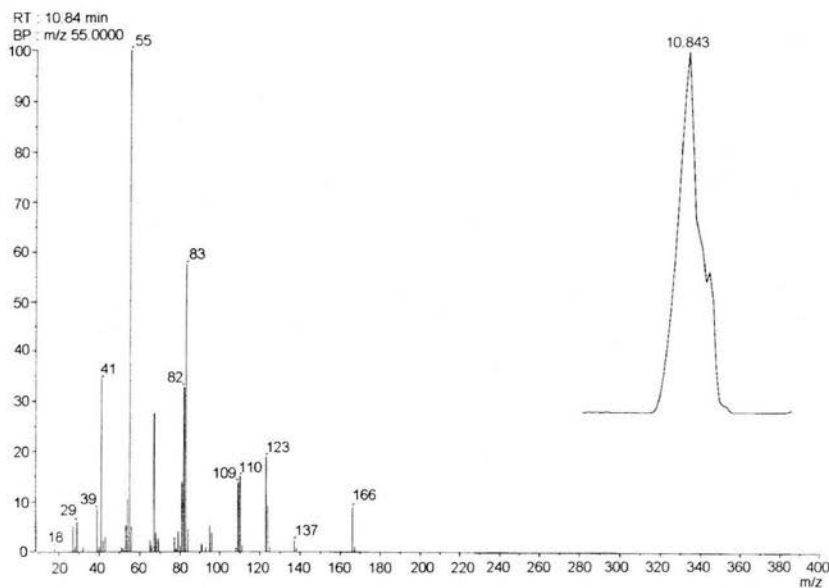


Figura 7.30.- Espectro de masas del $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_1=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$. Dieno monomérico, producto de reacción del c-PB con t-4-octeno.

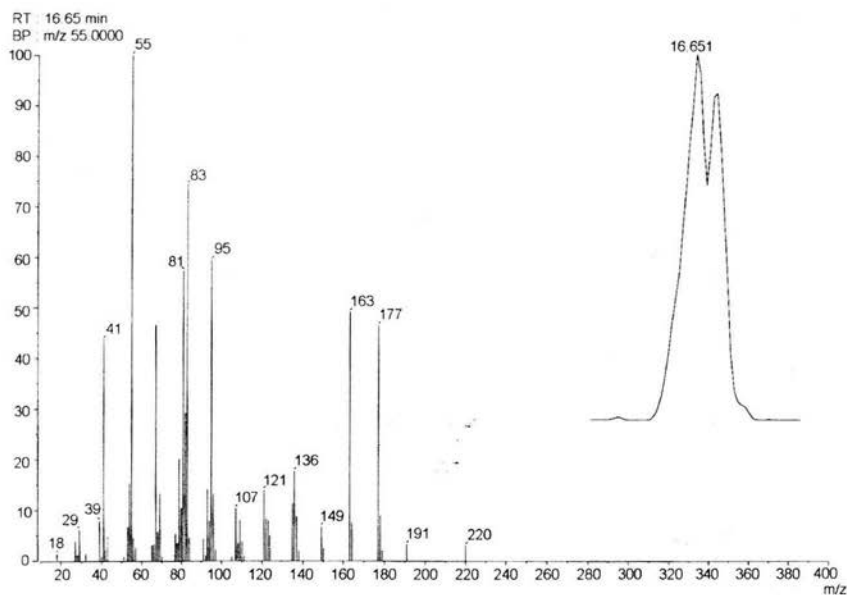


Figura 7.31.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

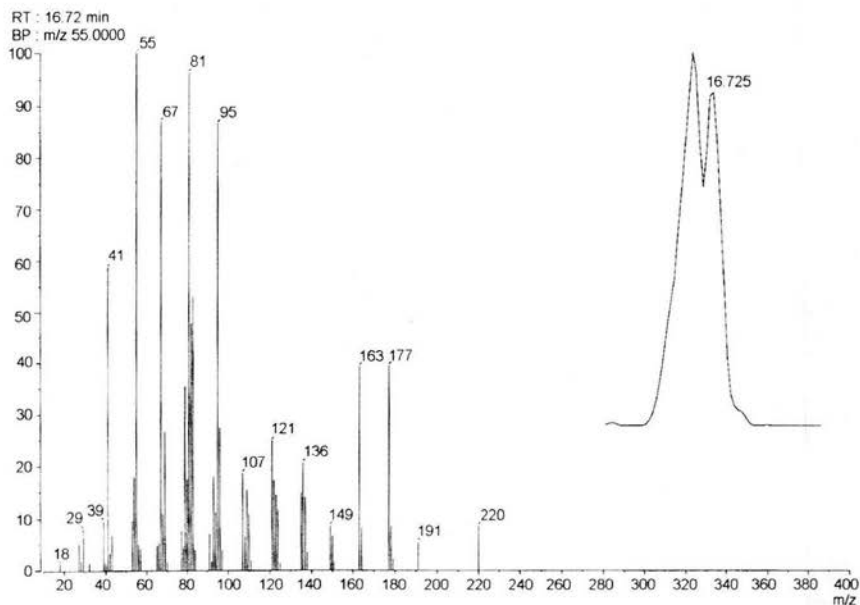


Figura 7.32.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

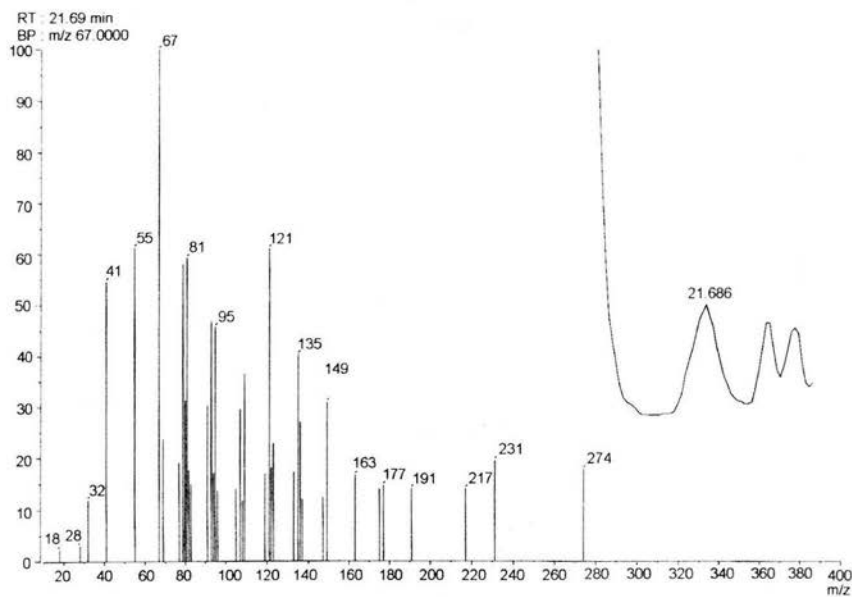


Figura 7.33.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_3\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

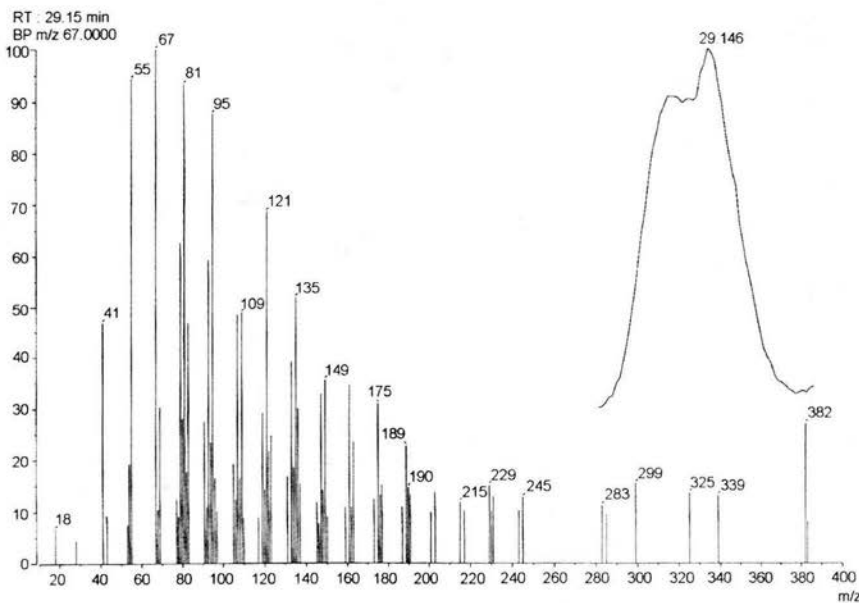


Figura 7.34.- Espectro de masas del $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}=\text{[CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH]}_5\text{=CH-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$. Producto de la reacción del c-PB con t-4-octeno.

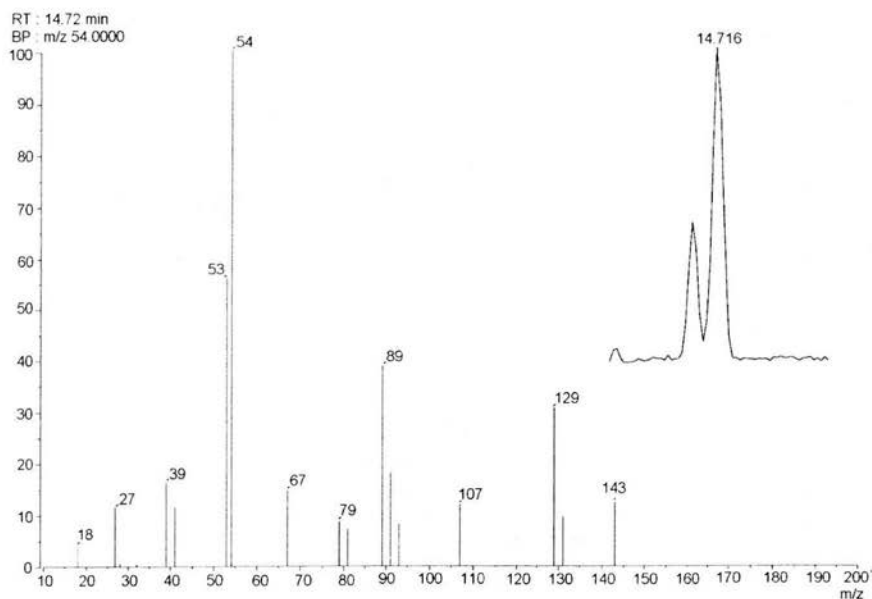


Figura 7.35.- Espectro de masas del $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_1\text{-CH-CH}_2\text{-Cl}$. Producto de reacción del c-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.

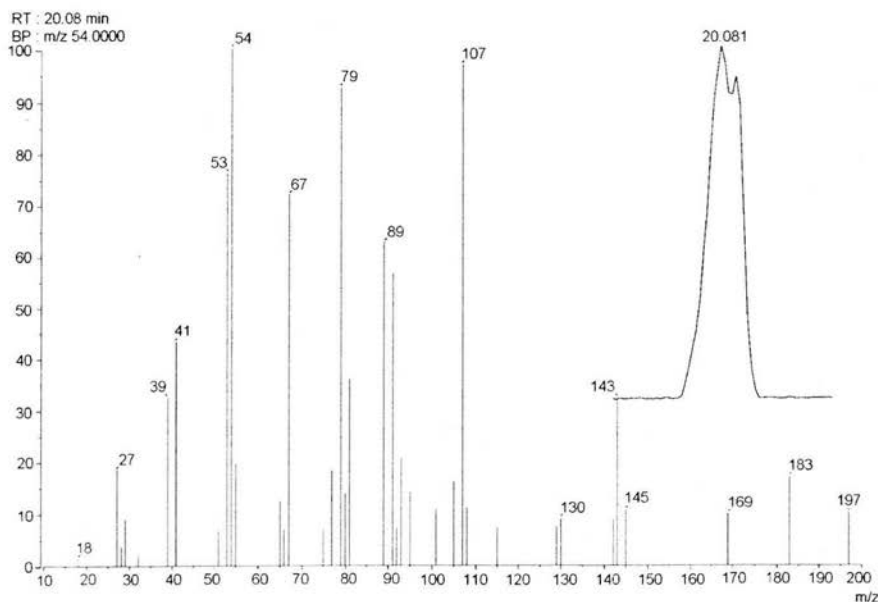


Figura 7.36.-Espectro de masas del $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}=[\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}]_2\text{-CH-CH}_2\text{-Cl}$. Producto de la reacción del c-PB con c-1,4-dicloro-2-buteno.

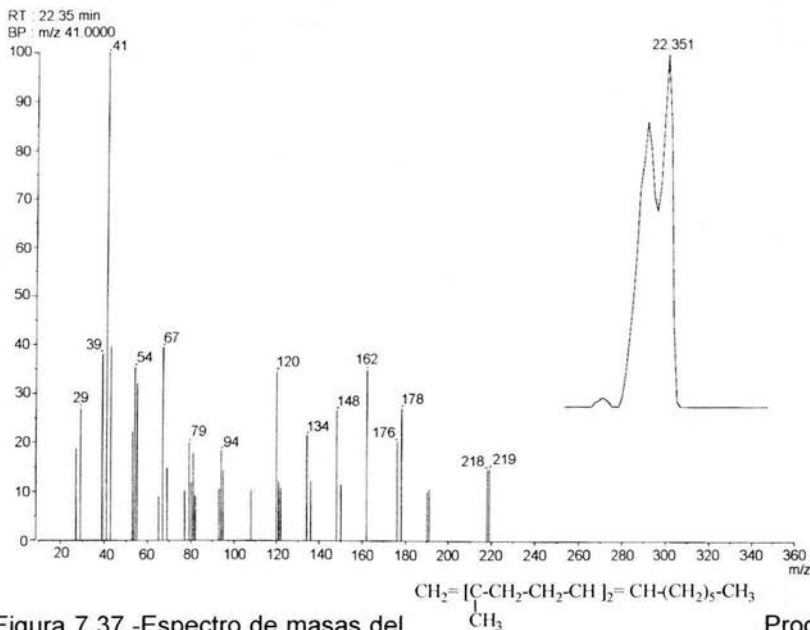


Figura 7.37.-Espectro de masas del producto de la reacción del HN con 1-octeno.

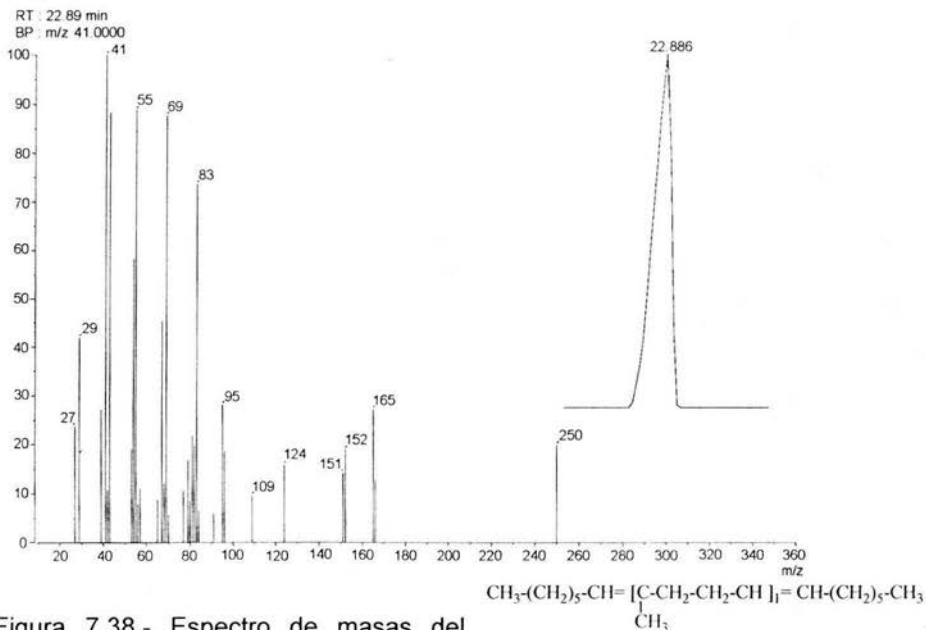


Figura 7.38.- Espectro de masas del Diene monomérico, producto de la reacción del HN con 1-octeno.

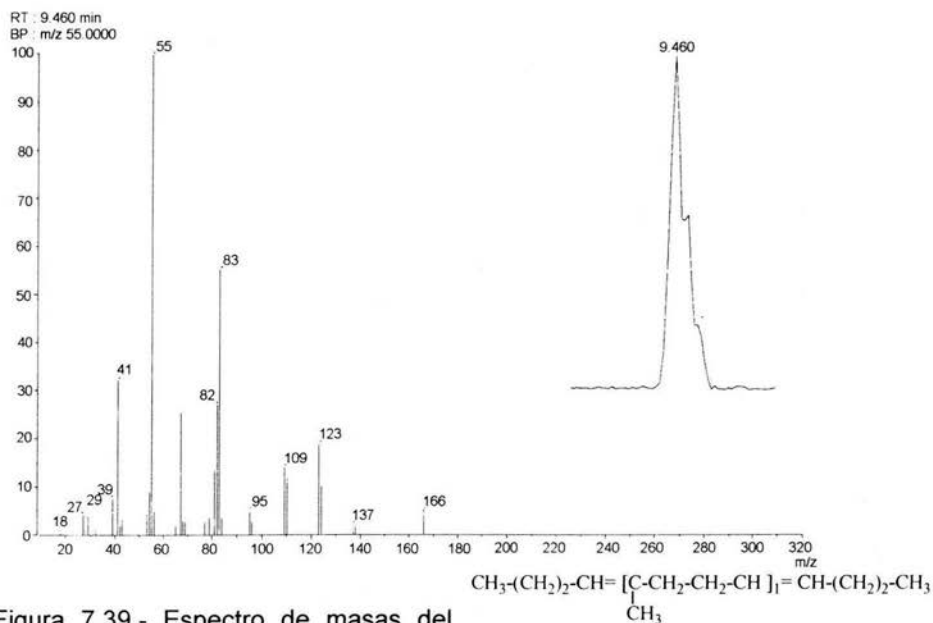


Figura 7.39.- Espectro de masas del Dieno monomérico, producto de la reacción del HN con 4-octeno.

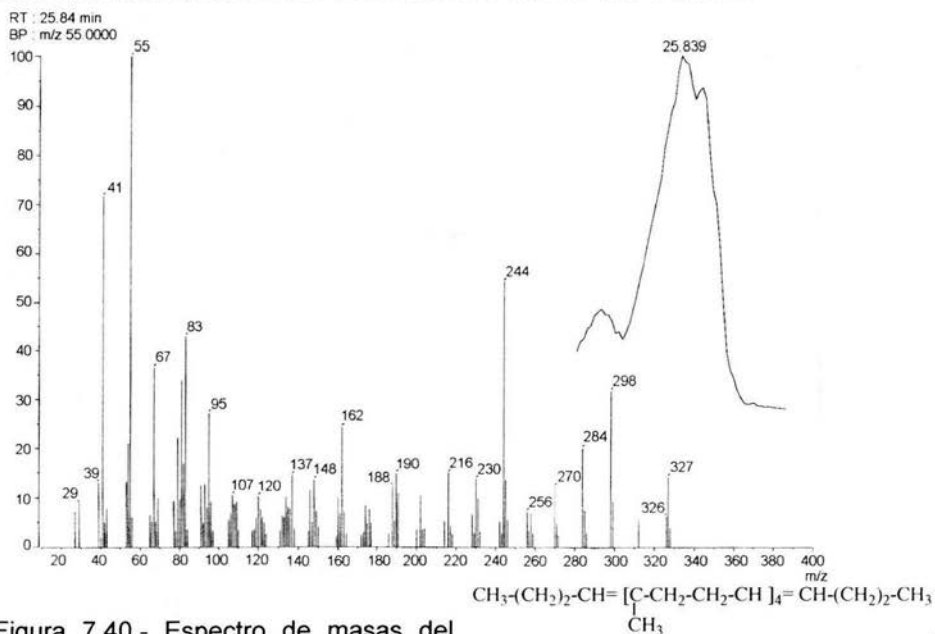


Figura 7.40.- Espectro de masas del Producto de la reacción de depolimerización del HN con t-4-octeno.

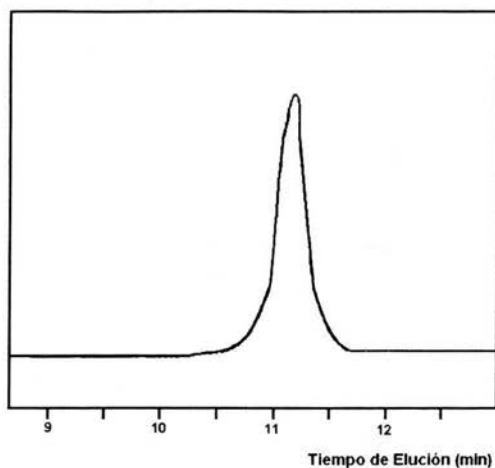


Figura 7.41.- Curva de GPC obtenida de los productos de reacción del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina =10:1 y [C=C]/Ru = 2000. MW = 989, PDI = 1.8.

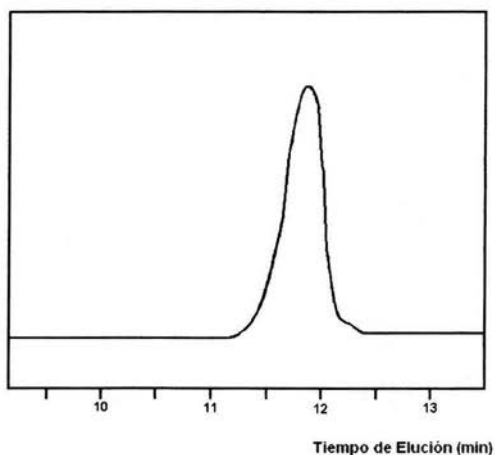


Figura 7.42.- Curva de GPC obtenida de los productos de reacción del HN con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones HN/olefina = 145:1 y [C=C]/Ru = 2000. Mw = 10 304, PDI = 2.1.

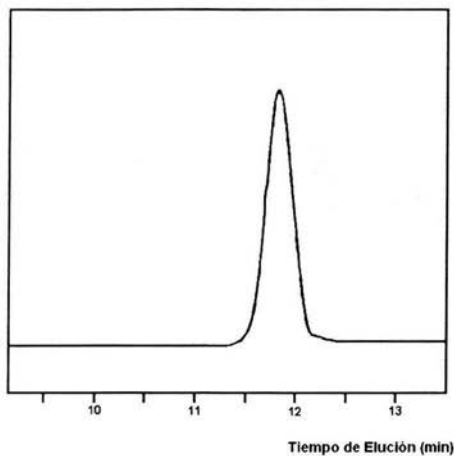


Figura 7.43.- Curva de GPC de los productos de reacción del cis-1,4-PB con cis-1,4-diacetoxi-2-buteno, usando las relaciones cis-1,4-PB/olefina = 10:1 y $[C=C]/Ru = 2000$. $M_w = 820$, PDI = 1.8.