

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

FACULTAD DE QUÍMICA.

**ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN DE
CIS-1,4-POLIBUTADIENO VÍA METÁTESIS.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

ARTURO FULGENCIO PÉREZ.

México, D.F.

2006.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Mauro Cruz Morales.
Vocal: Prof. Carlos Guzmán de las Casas.
Secretario: Prof. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev.
1er. Suplente: Prof. Benjamín Ruiz Loyola.
2o. Suplente: Prof. Eduardo Vivaldo Lima.

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

Dr. Moukhamed Mikhail Tlenkopatchev.
Asesor.

Arturo Fulgencio Pérez.
Sustentante.

*Hasta hoy las capacidades y habilidades humanas no tienen paralelo...
Tal vez, por ello, nos hemos preguntado ¿podemos?...
Pero, tal vez, la pregunta clave sea ¿debemos?...*

*Tal vez...
nos encontramos en un punto en el cual la humanidad necesita una nueva sabiduría...
que le brinde el conocimiento, para saber cómo utilizar el conocimiento...*

*“ Es fácil morir por un ideal...
lo difícil es vivir de acuerdo a él...”*

Algunos resultados aquí presentados fueron publicados en
“Density functional theory study of ring-chain equilibria for the cross-metathesis of cyclohexene and cis,cis-cycloocta-1,5-diene with functionalized olefins”
Selena Gutiérrez, Arturo Fulgencio, Mikhail A. Tlenkopatchev
J. Chem. Thermodynamics 38 (2006) 383-387.

Mi agradecimiento para:

Dr. Carlos Guzmán de las Casas y M. en C. Mauro Cruz Morales por todo el apoyo brindado y las observaciones realizadas acerca de esta investigación.

Dr. Sergei Fomine y Dra. Patricia Guadarrama por su asesoría.

Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, Juan M. García, Caín González y Víctor Gómez por su colaboración en las determinaciones realizadas, así como, por la asesoría técnica, fundamentales en el desarrollo del presente trabajo.

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

Muy especialmente a mi alma mater la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por la gran formación académica y humana que de ella recibí.

A mis padres
Javier y Alma Rosa
con todo mi cariño.

A mis hermanos
Alejandro y Javier
porque siempre estarán junto a mí.

A Claudia Fulgencio Juárez
gracias por mejorar éste trabajo y por el gran apoyo que me has
brindado.

A Selenia Gutiérrez Flores
sin ti esto no sería posible.

A mis abuelos
José†, Ofelia†, Amado†, Susana.

A mis tíos
Guadalupe F, Héctor L, Jorge F, Antonio F, José P, Virginia, Ramona
y todos los demás.

A todos mis primos y primas.

A mis amigos y compañeros
Cony, Rebeca, Carolina, Raquel, Santiago, Alejandra, Bety, Raquel L.,
Abigail, Ana Laura, Paola, Fernando, Carlos, Horacio, Gerardo,
Jezabel, Araceli, Jorge Armando, Arlette, Joel, Ivette, Katy, Yessica,
Elsa M. Ramírez Leyva, José López Yepes.

A mis profesores

Carolina Lugo, Martha Rojo, Ignacio Pérez, Darinka Lukach, Xochitl Arévalo, Jorge Granados, Andoni Garritz, José Antonio Ortiz...

A los médicos, enfermeras y personal que me ayudaron a seguir aquí
un rato más

Rosa Himelda Arrellano, Juan Carlos Márquez, Mercedes, Gisela, Claudia, Isabel, Javier, Patricia, Esther, Angélica, Cristina....

A nuestra gran amiga Graciela y su Grupo Modelo que me llevó a unirme a los mejores, aunque nunca faltó el Indio que prefiriera ir a tomar Sol, siempre mantuvimos en alto la Corona de nuestra saludable amistad, la cual era Superior a cualquier cosa manteniéndonos unidos como abejas alrededor de un panalito, sin permitir que alguno llegara solo, al fondo de un barril, pues siempre había alguien dispuesto a ayudar. Gracias amigos por nunca dejarme solo y compartir tantos atardeceres, anocheceres y amaneceres, en los cuales algunos separos nos unieron más; qué le vamos a hacer así son las trajineras de la vida, nunca se olviden de esas dos que tres fiestas en las que estuvimos. Y acuérdense de Acapulco...

Antonio, Graciano, Alonso, Memo[†], Chantal, Mariza, Itzel, Itzhel, Edgar, Alberto, Raúl, Ricardo (Chou), Humberto, Yasser, Lizbeth, Norma, Fernando, Susana, Iaraset, Plutarco, Marisol, Aurelio, Ángel, Carlos F, Andrea, Carlos R, Roberto (Noni), Alejandra N, Rosa, Yoe, Mario, Miriam, Alejandra F, Talina, Omar, Arcelia, Isaac, Xelhua, Julia, Emilio, Carolina, Marcos, Jorge (Pelón), José Manuel (Came), Alberto R. J., David, Hiram, Tafolla, Juanito, Enrique y toda la banda ya que si me faltó alguien, no fue por olvido sino por lo limitado del tiempo.

A mis cachorros
Ariana y Boris[†].

Principalmente a todos aquellos que pusieron o fueron un obstáculo en mi camino, gracias, porque me han ayudado a crecer.

CONTENIDO.

Índice de figuras.
Índice de tablas.
Resumen.
Abreviaturas.

	Pág.
I - INTRODUCCIÓN.	14
OBJETIVOS.	16
II - ANTECEDENTES.....	17
2.1. POLÍMEROS.	17
2.1.1. POLIBUTADIENO.....	18
2.1.2. TIPOS DE PESOS MOLECULARES.....	21
2.1.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.....	22
2.1.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	23
2.2 ¿QUÉ ES METÁTESIS?	24
2.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN.....	26
2.2.2. POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO...28	28
2.2.3. METÁTESIS CRUZADA.....	30
2.2.4. METÁTESIS INTRAMOLECULAR E INTERMOLECULAR.....	31
2.2.5. CATALIZADORES.....	33
2.3. QUÍMICA COMPUTACIONAL.	36
2.3.1. BASES DE CÁLCULO.....	38
2.3.2. CONFÓRMEROS.....	39
2.3.3. APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK.....	40
2.3.4. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	42
III - DESARROLLO.....	44
3.1. PROCEDIMIENTO TEÓRICO.	44
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	46
3.2.1. REACTIVOS.....	46

3.2.2. DISOLVENTES.	46
3.2.3. INSTRUMENTACIÓN.	46
3.2.4. EQUIPO.....	47
3.2.5. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN.	47
3.2.6. OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS.....	48
3.2.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.....	49
IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
4.1. ESTUDIO TEÓRICO.	51
4.2. ESTUDIO EXPERIMENTAL.	71
4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL C/S-1,4-POLIBUTADIENO.....	71
4.2.2. DEGRADACIÓN DE C/S-1,4-POLIBUTADIENO VÍA METÁTESIS EN PRESENCIA DE OLEFINAS LINEALES.	74
V - CONCLUSIONES.	86
VI - BIBLIOGRAFÍA.	87
APÉNDICE.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1.1.-1 Polimerización de 1,3-butadieno para obtener <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	19
Figura. 2.1.1.-2 Ejemplo del proceso de vulcanización, se introducen cadenas de azufre como uniones entre dos cadenas de poliisopreno.	20
Figura 2.2.-1 Metátesis de olefinas.	24
Figura 2.2.-2 Tipos de metátesis.	25
Figura 2.2.1.-1 Ejemplo del mecanismo para las reacciones de metátesis.	27
Figura 2.2.2.-1 Obtención de polinorborenano vía ROMP.	29
Figura 2.2.2.-2 Síntesis de productos telequéricos vía metátesis cruzada por apertura de anillo.	30
Figura 2.2.3.-1 Reacción de metátesis productiva.	30
Figura 2.2.3.-2 Reacción de metátesis no productiva.	30
Figura 2.2.3.-3 Reacción para la producción de estireno.	31
Figura 2.2.5.-1 Algunos catalizadores basados en tungsteno, molibdeno y rutenio.	35
Figura 3.2.7-1 Curva de calibración empleada en el análisis por GPC.	50
Figura 4.1.-1 En el modelado de la reacción de degradación vía metátesis cruzada por apertura de anillo participan el COD y el ATC para formar el dímero funcionalizado.	54
Figura 4.1.-2 En el equilibrio cadena anillo participan el COD, el ATC y el dímero funcionalizado para formar el dieno monomérico.	56
Figura 4.1.-3 En el modelado de la reacción de degradación vía metátesis cruzada de olefinas lineales participan el ATC y el dímero funcionalizado para formar el dieno monomérico.	57
Figura 4.1.-1 Conformaciones de mínima energía para cada una de las olefinas lineales que participan en las diferentes reacciones de metátesis estudiadas.	68
Figura 4.1.-2 Conformaciones de mínima energía para las olefinas DAB y DCME, en configuración <i>trans</i> -.	69
Figura 4.2.1-1 Espectro de RMN ¹ H del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	71

Figura 4.2.1.-2 Espectro de RMN ¹³ C del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	72
Figura 4.2.1.-3 Curva de GPC para el <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	72
Figura 4.2.2.-1 Degradación del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales para obtener el dieno monomérico.	74
Figura 4.2.2.-2 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DAB (reacción 3 tabla 4.2.2.-1).	76
Figura 4.2.2.-3 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DAB (reacción 1 tabla 4.2.2.-1).	78
Figura 4.2.2.-4 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DAB (reacción 2 tabla 4.2.2.-1).	78
Figura 4.2.2.-5 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DCME (reacción 4 tabla 4.2.2.-1).	79
Figura 4.2.2.-6 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DCME (reacción 5 tabla 4.2.2.-1).	80
Figura 4.2.2.-7 Cromatograma para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno en presencia de la olefina <i>c</i> -DCME (reacción 4 tabla 4.2.2.-1).....	81
Figura 4.2.2.-8 Cromatograma para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno en presencia de la olefina <i>c</i> -DCME (reacción 5 tabla 4.2.2.-1).....	81
Figura 4.2.2.-9 Cromatograma para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno en presencia de la olefina <i>t</i> -DCME (reacción 6 tabla 4.2.2.-1).....	82
Figura 4.2.2.-10 Interacción entre el catalizador y olefinas a) DAB y b) DCME	83
Figura 4.2.2.-11 Espectro de RMN ¹ H para la reacción de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina <i>c</i> -DCB (reacción 7, tabla 4.2.2.-1).	84

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 2.3.4.-1 Grupos base.....	39
Tabla 4.1.-1 Valores calculados para los parámetros termodinámicos, energía libre estándar (G°), entalpía (H) y entropía (S) a $T = 298.15$ K ,para COD, olefinas lineales y productos telequéricos.....	52
Tabla 4.1.-2 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio entre moléculas cíclicas y lineales, para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo, a 298.15 K.....	53
Tabla 4.1.-3 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio cadena-anillo, para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo y metátesis cruzada, a 298.15 K.	54
Tabla 4.1.-4 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio entre olefinas lineales, para las reacciones de metátesis cruzada, a 298.15 K.	56
Tabla 4.1.-5 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG) y constantes de equilibrio; para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo y metátesis cruzada a 298.15 K.	58
Tabla 4.1.-6 Rendimientos para las reacciones entre COD y DAB.	59
Tabla 4.1.-7 Rendimientos para las reacciones entre COD y DCME.	60
Tabla 4.1.-8 Rendimientos para las reacciones entre COD y DCB.	60
Tabla 4.1.-9 Rendimientos para las reacciones entre COD, DAB y DAD.....	61
Tabla 4.1.-10 Rendimientos para las reacciones entre COD, DCME y DCMD.	62
Tabla 4.1.-11 Rendimientos para las reacciones entre COD, DCB y DCD.	63
Tabla 4.1.-12 Rendimientos para las reacciones entre DAB y DAD.....	64
Tabla 4.1.-13 Rendimientos para las reacciones entre DCME y DCMD.	65
Tabla 4.1.-14 Rendimientos para las reacciones entre DCB y DCD.....	66
Tabla 4.2.2.-1 Reacciones de degradación de <i>cis</i> -1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales.....	67

ABREVIATURAS.

ADMET	Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.
ATC	Agente de transferencia de cadena.
<i>c</i>	<i>cis</i>
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
<i>cis</i> -PB	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno.
<i>cis</i> -PI	<i>cis</i> -poliisopreno.
CM	Metátesis cruzada.
COD	α -1,5-ciclooctadieno.
Cy	Ciclohexil.
DAB	1,4-diacetoxi-2-buteno.
DAD	1,12-diacetoxi-dodeca-2,6,10-trieno.
DAO	1,8-diacetoxi-octa-2,6-dieno.
DCB	1,4-dicloro-2-buteno.
DCD	1,12-dicloro-dodeca-2,6,10-trieno.
DCMD	1,10-dicarbometoxi-deca-1,5,9-trieno.
DCME	1,2-dicarbometoxi-etileno.
DCMH	1,6-dicarbometoxi-hexa-1,5-dieno
DCO	1,8-dicloro-octa-2,6-dieno.
DFT	Teoría del funcional de la densidad.
GPC	Cromatografía de permeación en gel.
K	Constante de equilibrio.
K _{eq}	Constante de equilibrio.
MMFF	Merk Molecular Force Field.
Mn	Peso molecular promedio en número.
Mw	Peso molecular promedio en peso.
PB	Polibutadieno.
PCy ₃	triciclohexil fosfina.
PDI	Índice de polidispersidad.
Ph	Fenil.
ppm	Partes por millón.
Pr ⁱ	Isopropil.
QM/MM.	Siglas en inglés de Mecánica Cuántica / Mecánica Molecular (<i>Quantum Mechanics / Molecular Mechanics</i>).
RCM	Ciclización de olefinas lineales vía metátesis.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
RMN ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear protónica.
ROM	Metátesis por apertura de anillo.
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo.
<i>t</i>	<i>trans</i>
Tg	Temperatura de transición vítrea.
THF	Tetrahidrofurano.
SCF	Método de campo autoconsistente.

RESUMEN.

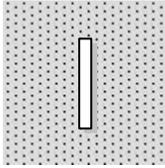
En el presente trabajo, se realizó el estudio teórico experimental de la reacción de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de olefinas lineales, con el propósito de obtener el dieno monomérico.

El estudio teórico efectuó mediante modelado molecular empleando métodos *ab initio*, con la finalidad de obtener los valores para los parámetros termodinámicos energía libre estándar (G^0), entalpía (H) y entropía (S), a una temperatura de 298.15 K; a partir de dichos valores se calcularon las constantes de equilibrio y posteriormente las concentraciones en el equilibrio.

Para realizar el estudio experimental se emplearon cuatro olefinas lineales simétricas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,2-dicarbometoxietileno, *trans*-1,2-dicarbometoxietileno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno; las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena, para disminuir el peso molecular.

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 degradación vía metátesis, se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (NMR ^1H) y por cromatografía de permeación en gel (GPC); con el objeto de determinar las estructuras y pesos moleculares de los productos obtenidos, para así poderlos comparar con las estructuras y valores teóricos.



- INTRODUCCIÓN.

Uno de los más grandes problemas de contaminación en el mundo lo ocasionan las llantas de desecho. Aún cuando no se tienen datos precisos, se estima que tan sólo en México se generan aproximadamente 25 millones de llantas de desecho anualmente, con un peso aproximado de 250,000 toneladas. Una gran cantidad de ellas se recibe en tiraderos clandestinos, es común encontrarlas diseminadas en las calles, terrenos baldíos y, en pocos casos, en rellenos sanitarios. Con la finalidad de resolver este problema se ha buscado implementar algunas soluciones tales como la renovación, la incineración para producir energía, la adición para modificación de asfaltos y la fabricación de casas entre otros usos de corte artesanal, sin embargo, no se ha tenido el éxito deseado.

En general una llanta está integrada por más de 200 componentes diferentes, para su elaboración se parte de una base de hule, a la que se añaden un gran número de aditivos y diversos componentes metálicos y textiles. Los principales hules utilizados en la fabricación de neumáticos son el hule natural, el *cis*-1,4-polibutadieno (*cis*-PB) y el copolímero butadieno-estireno (SBR).

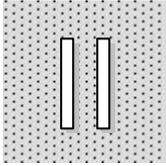
Actualmente el reciclado de *cis*-PB se presenta como una forma de obtener productos telequímicos de importante valor comercial a partir de desechos, combatiendo al mismo tiempo un problema de contaminación generado por la acumulación de desperdicios. La reacción de degradación vía metátesis se presenta como una de las mejores opciones ya que permite obtener productos con pesos moleculares y estructuras bien definidas permitiendo la conservación de los dobles enlaces. Los más recientes catalizadores para metátesis permiten que la reacción se lleve a cabo a temperaturas cercanas a la ambiente y presión atmosférica, además, debido a sus características actualmente la reacción de metátesis está considerada como un proceso químico verde.

Debido a lo anterior, buscamos una nueva alternativa para el reciclado hules, mediante la aplicación de métodos químicos, esto nos conduciría a un mejor y mayor aprovechamiento de los materiales utilizados en la fabricación de neumáticos y otros productos; los cuales son desechados al término de su vida útil.

Aunque, finalmente, el encontrar maneras para eliminar los desechos, no es sólo un problema tecnológico sino también sociológico, y en última instancia, político.

OBJETIVOS.

- Calcular las concentraciones teóricas de equilibrio para las reacciones de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno, en presencia de diferentes olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena, utilizando aproximaciones *ab initio* para el modelado.
- Llevar a cabo la obtención experimental del dieno monomérico funcionalizado, mediante la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno, empleando las olefinas funcionalizadas 1,4-diacetoxi-2-buteno, 1,2-dicarbometoxietileno y 1,4-dicloro-2-buteno; como agentes de transferencia de cadena y un alquilideno de rutenio como catalizador.
- Comparar los rendimientos teóricos calculados, con los resultados experimentales obtenidos para la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno, en presencia de olefinas lineales.
- Contribuir al desarrollo de nuevas tecnologías para el reciclado de llantas y otros productos de desecho elaborados a partir de *cis*-1,4-polibutadieno.



- ANTECEDENTES.

2.1. POLÍMEROS.

Decir que la vida sería imposible sin polímeros puede parecer una exageración, sin embargo, no hay nada más cierto. Baste pues decir que el ADN, la base de la vida, es un polímero natural y como este tenemos muchos otros ejemplos de polímeros naturales, tales como: la celulosa, las proteínas, el hule natural, etc..

Actualmente nuestra vida cotidiana también se basa en el uso de otro tipo de polímeros, los polímeros sintéticos, ejemplos de estos son: el nylon, el dacrón, el PET, el sarán, el PVC, por mencionar solo algunos. Los polímeros sintéticos tienen una gran cantidad de usos; chalecos antibalas, mangueras, llantas, fibras textiles, pinturas, adhesivos, semiconductores, envolturas, etc... En general se pueden dividir en cuatro categorías importantes según su comportamiento físico: termoplásticos, termofijos, fibras y elastómeros. Sin embargo, antes de continuar, es conveniente responder:

¿Qué es un polímero?

La palabra polímero proviene de dos vocablos griegos *polis* muchos y *meros*, parte. Esta palabra fue propuesta en 1830 para referirse a una molécula de gran tamaño, constituida por la unión repetitiva de muchas moléculas pequeñas que han reaccionado entre si. A estas pequeñas moléculas o compuestos simples, con los que se hacen los polímeros se les conoce como monómeros (del griego *mono*, uno). Sin embargo, con el transcurso de los años el significado de la palabra polímero se ha ampliado bastante, llegando a resultar un tanto ambiguo.

El término homopolímero (del griego *homos*, uno y el mismo) se emplea para describir polímeros formados a partir de un sólo tipo de monómero. Aunque no se

considera necesario que el polímero esté constituido por moléculas de monómero idénticas; es el caso de los copolímeros, los cuales están formados por dos o más unidades de monómero distintas. Un tipo más son los polialquenos, polímeros que cuentan con dobles enlaces carbono-carbono en su estructura.

Además de los polímeros, encontramos otro tipo de macromoléculas un poco más pequeñas, éstas son los oligómeros (del griego *oligos*, poco numeroso), los cuales son “pequeños polímeros”; entre ellos tenemos un tipo particular, los oligómeros telequéricos (del griego *tele*, lejos, y *kelatos*, garra), éstos se caracterizan por tener un grupo funcional al principio, al final o en ambos extremos de la cadena. Los telequéricos son utilizados en redes poliméricas, en cubiertas para materiales compuestos, como agentes entrecruzantes para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de otros materiales, o como intermediarios la síntesis de copolímeros de bloque, entre otras aplicaciones.

En la obtención de telequéricos se utilizan olefinas (*olefina* es una palabra anticuada para decir alqueno) como agentes de transferencia de cadena, es decir, compuestos que ceden átomos o grupos funcionales para finalizar la cadena polimérica.

2.1.1. POLIBUTADIENO.

El polibutadieno fue uno de los primeros elastómeros sintéticos, o caucho, en ser sintetizados. Al igual que el poliisopreno (hule natural), una vez vulcanizado, es adecuado para aplicaciones que requieren exposición a diferentes temperaturas.

El polibutadieno (PB) es un polímero dieno, esto quiere decir, un polímero hecho a partir de un monómero que contiene dos dobles enlaces carbono-carbono, específicamente butadieno. Se puede obtener vía polimerización por radicales,

polimerización tipo Ziegler-Natta, o mediante polimerización vía la utilización de metallocenos como catalizadores.

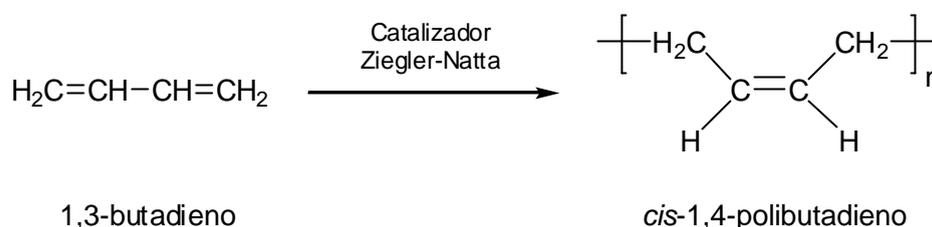


Figura 2.1.1.-1 Polimerización de 1,3-butadieno para obtener *cis*-1,4-polibutadieno.

La característica que hace diferentes a los elastómeros del resto de los polímeros es su capacidad de deformación y recuperación, ya que pueden ser estirados varias veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente. Esta propiedad elástica les es conferida debido a la flexibilidad de las largas cadenas de moléculas que los conforman.

Los elastómeros pueden endurecerse mediante vulcanización y, por tanto, utilizarse como asociados o sustitutos del caucho natural. El proceso de vulcanización fue descubierto en 1839 por Charles Goodyear, al encontrar que el hule natural se podía unir, mediante enlaces covalentes, con azufre utilizando óxido de zinc como catalizador; logrando así, prevenir el deslizamiento de las cadenas. Comenzando un enorme desarrollo comercial para el uso del hule a partir de entonces, sobre todo en la industria automotriz y la fabricación de llantas. El hule sin vulcanizar se vuelve viscoso y pegajoso cuando se calienta, y duro y quebradizo cuando se enfría. A través del proceso de vulcanización se logra un aumento en la resistencia del hule a la abrasión, a los cambios de temperatura y al ataque químico. Como consecuencia de esto es muy difícil reciclarlo ya que se vuelve insoluble; al agregarle un disolvente se hincha, debido a que los enlaces químicos cruzados inhiben la solubilidad como una consecuencia de haber aumentado la resistencia. De igual manera al calentarlo se descompone antes de llegar a fundirse debido a que el entrecruzamiento no permite el deslizamiento de las cadenas.

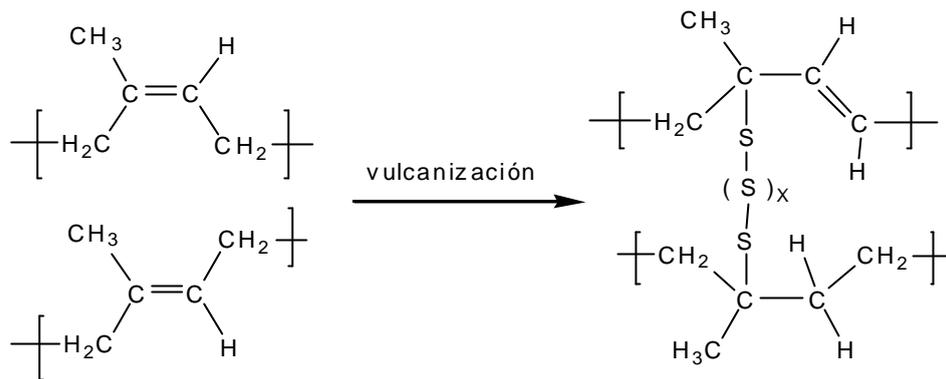


Figura. 2.1.1.-2 Ejemplo del proceso de vulcanización, se introducen cadenas de azufre como uniones entre dos cadenas de poliisopreno.

Muchos polímeros pueden llegar a ser quebradizos a bajas temperaturas, y blandos a alta temperatura ello se debe a su temperatura de transición vítrea (T_g). Esta es la temperatura por arriba de la cual el polímero amorfo se vuelve blando y plástico, y por debajo de ella se vuelve duro y quebradizo, como el vidrio.

Si el polímero amorfo tiene una T_g por debajo de la temperatura ambiente, será un elastómero, debido a que es blando y elástico a temperatura ambiente. Si la T_g se encuentra por encima de la temperatura ambiente, será un termoplástico, ya que a dicha temperatura es duro y quebradizo.

La mayor parte de los neumáticos se hacen con mezclas de polibutadieno y otras clases de caucho. Así mismo, las correas, mangueras, juntas y otras piezas de automóvil se fabrican con PB, debido a que éste tiene mejor resistencia a las bajas temperaturas que otros elastómeros. También se le ha utilizado en la fabricación de guantes, juguetes, cámaras para neumáticos, tubería, etc. Así como en la elaboración de un hule duro llamado copolímero butadieno-estireno, o hule SBR, el cual está conformado por bloques centrales de PB. Sin embargo el SBR puede ser difícil de reprocesar debido a que muchas veces presenta características de orden y desorden en la T_g así como en la viscosidad. Una estrategia atractiva para resolver este problema es el uso de telequéricos formados a partir de PB, los cuales se encargarían de unir los bloques en forma adecuada, logrando obtener productos bien definidos.

2.1.2. TIPOS DE PESOS MOLECULARES. [1]

Al hablar de polímeros debemos tomar en cuenta que no se trata de sustancias homogéneas en un sentido molecular, ya que las cadenas que los conforman tienen distintos tamaños. Por consiguiente, los métodos experimentales para determinar pesos moleculares medirán cierto tipo de valor promedio.

Peso molecular promedio en número Mn.

El peso molecular promedio en número se representa por el símbolo M_n , y se define de la siguiente manera. Si el número de moléculas de i -ésimo tipo es N_i , la fracción numérica o fracción molar, será

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

donde la suma se efectúa sobre todos los tipos de moléculas presentes. El peso molecular promedio en número es entonces

$$M_n = \sum_i x_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

en donde M_i representa el peso molecular de la i -ésima especie.

Los métodos experimentales que medirán este tipo de valor promedio son el de la presión osmótica, elevación del punto de ebullición y otros métodos coligativos.

Peso molecular promedio en masa Mw.

Si m_i es la masa de la i -ésima especie, la fracción de masa γ_i es

$$\gamma_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

y el peso molecular promedio en masa se define como

$$M_w = \sum_i g_i M_i = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

Como $m_i = N_i M_i$, el peso molecular promedio de masa también puede expresarse así:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Este tipo de peso molecular es proporcionado por métodos experimentales como difusión, sedimentación y dispersión luminosa, los cuales incluyen términos relacionados con las masas o volúmenes de las moléculas.

El peso molecular promedio en masa M_w nunca puede ser menor que el peso molecular promedio en número M_n ; debido a que en el cálculo de M_w las unidades más pesadas tienen mayor relevancia que en M_n .

Índice de polidispersidad.

El índice de polidispersidad es el cociente entre el peso molecular promedio en masa y el peso molecular promedio en número:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

Es siempre mayor o igual a 1 y caracteriza la anchura de la distribución de pesos moleculares. Cuando $M_w \gg M_n$, se dice que la sustancia es polidispersa.

Si el polímero estuviese formado por unidades moleculares del mismo tamaño; entonces el índice de polidispersidad toma valores próximos a 1, $M_w \approx M_n$ ($1 \leq PDI \leq 1.3$), a este tipo de sistema se le llama monodisperso.

2.1.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL.

La distribución de pesos moleculares en una muestra de polímero ejerce un efecto importante en sus propiedades físicas y, por lo tanto, es importante conocerla. Un

método rápido y eficaz para obtener esta distribución es la cromatografía de permeación en gel (GPC), conocida también como cromatografía de exclusión de tamaño (CET). En este método se emplean geles de alto entrecruzamiento que tienen diversos tamaños de poro y en consecuencia separan a la muestra de polímero en fracciones, basándose en volúmenes moleculares en solución. Con frecuencia se emplean poliestireno y geles de sílice para este fin. Se hace pasar una solución de la muestra a través del gel, el peso molecular del polímero se determina con base en el tiempo que le lleva *eluir* a través de la columna. Mediante detectores se registra una propiedad de las moléculas (p. ej. el índice de refracción) que están saliendo de la columna a un tiempo dado. Con estos datos se construye un gráfico que registre el tiempo en el eje x y el número de moléculas emergiendo de la columna a un tiempo dado en el eje y, obteniéndose la curva de distribución para la muestra.

2.1.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. [2]

La resonancia magnética nuclear (RMN o NMR por sus siglas en inglés) es una valiosa herramienta para caracterizar y conocer la estructura de un compuesto, los espectros de RMN más comúnmente utilizados son los de ^1H y ^{13}C .

Cuando núcleos magnéticos, se introducen en un campo magnético intenso, sus espines se orientan con dicho campo o contra el mismo. Al irradiarlos con ondas de radio frecuencia absorben energía y “voltean su espín” de un estado de menos energía a uno de más energía. Esta absorción de energía de radiofrecuencia se detecta, amplifica y presenta a manera de un espectro de RMN. Dicho espectro se puede obtener irradiando una muestra con energía de radiofrecuencia constante, mientras se modifica despacio la intensidad del campo magnético aplicado. Cada núcleo de ^1H o ^{13}C químicamente distinto en una molécula entra en resonancia en un valor un tanto distinto al del campo aplicado, con lo que se produce una señal única de absorción. La posición exacta de cada máximo de absorción se llama

desplazamiento químico. Estos desplazamientos se deben a que los electrones establecen campos magnéticos locales diminutos que generan una protección alrededor de los núcleos cercanos y los protegen del campo aplicado.

Los desplazamientos químicos ayudan a informarnos de la clase de compuesto que estamos tratando, esto se logra analizando el número de señales y el lugar en donde estas aparecen. De este modo observamos cuántos tipos de carbonos y de protones hay. Por cada carbono vemos cuántos protones tiene unidos, y cuántos protones vecinos tiene cada protón, así como el tipo de cada uno de ellos.

2.2 ¿QUÉ ES METÁTESIS?

Metátesis, del griego *meta* cambio y *tithemi* lugar; dicho término ha sido utilizado en química para indicar una reacción en la cual dos olefinas se combinan, en presencia de un catalizador metálico, para intercambiar los carbonos de sus dobles enlaces.



Figura 2.2.-1 Metátesis de olefinas.

Esta reacción fue mencionada por primera vez en 1967 por Calderón y colaboradores, quienes descubrieron una serie de catalizadores tipo Ziegler-Natta ($\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$) capaces de producir metátesis. ^[4,5] Actualmente se utilizan catalizadores basados en algún metal de transición, tales como molibdeno (Mo), tungsteno (W), o rutenio (Ru). La aplicación de esta reacción en la síntesis de compuestos cíclicos y lineales (acíclicos), así como en polimerización y depolimerización, ha demostrado su gran versatilidad.

Las reacciones de metátesis pueden agruparse en las siguientes categorías [6].

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 vía metátesis por apertura de anillo de olefinas (ring opening metathesis polymerization ROMP).
5. Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos (acyclic diene metathesis polymerization ADMET).
6. Degradación de polímeros insaturados.

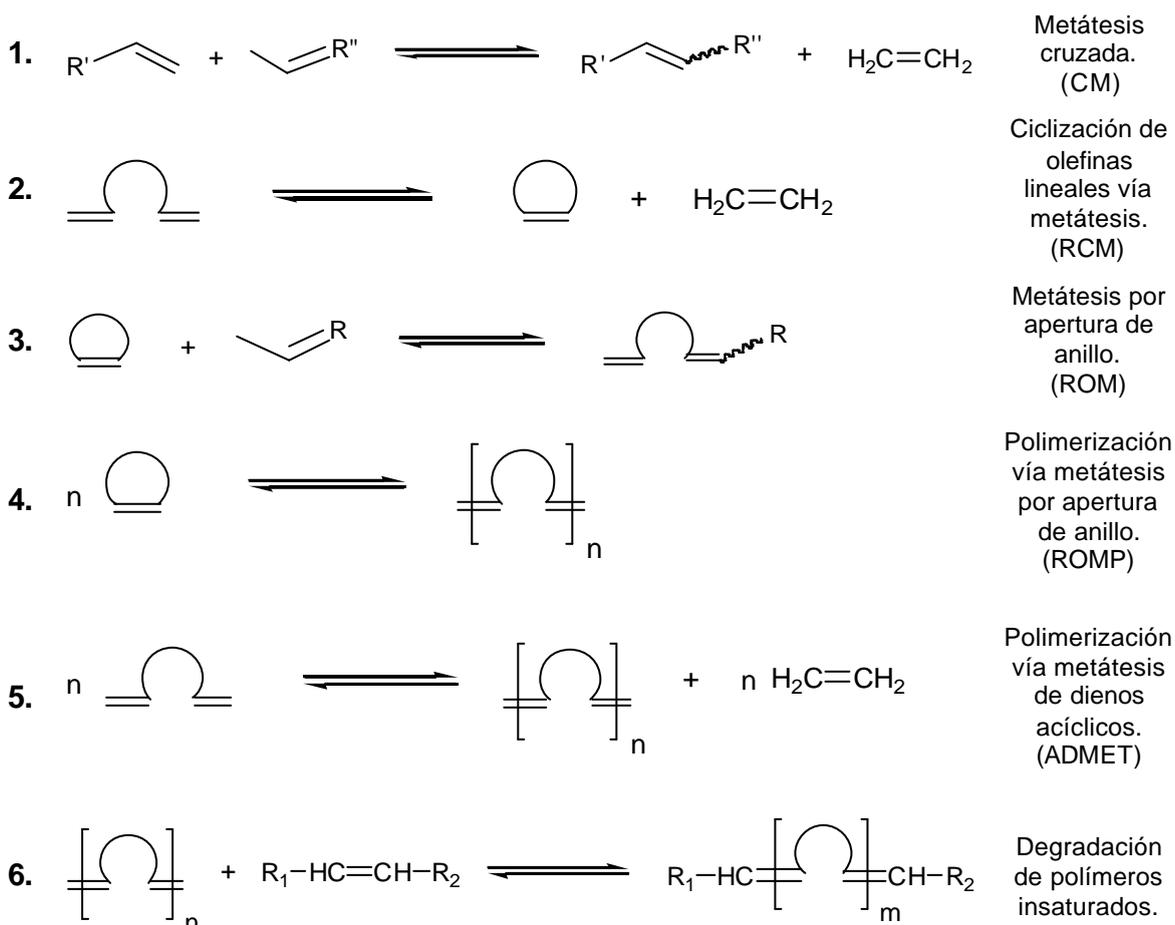


Figura 2.2.-2 Tipos de metátesis

La principal característica de la reacción de metátesis es que el número y tipo de enlaces se conservan durante la reacción, además de que se trata de una reacción reversible.

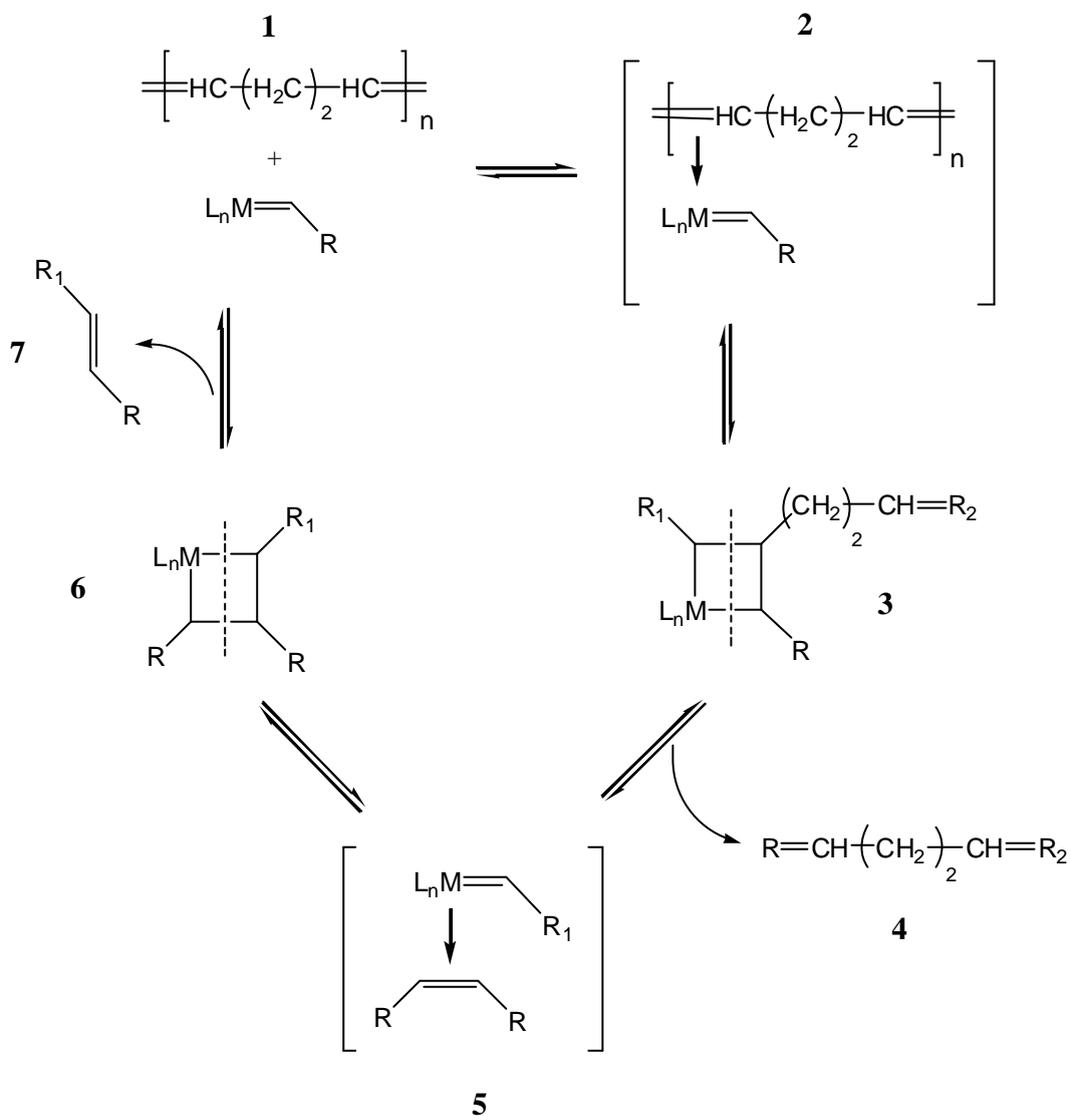
Debido a que la reacción de metátesis puede llevarse a cabo en un amplio rango de temperaturas, mediante la utilización de catalizadores altamente estables y selectivos, es posible obtener datos termodinámicos muy confiables acerca de la distribución de los productos;^[7] dichos datos sirven para predecir el punto de equilibrio de la reacción. Por otra parte, las concentraciones de equilibrio obtenidas experimentalmente pueden ser utilizadas para corroborar los valores teóricos, o bien proveer nuevos datos.^[8]

Las reacciones de metátesis son útiles para llevar a cabo procesos tales como: la síntesis de fármacos, polímeros, materiales con propiedades conductoras, membranas de separación, productos naturales, degradación de polímeros; por citar algunos. Aunque existen otros métodos para llevar a cabo los procesos antes mencionados, estos requieren de más pasos de reacción y generan gran cantidad de subproductos, lo que los hace menos limpios. La metátesis de olefinas es una reacción que genera pocos o en el mejor de los casos ningún subproducto de reacción, puede llevarse a cabo en gran escala e incluso se pueden llevar a cabo en ausencia de disolvente. Esto hace que la metátesis olefínica no sólo sea un importante método sintético, sino que también sea un proceso químico verde.

2.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN.

El mecanismo para llevar a cabo la reacción de metátesis, más aceptado en la actualidad, fue postulado en 1971 por Yves Chauvin y Jean-Louis Hérisson; y recibe el nombre de mecanismo metal carbeno. En él, la especie catalítica activa es un complejo formado por un carbeno; esta idea surgió a partir del análisis de los productos de la metátesis cruzada de olefinas cíclicas y acíclicas. Dicho mecanismo ha sido propuesto luego de observar el comportamiento de algunos

complejos de metales de transición y a partir de la identificación de la especie activa, así como del intermediario metal-ciclobutano formado; utilizando para ello técnicas tales como espectroscopia RMN de ^1H y ^{13}C , marcado isotópico, etc. [4]



M = Mo, W, Ru

L_n = Ligantes unidos al metal

R = $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, COOCH_3 , CH_2Cl , etc.

$R_1 = R_2 = \text{---HC}(\text{H}_2\text{C})_2\text{HC---}$

Figura 2.2.1.-1 Ejemplo del mecanismo para las reacciones de metátesis.

La figura 2.2.1.-1 muestra los pasos a través de los cuales se lleva a cabo la reacción de metátesis, tomando como ejemplo el caso de la degradación del polibutadieno, para producir oligómeros telequéricos.

En el paso 1, se ha unido al catalizador una parte de la olefina, que funcionará como agente de transferencia de cadena (ATC), en el caso de la metátesis intermolecular; para el caso de la metátesis intramolecular el sustituyente será una parte del polímero. En el paso número 2 el centro metálico del catalizador se coordina con el doble enlace del polímero, para luego en el paso 3 formar el intermediario metal-ciclobutano, posteriormente en 4 se ha llevado a cabo la disociación liberando una parte de los productos de la metátesis. La reacción continúa en 5 donde el centro metálico del catalizador se coordina nuevamente con la olefina, produciendo en 6 un nuevo intermediario metal-ciclobutano, el cual se disocia en 7 para formar otra parte de los productos de la metátesis; y de este modo continúa el ciclo hasta alcanzar el equilibrio.

2.2.2. POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO.

Las reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) fueron descubiertas con la polimerización de monómeros como ciclopenteno, cicloocteno y norbornileno.

Los productos generados a partir de la ROMP por lo general 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 con masas molares que son múltiplos del monómero inicial. ^[9]

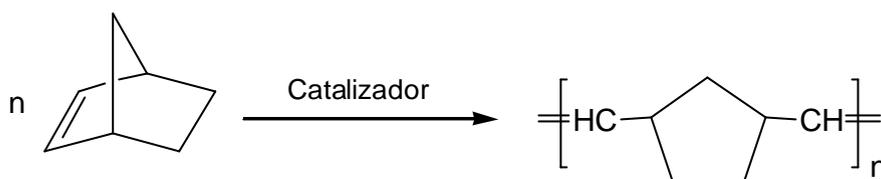


Figura 2.2.2.-1 Obtención de polinorbornileno vía ROMP.

La apertura de anillo de cicloolefinas generalmente tiene lugar con un significativo efecto térmico y es considerablemente más rápida que la degradación de intramolecular, en la cual se produce la formación de los anillos oligoméricos. [7]

La ROMP de cicloolefinas en presencia de olefinas acíclicas funcionando como ATC da como resultado productos lineales de peso molecular controlado y funcionalizados. Por ejemplo, si se utiliza etileno como el ATC produce α,ω -diolefinas las cuales pueden ser usadas como agentes entrecruzantes y compuestos iniciadores en la producción de productos químicos finos. Existen pocos reportes acerca de la ROMP de ciclooctadieno sustituido y la metátesis cruzada de éste con olefinas. Esto puede deberse al hecho de que éstos dienos cíclicos participan más lentamente en la ROMP en comparación con las cicloolefinas no sustituidas. Por lo tanto las cicloolefinas trisustituidas en las insaturaciones requieren mayor tiempo de reacción, así como catalizadores más estables y altamente selectivos.

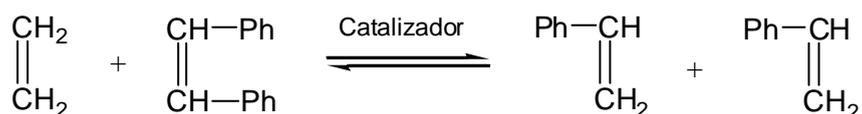
Por el contrario existen varios estudios acerca de la ROMP de 1,5-ciclooctadieno (COD) para producir copolímeros de bloque que incluyen en su estructura unidades de *cis*-PB, sobre todo ha llamado la atención la síntesis de copolímeros tribloque del tipo ABA los cuales se emplean como elastómeros termoplásticos. Este método también se ha utilizado para producir polibutadienos telequéricos, llevando a cabo la ROMP de COD en presencia de las olefinas adecuadas como agentes de transferencia de cadena, para obtener telequéricos con grupos funcionales tales como amino, hidroxilo y metacrilato. [10]

Aprovechando la reversibilidad de las reacciones de metátesis, la compañía Lyondell Petrochemical, emplea la reacción inversa a la descrita en la figura 2.2.3.-1, para obtener propileno, mediante un proceso conocido como OCT (tecnología de conversión de olefinas).^[4]

Esta misma reacción comenzó a ser utilizada por otras compañías tales como la BASF Fine Petrochemicals (en 2003), la Mitsui Chemicals en Japón (en 2004) y la Shanghai Secco Petrochemicals (en 2005).^[12]

El valor principal de la reacción de metátesis cruzada, reside en que permite llevar a cabo 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.^[4]

En E.U. 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] Mediante 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 estilbena.^[13]



Ph = fenilo

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

2.2.4. METÁTESIS INTRAMOLECULAR E INTERMOLECULAR.

La reacción de metátesis intramolecular se lleva a cabo cuando el alqueno se recombina consigo mismo tomando nuevas configuraciones, o formando productos cíclicos. La composición de dichos productos depende de la distribución

de los dobles enlaces en la cadena polimérica y el equilibrio cadena-anillo es independiente de la temperatura en cierto rango de temperaturas. [14]

En el caso de la metátesis intermolecular se utilizan diferentes olefinas las cuales funcionarían como ATC para disminuir el peso molecular y producir oligómeros telequéricos, así como nuevas olefinas recombinadas, según sean los requerimientos.

La degradación intramolecular vía metátesis de varios polialquenos, además de la metátesis intermolecular con olefinas lineales, ha sido estudiada utilizando catalizadores basados en tungsteno, molibdeno y rutenio. [4, 15]

Es bien sabido que la degradación por metátesis, de polímeros insaturados, se lleva a cabo mediante reacciones intramoleculares e intermoleculares [4, 8, 16], y el sistema consiste en oligómeros tanto cíclicos como lineales de diferentes tamaños. [4, 8, 16] La degradación intramolecular puede ocurrir también durante la ROMP de olefinas cíclicas resultando en la formación de oligómeros cíclicos. La reacción alcanza rápidamente el equilibrio a temperatura ambiente produciendo oligómeros con una amplia distribución de pesos moleculares. La reacción intermolecular de hule con olefinas acíclicas usadas como ATC da oligómeros lineales con un PDI aproximadamente igual a 2. La cantidad de productos oligoméricos depende de la relación molar entre ATC y hule. Los mismos productos pueden ser obtenidos vía ROMP de cicloolefinas en presencia de olefinas actuando como ATC. Se ha reportado que la metátesis intermolecular de *cis*-PB con etileno, utilizando catalizadores de Schrock (alquilidenos de tungsteno), producen oligómeros de butadieno con trazas de 1,5-hexadieno. Posteriormente fue demostrado que el equilibrio entre los oligómeros de butadieno y 1,5-hexadieno, para la reacción de metátesis cruzada de *cis*-PB con etileno, podía ser llevado hacia el dieno monomérico utilizando catalizadores de Grubbs (alquilidenos de rutenio). [9]

Se ha demostrado que en la degradación intramolecular del PB a excepción del ciclooctadieno (COD) todos los demás ciclooligómeros son más estables cuando presentan configuración *trans*-. La ROMP de *cc*-COD llevada a cabo debajo de la concentración crítica produce oligómeros similares a los formados durante la degradación intramolecular vía metátesis del *cis*-PB.^[7]

Por otra parte, existen pocos reportes relacionados con la degradación de hule natural (NR). Esto se puede deber al hecho de que el NR es muy sensible a reacciones laterales y, además, los catalizadores clásicos basados en cloruro de tungsteno y cloruro de molibdeno causan ciclización además de otras reacciones laterales.^[16] De acuerdo con algunos estudios, los resultados experimentales muestran que la degradación de *cis*-poliisopreno (*cis*-PI), en contraste con la de *cis*-PB, se lleva a cabo de manera muy lenta y produce predominantemente oligómeros con configuración *cis* en los dobles enlaces. Los autores explican este fenómeno atribuyéndolo al efecto estérico del grupo metilo. Se ha demostrado que para la degradación intramolecular de *cis*-PI, la solución diluida tomó más de 200 h para formar oligómeros cíclicos. La adición de catalizador fresco condujo a una lenta disminución del peso molecular de los oligómeros.^[14]

2.2.5. CATALIZADORES.

El avance en la síntesis orgánica moderna hace necesario el amplio uso de reacciones catalíticas, las cuales simplifican la síntesis de diversas moléculas, disminuyendo el uso de agentes tóxicos así como el número de pasos en el proceso de producción, minimizando de este modo los costos de operación. En este contexto, la metátesis de olefinas es considerada un método muy atractivo a nivel industrial, para la conversión de alquenos.

En un principio los catalizadores utilizados para llevar a cabo reacciones de metátesis eran una mezcla simple de sales de metales de transición, entre los que

destacaban molibdeno (Mo), tungsteno (W) y renio (Re). [4, 17] Estas mezclas exhibían características similares a los catalizadores Ziegler-Natta y eran capaces de promover la polimerización vía metátesis de olefinas, pero presentaban algunos problemas tales como, sólo mostrar actividad para llevar al cabo algunas reacciones específicas, baja o nula compatibilidad con grupos funcionales polares, además de un carácter fuertemente ácido. [18] Ello limitaba sus aplicaciones y no permitía su empleo en la síntesis orgánica avanzada, restringiendo su utilidad al intercambio de olefinas y la producción de polímeros no funcionalizados.

Hoy en día se han sintetizado numerosos catalizadores bien definidos del tipo metal-alquilideno, basados en un solo componente, principalmente molibdeno, tungsteno y rutenio. Estos catalizadores de nueva generación, altamente activos, con amplia tolerancia hacia los grupos funcionales y larga vida, presentan nuevas posibilidades para la metátesis de olefinas y su aplicación a la síntesis de productos bien definidos. Además de haber contribuido de manera esencial al establecimiento del mecanismo metal carbeno, propuesto por Chauvin y del cual se habló anteriormente. Los principales desarrolladores en este campo son Schrock trabajando con complejos basados en tungsteno y molibdeno **1** (Figura 2.2.5.-1), y Grubbs utilizando complejos de rutenio **2** (Figura 2.2.5.-1), quien inclusive ha llegado a desarrollar una segunda generación de catalizadores **3** (Figura 2.2.5.-1).

El desarrollo de los complejos de rutenio bien definidos del tipo $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru(=CHR)$, también conocidos como catalizadores de Grubbs de primera generación; los cuales combinan gran actividad bajo condiciones suaves con una gran tolerancia a los grupos funcionales polares, provoca que esta clase de catalizadores sean particularmente atractivos para aplicaciones prácticas.

Luego de haberse realizado varios estudios tanto teóricos como experimentales para catalizadores del tipo $(PCy_3)_2(X)_2Ru=CHR^1$ se estableció que la disociación de la fosfina es el paso crítico en la reacción de metátesis olefínica mostrando así

que los catalizadores que contienen fosfinas estéricamente grandes y electrodonadoras exhiben la mayor actividad catalítica. ^[19] Sobre esta base se desarrollaron nuevos catalizadores alquilidenos de rutenio los cuales contenían carbenos Nheterocíclicos como ligandos, estos sustituían a uno de los ligandos PCy₃ de **2** (Figura 2.2.5.-1), obteniéndose productos de fórmula general (NHC)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh.

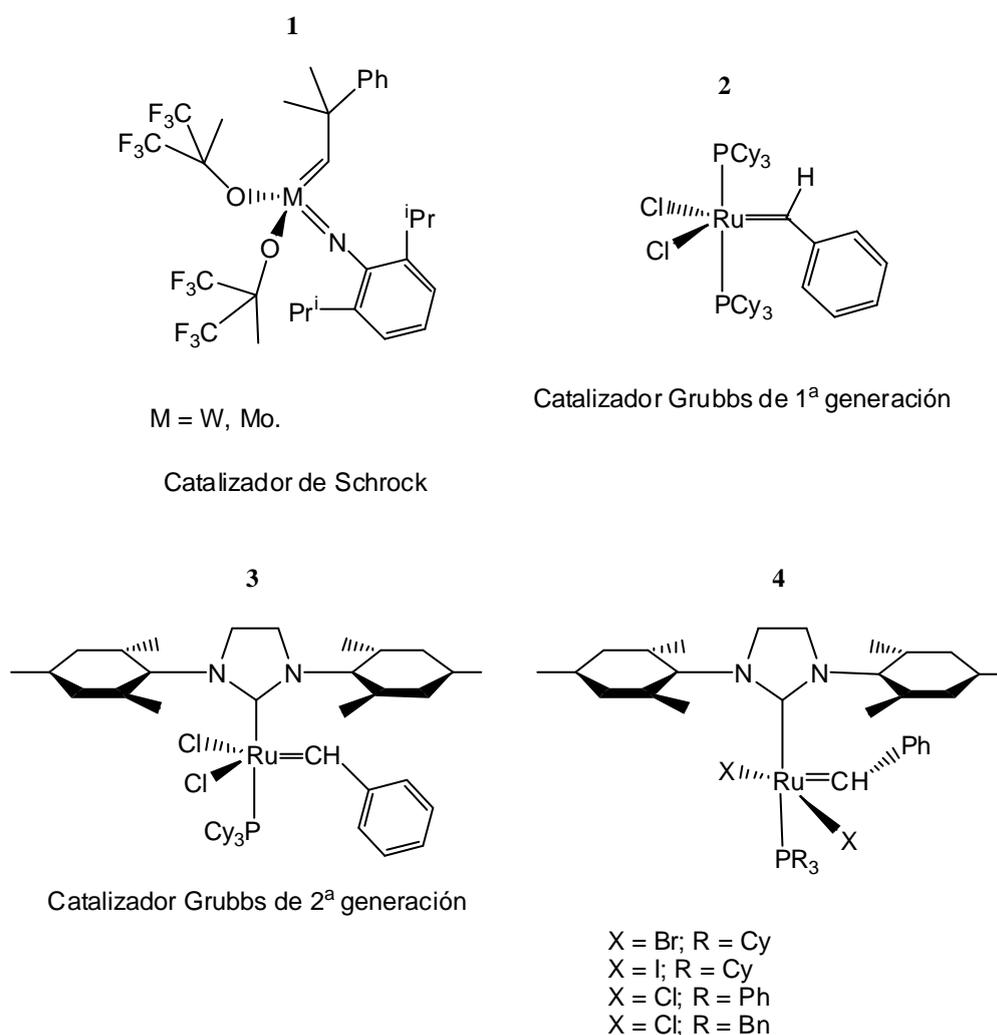


Figura 2.2.5.-1 Algunos catalizadores basados en tungsteno, molibdeno y rutenio.

Estos catalizadores de “segunda generación” basados en rutenio, para metátesis olefínica exhibían un dramático incremento en la reactividad con olefinas comparados con sus antecesores. Por ejemplo en reacciones de RCM y CM, los

complejos NHC-Ru catalizaron muy bien la formación olefinas substituidas o funcionalizadas, obteniéndose excelentes rendimientos. Los complejos NHC, particularmente **3** (Figura 2.2.5.-1), mostraron también gran actividad catalítica para llevar a cabo la ROMP de COD. ^[19]

Aun con el tremendo éxito de los catalizadores de Grubbs, los cuales son altamente activos y muy selectivos, la investigación continúa buscando encontrar sistemas catalíticos más baratos y eficientes. Algunas publicaciones describen que los complejos vinilidenos de rutenio de fórmula general $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru}(\text{=C=CHR}')$ (R = Ph, Prⁱ Cy; R' = Ph, ferrocenil, ^tBut) proporcionó otro grupo de precursores catalíticos de fácil acceso para la ROMP de norbornileno y sus derivados. Sin embargo, la eficiencia de éstos es mucho menor que la de los alquilidenos de Grubbs, aunque la polimerización es bastante rápida para el uso práctico además, de obtenerse polímeros con alto peso molecular y polidispersidades equivalentes a las conseguidas con sistemas de alquilidenos. ^[20]

2.3. QUÍMICA COMPUTACIONAL.

La química computacional se basa en la utilización conjunta de la química teórica y la química cuántica. El objetivo primordial, es producir y utilizar programas informáticos para estudiar propiedades de moléculas (como energía, momento dipolar, frecuencias de vibración).

En química teórica, químicos y físicos desarrollan algoritmos y teorías que permiten predecir propiedades atómicas o moleculares, o rutas para las reacciones químicas. En tanto que los químicos computacionales utilizan los programas y metodologías existentes; aplicándolos a problemas específicos, generalmente en dos formas distintas.

- Estudios computacionales para encontrar un punto de partida para la síntesis en laboratorio.
- Estudios computacionales para explorar mecanismos de reacción y explicar observaciones en reacciones ya vistas en el laboratorio.

Los programas utilizados se basan en diferentes métodos mecánico-cuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H \Psi = E \Psi$$

en donde H es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda y E la energía.

Los métodos que no incluyen parámetros empíricos ni semi-empíricos en sus ecuaciones se llaman métodos *ab initio* (a partir de primeros principios). Las clases más populares de estos son: Hartree-Fock, teoría de perturbaciones de Moller-Plesset, interacción de configuraciones, coupled cluster, matrices de densidad reducidas y teoría de funcionales de la densidad. ^[21] Cada clase contiene diversos métodos que usan diferentes variantes de la teoría, generalmente orientados a una propiedad molecular concreta, o a un conjunto especial de moléculas.

En principio, sería posible usar un método “exacto” y aplicarlo a todas las moléculas. Sin embargo, aunque estos métodos son bien conocidos el coste computacional crece factorialmente con el número de electrones de la molécula. Por ello, hay un gran número de métodos aproximados que buscan la mejor relación entre exactitud y costo computacional.

Los sistemas más grandes, como moléculas con varios metales pesados, enzimas, etc.; sólo se pueden tratar de forma heterogénea, enfocando el interés en una zona del espacio o en algunos de los electrones y dejando que el resto se reproduzca por pseudopotenciales, cargas eléctricas puntuales, o campos de fuerzas clásicos; mediante los llamados métodos híbridos (QM/MM).

Debido a que no es posible la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas con tres o más partículas entre sí, la solución sólo puede ser aproximada. Algunas de estas aproximaciones son ^[21]

Aproximación de Born-Oppenheimer. Supone que los núcleos de los átomos no se mueven, obteniendo una ecuación de Schrödinger “electrónica” de la cual se obtiene la energía electrónica y la energía total es la suma de las energías electrónica y nuclear. Aún con esta aproximación no es posible resolver la ecuación de Schrödinger para más de un electrón.

Aproximación de Hartree-Fock. Involucra la separación de variables, reemplaza la función de onda de muchos electrones por el producto de funciones de onda de un electrón. Cada espín orbital se escribe como un producto en una parte del espacio, que es función de las coordenadas del electrón; esto da lugar a un orbital molecular, describiendo una de las dos orientaciones posibles del espín electrónico: alfa o beta.

Aproximación LCAO. LCAO del inglés Linear Combination of Atomic Orbitals, es una de las formas más prácticas de representar los orbitales moleculares, expresándolos como una combinación lineal de un conjunto finito de funciones preescritas, también llamadas funciones base.

2.3.1. BASES DE CÁLCULO.

Un grupo base es una representación matemática de un orbital molecular en una molécula. El grupo base puede ser representado como las restricciones a cada electrón en una región particular del espacio. Una base completa significa que se utilizan un número infinito de funciones, lo cual es imposible en términos reales. Mientras más pequeña sea la base más pobre será la representación de los orbitales y esto se refleja en la exactitud de los resultados.

Existen diferentes grupos base, la tabla 2.3.4-1 muestra algunos ejemplos ^[21, 24]

Tabla 2.3.4.-1 Grupos base.

Tipo	Ejemplo
Grupos base mínimos	STO
Grupos base de valencia desdoblada	3-21G
Grupos base polarizados	6-31G*, 6-31G**
Grupos base difusas	6-311G
Grupos base pseudopotenciales	LAV3P, LACVP, LACV3P

Grupos base polarizados. Las bases de valencia desdoblada consideran un cambio en el tamaño, pero no consideran un cambio de forma. Las bases polarizadas eliminan esta limitación adicionando orbitales con momentos angulares más allá de los que se requieren para describir cada estado basal de un átomo. Es decir, se pueden agregar funciones p , d o f según el elemento en investigación. Ejemplos son 6-31G(d) conocida como 6-31G*, o 6-31G**, las cuales adicionan orbitales p para los átomos de hidrógeno y orbitales d para los átomos más pesados.

2.3.2. CONFÓRMEROS.

La localización de los puntos de mínima energía juega un papel central en la química computacional, ya que las propiedades de una molécula dependen en gran medida de la conformación adoptada y ésta a su vez del punto energético en que se encuentre la estructura en estudio.

Un paso primordial en la simulación molecular es encontrar la molécula más estable, es decir, aquella cuya conformación sea la de menor energía sobre la superficie de energía potencial. Para ello se realiza un análisis conformacional, encontrando las geometrías de mínima energía.

Para moléculas pequeñas es posible realizar dicho análisis de forma sistemática; sin embargo, para grandes sistemas existen métodos al azar que se basan en perturbaciones geométricas, para pasar de un mínimo local a otro con la finalidad de explorar el espacio conformacional y encontrar un mínimo local muy cercano al mínimo global. ^[22]

Uno de los métodos utilizados es el de Monte Carlo (MC), en el cual, partiendo de una geometría dada, nuevas configuraciones son generadas con movimientos al azar de uno o más átomos, variando parámetros como la longitud o ángulos de enlace o de giro. En MC la nueva geometría es aceptada como punto de partida para un nuevo paso de perturbación, si ésta es menor en energía que la de partida. De lo contrario el factor de Boltzman $e^{-\Delta E / K_B T}$ es calculado y comparado con un número al azar entre 0 y 1; si $e^{-\Delta E / K_B T}$ es menor que este número, la nueva geometría es aceptada, de lo contrario el siguiente paso se realiza desde la geometría anterior. ^[22]

Una de las ventajas de este método es que durante la búsqueda tiene la capacidad de saltar barreras energéticas y así explorar diferentes regiones del espacio conformacional. ^[23] Luego de encontrar la conformación más cercana al mínimo global es posible realizar una minimización de energía y calcular las propiedades del sistema con un nivel de teoría y una base adecuadas para el mismo.

2.3.3. APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK.

En química computacional la aproximación de Hartree-Fock es el equivalente a la aproximación de orbitales moleculares. Este esquema de cálculo, también llamado método de campo autoconsistente (SCF), es un procedimiento iterativo para calcular la mejor solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (luego de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer), para moléculas aisladas, tanto en su estado fundamental como en estados excitados. La interacción de un único electrón con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos. De esta manera, se puede obtener una aproximación a la energía total de la molécula. Pero sin tomar en cuenta el efecto de la correlación electrónica, por lo cual, la energía calculada siempre será mayor que la energía real; por ello se llega a la mejor solución en el mínimo de energía.

Las ecuaciones de Hartree-Fock toman la forma estandar

$$\hat{f}_i \cdot \mathbf{C}_i = \epsilon_i \cdot \mathbf{C}_i$$

En donde f_i es el operador de Fock, el cual contiene las contribuciones energéticas y de intercambio del núcleo; y se buscan soluciones iterativas de χ_i .

El método SCF depura las soluciones hasta que los resultados para todos los electrones permanecen sin cambio; se dice que son autoconsistentes.

La ecuación para la energía total de Hartree-Fock está dada por

$$E^{HF} = E^{nuclear} + E^{core} + E^{Coulomb} + E^{intercambio}$$

Hartree-Fock es magnífico para determinar geometrías de moléculas formadas por elementos representativos de la tabla periódica (grupos s y p). Además, los cálculos para estructuras y frecuencias vibracionales son razonablemente buenos cuando se trata de moléculas estables o con estados de transición estables. Aunque esta teoría tiene serias limitaciones, una de ellas es que no representa de forma adecuada la correlación electrónica del sistema, ya que, en el SCF se asume que los electrones se mueven en un potencial promedio generado por los otros electrones. De este modo, la posición instantánea de un electrón no se ve influida por la presencia de un electrón vecino. En realidad, los movimientos electrónicos están correlacionados y ellos tienden a repelerse unos a otros más de lo que Hartree-Fock sugiere, dando lugar a una menor energía. Los sistemas que más anomalías pueden presentar son los que implican efectos de dispersión, o la formación y rompimiento de enlaces. Además no se pueden conocer con precisión las estructuras de moléculas con metales de transición presentes y de compuestos organometálicos. Por último, los cálculos incrementan en costo computacional rápidamente con el incremento de tamaño molecular y no resulta práctico para moléculas con más de 200 átomos.

2.3.4. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) ^[24] se utiliza para hacer cálculos basados en la mecánica cuántica y son capaces de calcular la energía de estructuras en donde las interacciones no covalentes o la ruptura y formación de enlaces son muy importantes. Esta teoría fue refinada por Hohenberg y Khon ^[25], demostrando la existencia de una relación uno a uno entre la densidad electrónica y la energía de un sistema, en consecuencia, el estado de mínima energía es funcional de la densidad electrónica.

La ecuación de energía incluye los mismos términos que la de Hartree-Fock, pero reemplaza el término de intercambio por un término de intercambio y correlación funcional, $E^{XC}(P)$ ^[21]. En donde P es una matriz de densidad relacionada con los orbitales moleculares ocupados.

$$E^{DFT} = E^{nuclear} + E^{core} + E^{Coulomb} + E^{XC}(P)$$

Para realizar el cálculo se deben escribir los diferentes términos que dependen de la densidad y entonces optimizar la energía respecto a aquella. Para los primeros tres términos existen expresiones estándar; para el término de intercambio y correlación se hace uso de la aproximación de densidad local, misma que se basa en el modelo de gas uniforme de electrones; en el cual la densidad electrónica es constante en todo el espacio. La aproximación de densidad local asume que la densidad de carga varía lentamente a través de una molécula.

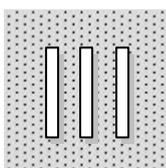
Existen diferentes modelos de funcionales de la densidad, y se distinguen entre ellos por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación, dependiendo del programa computacional utilizado. El modelo más simple es el SVWN (Slater, Vosko, Wilk, Nusair); en donde el término $E^{XC}(P)$ tiene una solución exacta y se considera que la densidad electrónica es uniforme.

Los funcionales de gradiente corregido consideran el caso en el que los valores de la densidad son una función que varía "lentamente" y se expresa en

términos simples de una expansión en series de potencias. Los más conocidos son BP (Beke, Perdew) y BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr).

A menudo se usa un tercer grupo de métodos, los híbridos. Éstos definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, locales y de gradiente corregido, adicionando un funcional de correlación. El modelo más utilizado de este tipo es el B3LYP, en donde 3 es el número de parámetros.

Los modelos DFT son muy adecuados para calcular los términos energéticos de reacción, incluyendo las energías de reacciones que involucran explícitamente la formación y rompimiento de enlaces. Con ellos se obtienen buenas descripciones de las geometrías de equilibrio y conformaciones. También dan buenos resultados para sistemas basados en transferencia de carga y en aquellos que presentan interacciones interatómicas.



- DESARROLLO.

3.1. PROCEDIMIENTO TEÓRICO.

El estudio teórico (computacional) se realizó utilizando el paquete Gaussian 03, Revision B.04 ^[26], para llevar a cabo todas las optimizaciones geométricas sin restricción de la simetría. Los confórmeros (geometrías iniciales) de menor energía se localizaron mediante el método de Monte Carlo, incluido en el paquete Titan 1.0.5. Version ^[27], con una optimización preliminar por medio de mecánica molecular utilizando MMFF. Una vez encontrados, los confórmeros de menor energía fueron utilizados como estructuras iniciales para la optimización de la geometría, utilizando el parámetro 3 funcional de Beke (B) conjuntamente con la función de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP), y el conjunto estándar de bases 6-31G(d,p). Las geometrías moleculares, de todas las moléculas calculadas, fueron optimizadas a un mínimo con un nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), seguido del cálculo de las frecuencias a 298.15 K. Todos los valores termodinámicos fueron calculados mediante aproximación mecánica estadística de acuerdo a lo programado en Gaussian 03. Las constantes de equilibrio se calcularon mediante la fórmula

$$\Delta G = - R T \ln K$$

en donde R es la constante universal de los gases ($8.3145 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta y ΔG es la diferencia en la energía libre de reacción estándar. Las concentraciones de equilibrio para C_8H_{12} , *cis* y *trans* $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, *cis* y *trans* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$, *cis* y *trans* $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$, *ttt*- $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$, *ttt*- $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$, *ttt*- $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, *tt*- $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$, *tt*- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ y *tt*- $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$; fueron calculadas mediante la resolución de los sistemas de ecuaciones que a continuación se presentan:

$$[\text{ttt-C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4] / ([\text{C}_8\text{H}_{12}] [\text{C-C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4]) = K_1$$

$$[\text{ttt-C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4] / ([\text{C}_8\text{H}_{12}] [\text{t-C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4]) = K_2$$

$$\begin{aligned}
 [ttt-C_{16}H_{24}O_4] + [C_8H_{12}] + [C_8H_{12}O_4] &= 1 \\
 [ttt-C_{14}H_{20}O_4] / ([C_8H_{12}] [c-C_6H_8O_4]) &= K_3 \\
 [ttt-C_{14}H_{20}O_4] / ([C_8H_{12}] [t-C_6H_8O_4]) &= K_4 \\
 [ttt-C_{14}H_{20}O_4] + [C_8H_{12}] + [C_6H_8O_4] &= 1 \\
 [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] / ([C_8H_{12}] [c-C_4H_6Cl_2]) &= K_5 \\
 [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] / ([C_8H_{12}] [t-C_4H_6Cl_2]) &= K_6 \\
 [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] + [C_8H_{12}] + [C_4H_6Cl_2] &= 1 \\
 [tt-C_{12}H_{18}O_4]^4 / ([C_8H_{12}] [c-C_8H_{12}O_4]^3 [ttt-C_{16}H_{24}O_4]) &= K_7 \\
 [tt-C_{12}H_{18}O_4]^4 / ([C_8H_{12}] [t-C_8H_{12}O_4]^3 [ttt-C_{16}H_{24}O_4]) &= K_8 \\
 4 [tt-C_{12}H_{18}O_4] + [C_8H_{12}] + 3 [C_8H_{12}O_4] + [ttt-C_{16}H_{24}O_4] &= 1 \\
 [tt-C_{10}H_{14}O_4]^4 / ([C_8H_{12}] [c-C_6H_8O_4]^3 [ttt-C_{14}H_{20}O_4]) &= K_9 \\
 [tt-C_{10}H_{14}O_4]^4 / ([C_8H_{12}] [t-C_6H_8O_4]^3 [ttt-C_{14}H_{20}O_4]) &= K_{10} \\
 4 [tt-C_{10}H_{14}O_4] + [C_8H_{12}] + 3 [C_6H_8O_4] + [ttt-C_{14}H_{20}O_4] &= 1 \\
 [tt-C_8H_{12}Cl_2]^4 / ([C_8H_{12}] [c-C_4H_6Cl_2]^3 [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2]) &= K_{11} \\
 [tt-C_8H_{12}Cl_2]^4 / ([C_8H_{12}] [t-C_4H_6Cl_2]^3 [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2]) &= K_{12} \\
 4 [tt-C_8H_{12}Cl_2] + [C_8H_{12}] + 3 [C_4H_6Cl_2] + [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] &= 1 \\
 [tt-C_{12}H_{18}O_4]^2 / ([ttt-C_{16}H_{24}O_4] [c-C_8H_{12}O_4]) &= K_{13} \\
 [tt-C_{12}H_{18}O_4]^2 / ([ttt-C_{16}H_{24}O_4] [t-C_8H_{12}O_4]) &= K_{14} \\
 2 [tt-C_{12}H_{18}O_4] + [ttt-C_{16}H_{24}O_4] + [c-C_8H_{12}O_4] &= 1 \\
 [tt-C_{10}H_{14}O_4]^2 / ([ttt-C_{14}H_{20}O_4] [c-C_6H_8O_4]) &= K_{15} \\
 [tt-C_{10}H_{14}O_4]^2 / ([ttt-C_{14}H_{20}O_4] [t-C_6H_8O_4]) &= K_{16} \\
 2 [tt-C_{10}H_{14}O_4] + [ttt-C_{14}H_{20}O_4] + [C_6H_8O_4] &= 1 \\
 [tt-C_8H_{12}Cl_2]^2 / ([ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] [c-C_4H_6Cl_2]) &= K_{17} \\
 [tt-C_8H_{12}Cl_2]^2 / ([ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] [t-C_4H_6Cl_2]) &= K_{18} \\
 2 [tt-C_8H_{12}Cl_2] + [ttt-C_{12}H_{18}Cl_2] + [C_4H_6Cl_2] &= 1
 \end{aligned}$$

en donde $K_1, K_2 \dots K_{18}$ son las respectivas constantes de equilibrio.

Los cálculos se desarrollaron únicamente para los isómeros *trans* de los productos de reacción, debido a que se ha demostrado que la formación de dichos isómeros tiene mayor preferencia comparada con los compuestos *cis*. [11, 28]

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.2.1. REACTIVOS.

Los reactivos empleados fueron los siguientes:

cis-1,4-polibutadieno, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, dimetil fumarato, dimetil maleato, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, 2,5-diterbutil-hidroquinona, 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 *cis*-1,4-polibutadieno 98% *cis*, también de Aldrich.

3.2.2. DISOLVENTES.

Los disolventes utilizados:

Dicloroetano, alcohol metílico, cloroformo, tetrahidrofurano grado HPLC y cloroformo deuterado.

Los disolventes usados son de las marcas J. T. Backer o Aldrich.

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

3.2.3. INSTRUMENTACIÓN.

Instrumentación utilizada:

Balanza analítica, rotavapor, línea de vacío, instrumentos de destilación, filtros para cromatógrafo GPC, jeringas de vidrio, agujas metálicas, tapones de hule,

matraces de bola, termómetro, vasos de precipitados, agitadores magnéticos, parrilla de calentamiento y agitación magnética, baño de glicerina, desecador tubos especiales para RMN.

3.2.4. EQUIPO.

Equipo empleado:

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear 300 MHz (^1H , ^{13}C). Varian modelo Unity 300 Bruker modelo Avance 400. Disolvente: cloroformo deuterado.

Cromatografía de permeación en gel, Marca Waters modelo 150 C.

Sistema de detección: índice de refracción. Flujo: 1 ml/min. Temperatura: 30 °C.

Eluyente: tetrahidrofurano grado HPLC. Se utilizaron estándares de poliestireno.

3.2.5. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN.

A continuación se describe el método utilizado para llevar a cabo la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno, utilizando el catalizador cloruro de triciclohexil fosfina [1,3-bis (2,4,6-trimetil fenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno] [bencilideno] rutenio (IV), también llamado Grubbs de 2^a generación y las olefinas lineales; para obtener oligómeros telequéricos.

En un matraz de bola se colocan 0.5 gramos de *cis*-1,4-polibutadieno, junto con un agitador magnético, se evacua el aire y la humedad mediante ligero calentamiento y el equipo de vacío; una vez seco se le introduce nitrógeno gaseoso, con el fin de proveer una atmósfera inerte y libre de humedad.

Se procede a inyectar dicloroetano, para obtener una solución con concentración del 10 % en peso del *cis*-1,4-polibutadieno, utilizando el agitador magnético para homogeneizar la solución.

Posteriormente se inyecta la olefina que se vaya a utilizar; la cantidad de ésta se ha calculado según la relación molar requerida con respecto al *cis*-PB, la relación polímero/olefina utilizada fue 1:1. Las olefinas utilizadas fueron: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, dimetil maleato, dimetil fumarato, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno.

Se inyecta el catalizador, cuya cantidad se determinó según la relación molar $[C=C] / \text{catalizador} = 1000$.

Por último, se coloca el matraz en un baño de glicerina a una temperatura de 50 °C y agitación constante.

3.2.6. OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción correspondiente, se retira el matraz del baño de glicerina y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Se prepara una solución mezclando 10 mL de alcohol metílico con una gota de ácido clorhídrico y 2,5-diterbutil-hidroquinona procediendo a verter el contenido del matraz en dicha solución, precipitando los productos.

Para retirar la mayor parte del disolvente y el metanol presentes en la mezcla, ésta se coloca en el rotavapor.

Posteriormente, con la finalidad de extraer los últimos residuos de disolvente, los productos se colocan en el desecador durante dos horas para finalmente ser pesados.

La apariencia de los productos finales depende de las condiciones de degradación elegidas, obteniéndose fluidos altamente viscosos de color café oscuro.

3.2.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

Con la finalidad de identificar los productos obtenidos, a partir de la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales, se utilizaron dos técnicas; espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN ^1H ^{13}C) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

La estructura de los productos de reacción se determinó mediante el análisis por RMN. Para llevar a cabo dicho análisis, las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado, colocándolas en un tubo especial y finalmente se realiza el análisis en el equipo.

La técnica de tres columnas GPC únicamente permite la determinación de productos con pesos moleculares superiores a los 700 g/mol, por ello se utilizó para determinar los pesos moleculares del *cis*-1,4-polibutadieno y los productos de degradación en donde participaron las olefinas *cis*-1,2-dicarbometoxi-etileno y *trans*-1,2-dicarbometoxi-etileno.

El equipo se calibró mediante estándares de poliestireno monodisperso, la figura 3.2.7-1 muestra la curva de calibración obtenida.

Las muestras se disolvieron en THF grado HPLC, para posteriormente ser filtradas mediante una membrana de Millipore, finalmente se colocan en el equipo, en donde el análisis se realiza en forma automática. Los datos de peso molecular obtenidos corresponden a los equivalentes de poliestireno.

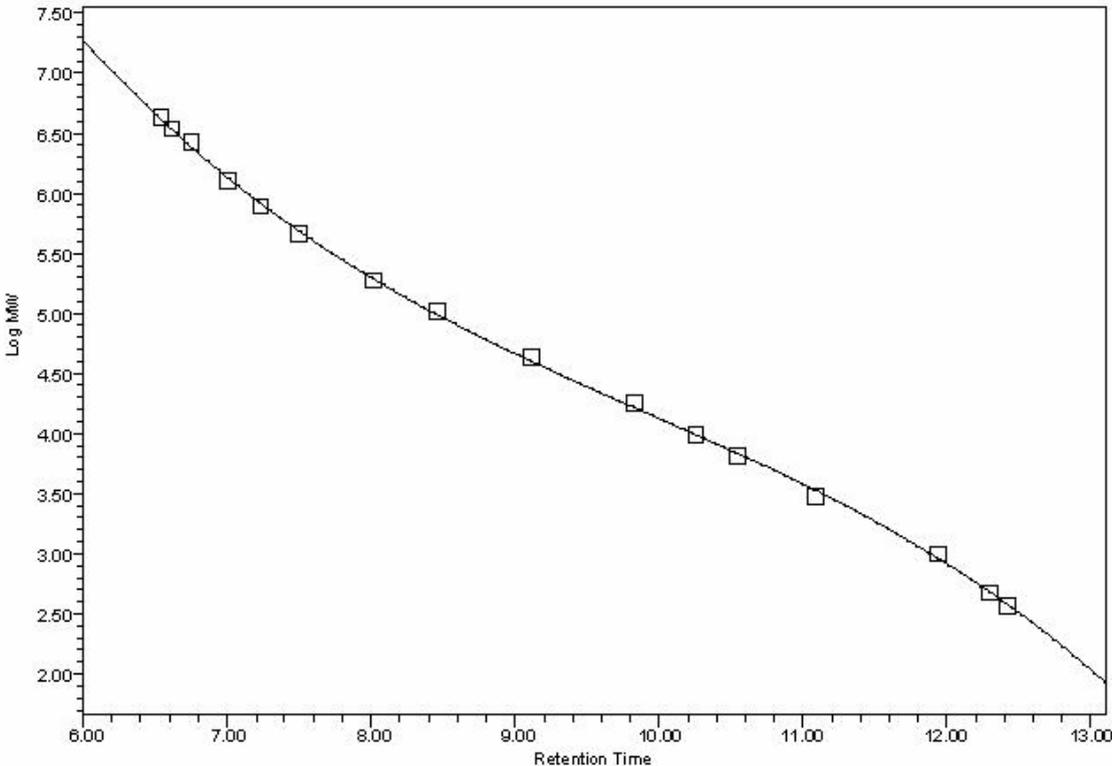
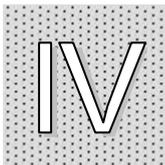


Figura 3.2.7-1 Curva de calibración empleada en el análisis por GPC.



- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. ESTUDIO TEÓRICO.

Como se había mencionado, en la degradación vía metátesis del *cis*-PB se produce *cc*-1,5-ciclooctadieno (COD), como el único oligómero cíclico estable en configuración *cis*-, producto de la degradación intramolecular. Dicho compuesto puede ser utilizado como modelo del *cis*-PB con dos unidades de monómero (dímero), disminuyendo así el gasto computacional en el estudio teórico de la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de olefinas lineales.

En la tabla 4.1.-1 se presentan los valores calculados para los parámetros termodinámicos; energía libre estándar (G^0), entalpía (H) y entropía (S), a una temperatura de 298.15 K, para las moléculas cíclicas y lineales que intervienen en las reacciones de degradación vía metátesis estudiadas en el presente trabajo; COD, olefinas lineales y productos telequéricos.

Al observar los valores calculados para los diferentes compuestos mostrados en la tabla 4.1.-1, encontramos que la *t*-DCB se presenta como la olefina termodinámicamente más estable, en comparación con el resto de los ATC, debido a que muestra el menor valor de energía libre estándar. También se puede ver que la diferencia en la energía libre entre los isómeros *cis*- y *trans*- para la olefina DCB es de 7.0756 kJ/mol. Aunque dicha diferencia no es tan notable como las observadas entre los isómeros *cis*- y *trans*- de la DAB y la DCME, éstas diferencias son de 24.3358 y 25.9739 kJ/mol respectivamente. Lo cual es una primera indicación de que los compuestos cuya configuración es *cis*- presentan una mayor reactividad, en comparación con los isómeros *trans*- debido a que éstos últimos son termodinámicamente más estables.

Tabla 4.1.-1 Valores calculados para los parámetros termodinámicos, energía libre estándar (G°), entalpía (H) y entropía (S) a $T = 298.15$ K ,para COD, olefinas lineales y productos telequéricos.

Compuesto	Fórmula	G° (kJ/mol)	H (kJ/mol)	S (J/mol·K)
COD	C_8H_{12}	-818,890.9742	-818,786.1746	351.4
<i>t</i> <i>t</i> -DAD	<i>t</i> <i>t</i> - $C_{16}H_{24}O_4$	-2,427,903.5394	-2,427,699.5355	684.1
<i>t</i> <i>t</i> -DCMD	<i>t</i> <i>t</i> - $C_{14}H_{20}O_4$	-2,221,586.2396	-2,221,398.4667	629.7
<i>t</i> <i>t</i> -DCD	<i>t</i> <i>t</i> - $C_{12}H_{18}Cl_2$	-3,644,885.9943	-3,644,715.9670	569.9
<i>t</i> -DAO	<i>t</i> - $C_{12}H_{18}O_4$	-2,018,470.1966	-2,018,282.1032	631.4
<i>t</i> -DCMH	<i>t</i> - $C_{10}H_{14}O_4$	-1,812,150.3266	-1,811,984.1661	557.3
<i>t</i> -DCO	<i>t</i> - $C_8H_{12}Cl_2$	-3,235,446.9227	-3,235,303.0191	483.0
<i>c</i> -DAB	<i>c</i> - $C_8H_{12}O_4$	-1,608,995.6359	-1,608,836.7824	532.6
<i>t</i> -DAB	<i>t</i> - $C_8H_{12}O_4$	-1,609,019.9717	-1,608,862.4207	528.4
<i>c</i> -DCME	<i>c</i> - $C_6H_8O_4$	-1,402,663.3633	-1,402,531.4949	442.2
<i>t</i> -DCME	<i>t</i> - $C_6H_8O_4$	-1,402,689.3372	-1,402,558.1884	439.7
<i>c</i> -DCB	<i>c</i> - $C_4H_6Cl_2$	-2,825,988.3960	-2,825,878.5187	368.6
<i>t</i> -DCB	<i>t</i> - $C_4H_6Cl_2$	-2,825,995.4716	-2,825,886.8888	364.0

COD = *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno.

*t**t*-DAD = *trans,trans,trans*-1,12-diacetoxi-dodeca-2,6,10-trieno.

*t**t*-DCMD = *trans,trans,trans*-1,10-dicarbometoxi-deca-1,5,9-trieno.

*t**t*-DCD = *trans,trans,trans*-1,12-dicloro-dodeca-2,6,10-trieno.

t-DAO = *trans,trans*-1,8-diacetoxi-octa-2,6-dieno.

t-DCMH = *trans,trans*-1,6-dicarbometoxi-hexa-1,5-dieno.

t-DCO = *trans,trans*-1,8-dicloro-octa-2,6-dieno.

DAB = 1,4-diacetoxi-2-buteno.

DCME = 1,2-dicarbometoxi-etileno.

DCB = 1,4-dicloro-2-buteno.

La tabla 4.1.-2 muestra las diferencias calculadas para energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) a 298.15 K; en el equilibrio entre moléculas cíclicas y lineales, para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo.

En dicha tabla se puede observar claramente que la *c*-DCME es la olefina que reacciona más favorablemente con el COD (reacción 3). En cambio, la reacción menos favorecida es la que se da entre COD y *t*-DAB (reacción 2), para la cual, incluso, se observa un valor positivo de 7.4 kJ/mol en el ΔG ; esto nos indica que dicha reacción no se lleva a cabo de manera espontánea.

La olefina DCB se presenta como la más estable en sus dos configuraciones, *cis*- y *trans*-; sin embargo, la reacción entre COD y *c*-DCB (reacción 5) presenta un valor de -6.6 kJ/mol en el ΔG , ello indica que se trata de una reacción espontánea. La cual incluso se ve termodinámicamente más favorecida que la reacción 4 en donde participa la olefina *t*-DCME.

Tabla 4.1.-2 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio entre moléculas cíclicas y lineales, para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo, a 298.15 K.

No.	Reacción	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
1	$C_8H_{12} + c-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{16}H_{24}O_4$	-16.9	-76.6	-199.9
2	$C_8H_{12} + t-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{16}H_{24}O_4$	7.4	-50.9	-195.7
3	$C_8H_{12} + c-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	-31.9	-80.8	-163.9
4	$C_8H_{12} + t-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	-5.9	-54.1	-161.4
5	$C_8H_{12} + c-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	-6.6	-51.3	-150.1
6	$C_8H_{12} + t-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	0.5	-42.9	-145.5

Asimismo, los valores de ΔG , presentados en la tabla 4.1.-2, permiten ver que es termodinámicamente favorable que la reacción entre COD y *t*-DCME (reacción 4) se lleve a cabo, aunque en menor medida que la reacción entre COD y *c*-DCME (reacción 3).

Al observar los valores obtenidos para las reacciones 1-6, se observa que la reacción entre COD y *c*-DAB (reacción 1) se ubica en un punto intermedio en la tendencia a efectuarse, comparada con el resto de las reacciones estudiadas.

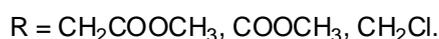
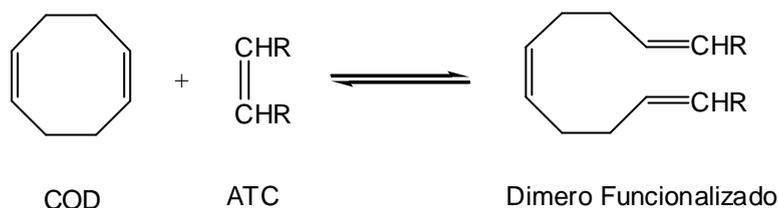


Figura 4.1.-1 En el modelado de la reacción de degradación vía metátesis cruzada por apertura de anillo participan el COD y el ATC para formar el dímero funcionalizado.

Continuando con el modelado de la reacción de degradación vía metátesis, se presenta una mezcla entre COD, olefinas y digómeros telequéricos, este es el equilibrio cadena-anillo; o etapa de propagación (reacciones 7-12, tabla 4.1.-3), en este punto se observa una clara disminución en el valor de ΔG para todas las reacciones, lo cual muestra una gran tendencia hacia la formación del dieno monomérico.

Tabla 4.1.-3 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio cadena-anillo, para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo y metátesis cruzada, a 298.15 K.

No.	Reacción	ΔG° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
7	$C_8H_{12} + 3c-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	-99.4	-132.4	-107.7
8	$C_8H_{12} + 3t-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	-26.4	-55.4	-95.1
9	$C_8H_{12} + 3c-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	-134.0	-157.5	-78.5
10	$C_8H_{12} + 3t-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	-56.1	-77.5	-71.0
11	$C_8H_{12} + 3c-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	-45.5	-74.4	-95.1
12	$C_8H_{12} + 3t-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	-24.3	-49.3	-81.3

Esto es un primer indicio de que la etapa determinante para llevar a cabo la degradación del COD es la etapa de iniciación, pues una vez vencidas las barreras energéticas para la etapa de apertura de anillo, el equilibrio cadena-anillo tiende a darse de manera termodinámicamente favorable, con todas las olefinas lineales estudiadas.

Esta serie de reacciones (7-12) muestra una tendencia similar a la observada para las primeras seis, pues la más favorecida termodinámicamente es aquella en donde participa la olefina *c*-DCME (reacción 9), seguida por la reacción en la cual interviene la olefina *c*-DAB (reacción 7). Aunque en esta ocasión se invierte el orden para el caso de las reacciones con la olefina *t*-DCME (reacción 10) y la olefina *c*-DCB (reacción 11), ya que en esta etapa la reacción con *t*-DCME se ve más favorecida, contrario a lo que se observa para la etapa de iniciación, en la cual la reacción en donde participa la *c*-DCB (reacción 5) se ve más favorecida termodinámicamente.

Esta situación también se observa para el caso de las reacciones en donde participan las olefinas *t*-DAB (reacción 8) y *t*-DCB (reacción 12); al comparar esta última con el resto de las reacciones, en el equilibrio cadena-anillo, vemos también que es la menos favorecida.

Para la reacción en donde participa la olefina *t*-DCB (reacción 10) la tendencia se mantiene; pues al compararla con el resto de las reacciones, en el equilibrio cadena anillo, esta también es la menos favorecida termodinámicamente.

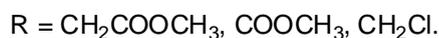
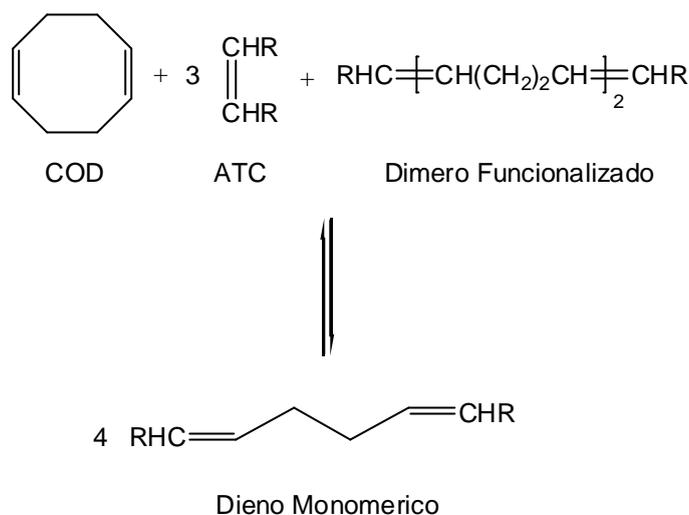


Figura 4.1.-2 En el equilibrio cadena anillo participan el COD, el ATC y el dímero funcionalizado para formar el dieno monomérico.

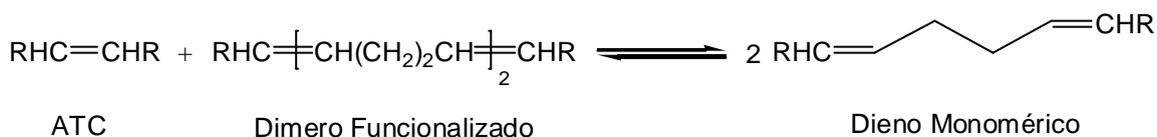
Para el caso de las reacciones entre olefinas y dímeros, reacciones 13-18 de la tabla 4.1.-4, se observan valores menores para ΔG comparados con los obtenidos para las reacciones entre COD y olefinas (reacciones 1-6). Lo anterior indica que la degradación de las moléculas lineales se puede llevar a cabo más fácilmente que la degradación de productos cíclicos.

Tabla 4.1.-4 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS); en el equilibrio entre olefinas lineales, para las reacciones de metátesis cruzada, a 298.15 K.

No.	Reacción	ΔG° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
13	$ttt\text{-C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4 + c\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	-41.2	-27.9	46.1
14	$ttt\text{-C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4 + t\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$	-16.9	-2.3	50.3
15	$ttt\text{-C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4 + c\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	-51.1	-38.4	42.7
16	$ttt\text{-C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4 + t\text{-C}_6\text{H}_8\text{O}_4 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	-25.1	-11.7	45.2
17	$ttt\text{-C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2 + c\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$	-19.5	-11.6	27.5
18	$ttt\text{-C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2 + t\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2tt\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$	-12.4	-3.2	32.1

Las reacciones de formación de los dienos monoméricos a partir de la degradación vía metátesis de los alquenómeros funcionalizados en presencia de olefinas lineales son un buen modelo de la degradación vía metátesis del *cis*-PB, considerando que durante dicha reacción la mayor parte de los productos formados serán lineales; además el gasto computacional resulta relativamente bajo y al mismo tiempo se obtienen resultados más exactos, debido a que se trabaja con moléculas pequeñas.

En esta última serie de reacciones se observa de nuevo que la reacción en donde participa la olefina *c*-DCME (reacción 15) es la más favorecida termodinámicamente, mientras la menos favorecida es aquella en donde participa la olefina *t*-DCB (reacción 18).



R = CH₂COOCH₃, COOCH₃, CH₂Cl.

Figura 4.1.-3 En el modelado de la reacción de degradación vía metátesis cruzada de olefinas lineales participan el ATC y el dímero funcionalizado para formar el dieno monomérico.

La tabla 4.1.-5 resume los valores calculados para las diferencias de energía libre y las constantes de equilibrio (K_{eq}) a una temperatura de 298.15 K, para las diferentes reacciones estudiadas. En ella se muestra claramente que las reacciones más favorecidas son aquellas en la cuales participan los compuestos cuya configuración es *cis*-; pues la constante de equilibrio es mayor para las reacciones en donde participan dichos isómeros, comparadas con las reacciones en donde participa el isómero *trans*- de la misma olefina, corroborando la tendencia expuesta anteriormente.

Tabla 4.1.-5 Valores calculados para las diferencias de energía libre estándar (ΔG) y constantes de equilibrio; para las reacciones de metátesis cruzada por apertura de anillo y metátesis cruzada a 298.15 K.

No.	Reacción	ΔG° (kJ/mol)	K_{eq}
1	$C_8H_{12} + c-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{16}H_{24}O_4$	-16.9	924.4
2	$C_8H_{12} + t-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{16}H_{24}O_4$	7.4	0.05
3	$C_8H_{12} + c-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	-31.9	3.9×10^5
4	$C_8H_{12} + t-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	-5.9	10.9
5	$C_8H_{12} + c-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	-6.6	14.5
6	$C_8H_{12} + t-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	0.5	0.8
7	$C_8H_{12} + 3c-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	-99.4	2.6×10^{17}
8	$C_8H_{12} + 3t-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	-26.4	4.1×10^4
9	$C_8H_{12} + 3c-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	-134.0	3.0×10^{23}
10	$C_8H_{12} + 3t-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	-56.1	6.7×10^9
11	$C_8H_{12} + 3c-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	-45.5	9.5×10^7
12	$C_8H_{12} + 3t-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	-24.3	1.8×10^4
13	$ttt-C_{16}H_{24}O_4 + c-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons 2tt-C_{12}H_{18}O_4$	-41.2	1.7×10^7
14	$ttt-C_{16}H_{24}O_4 + t-C_8H_{12}O_4 \rightleftharpoons 2tt-C_{12}H_{18}O_4$	-16.9	907.0
15	$ttt-C_{14}H_{20}O_4 + c-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons 2tt-C_{10}H_{14}O_4$	-51.1	8.8×10^8
16	$ttt-C_{14}H_{20}O_4 + t-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons 2tt-C_{10}H_{14}O_4$	-25.1	2.5×10^4
17	$ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 + c-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons 2tt-C_8H_{12}Cl_2$	-19.5	2.6×10^3
18	$ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 + t-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons 2tt-C_8H_{12}Cl_2$	-12.4	147.5

Los valores para las K_{eq} mostrados en la tabla 4.1.-5 corroboran, de manera clara, las tendencias de reacción observadas anteriormente. Constatando, que según avanza la reacción, el equilibrio cadena-anillo es desplazado hacia la formación del dieno monomérico. Esto debido a que, en el equilibrio cadena-anillo, se ha superado la barrera energética existente en la reacción entre la olefina lineal y el ciclo, en donde el cambio en la entalpía (ΔH) corresponde básicamente a la energía para la tensión de anillo del COD. Mientras la formación del dieno

monomérico no presenta mayor complicación para el caso de la reacción de degradación vía metátesis entre olefinas lineales y alquénómeros acíclicos.

Asimismo, se observa que las constantes de equilibrio dependen directamente de la olefina lineal elegida para llevar a cabo la reacción de degradación vía metátesis.

En las tablas 4.1.-6 a 4.1.-14 se muestran los porcentajes de la distribución de productos calculada, para las diferentes reacciones estudiadas, junto con los respectivos esquemas de reacción. En ellas se puede comparar la distribución de productos entre los isómeros *cis*- y *trans*- de cada olefina.

Tabla 4.1.-6 Rendimientos para las reacciones entre COD y DAB.

Reacción	Fracción % en mol de			
	C ₈ H ₁₂	<i>c</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄	<i>t</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄	<i>t</i> <i>t</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄
C ₈ H ₁₂ + <i>c</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄ ⇌ <i>t</i> <i>t</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄	1.62	1.62		96.76
C ₈ H ₁₂ + <i>t</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄ ⇌ <i>t</i> <i>t</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄	47.70		47.70	4.59

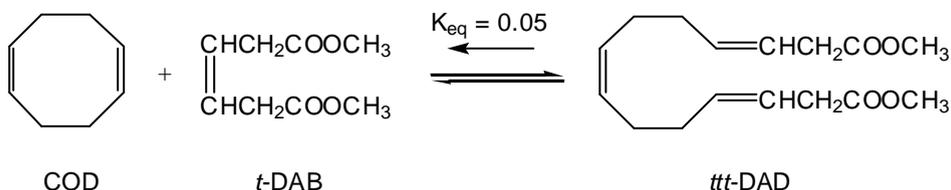
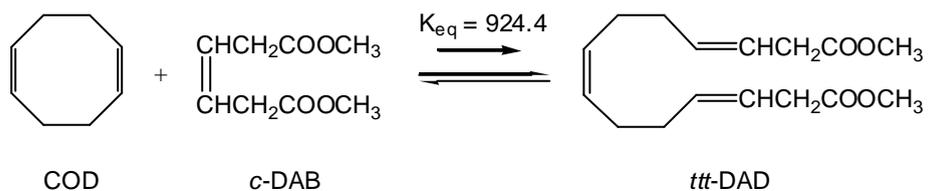


Tabla 4.1.-7 Rendimientos para las reacciones entre COD y DCME.

Reacción	Fracción % en mol de			
	C_8H_{12}	$c-C_6H_8O_4$	$t-C_6H_8O_4$	$ttt-C_{14}H_{20}O_4$
$C_8H_{12} + c-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	0.08	0.08		99.84
$C_8H_{12} + t-C_6H_8O_4 \rightleftharpoons ttt-C_{14}H_{20}O_4$	13.02		13.02	73.95

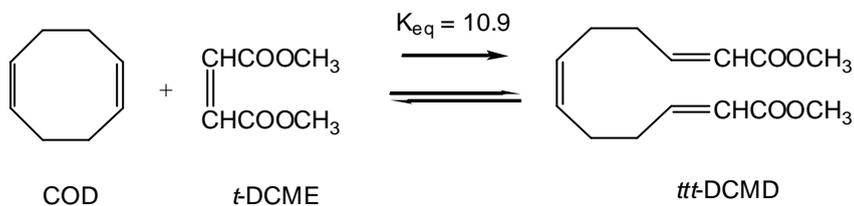
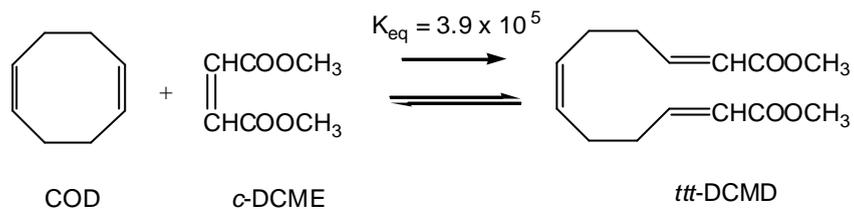


Tabla 4.1.-8 Rendimientos para las reacciones entre COD y DCB.

Reacción	Fracción % en mol de			
	C_8H_{12}	$c-C_4H_6Cl_2$	$t-C_4H_6Cl_2$	$ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$
$C_8H_{12} + c-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	3.22	3.22		93.55
$C_8H_{12} + t-C_4H_6Cl_2 \rightleftharpoons ttt-C_{12}H_{18}Cl_2$	27.78		27.78	44.44

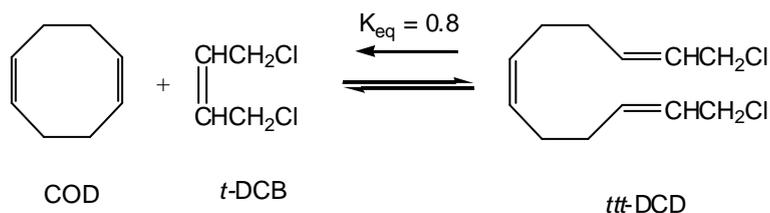
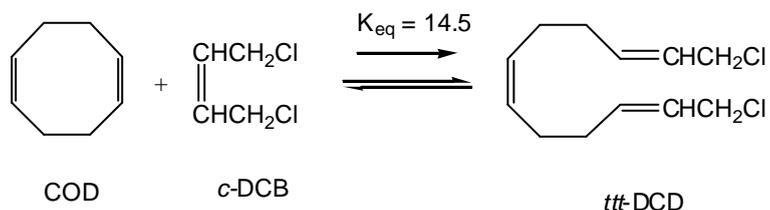


Tabla 4.1.-9 Rendimientos para las reacciones entre COD, DAB y DAD.

Reacción	Fracción % en mol de				
	C_8H_{12}	$c-C_8H_{12}O_4$	$t-C_8H_{12}O_4$	$ttt-C_{16}H_{24}O_4$	$tt-C_{12}H_{18}O_4$
$C_8H_{12} + 3c-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	0.01	0.02		0.01	99.97
$C_8H_{12} + 3t-C_8H_{12}O_4 + ttt-C_{16}H_{24}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{12}H_{18}O_4$	2.18		6.53	2.18	89.12

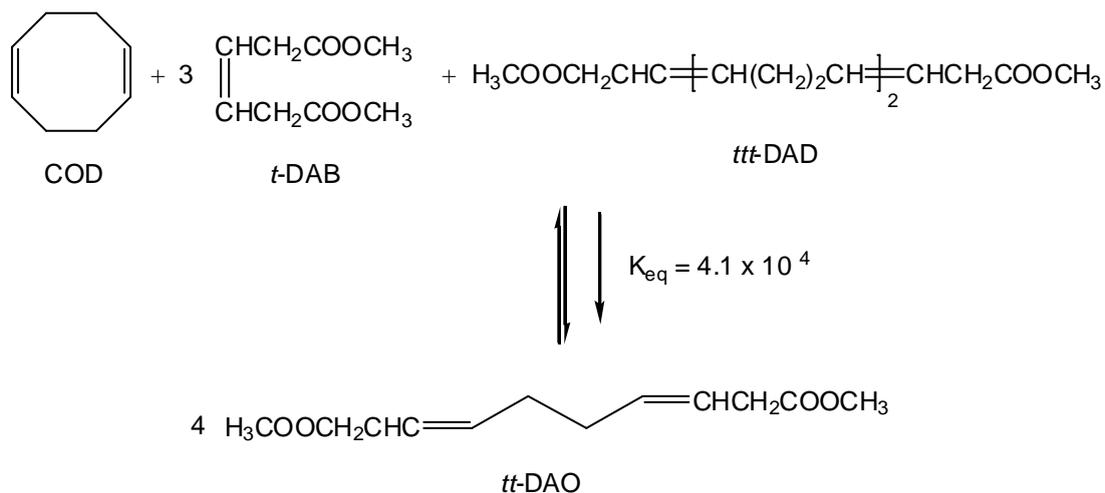
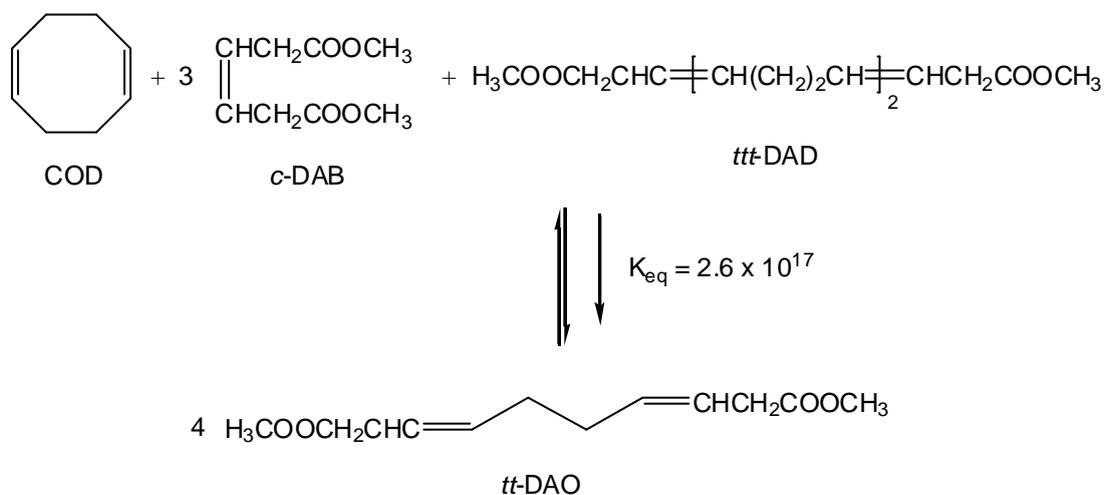


Tabla 4.1.-10 Rendimientos para las reacciones entre COD, DCME y DCMD.

Reacción	Fracción % en mol de				
	C_8H_{12}	$c-C_6H_8O_4$	$t-C_6H_8O_4$	$ttt-C_{14}H_{20}O_4$	$tt-C_{10}H_{14}O_4$
$C_8H_{12} + 3c-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	0.00	0.00		0.00	100.00
$C_8H_{12} + 3t-C_6H_8O_4 + ttt-C_{14}H_{20}O_4 \rightleftharpoons 4tt-C_{10}H_{14}O_4$	0.21		0.64	0.21	98.93

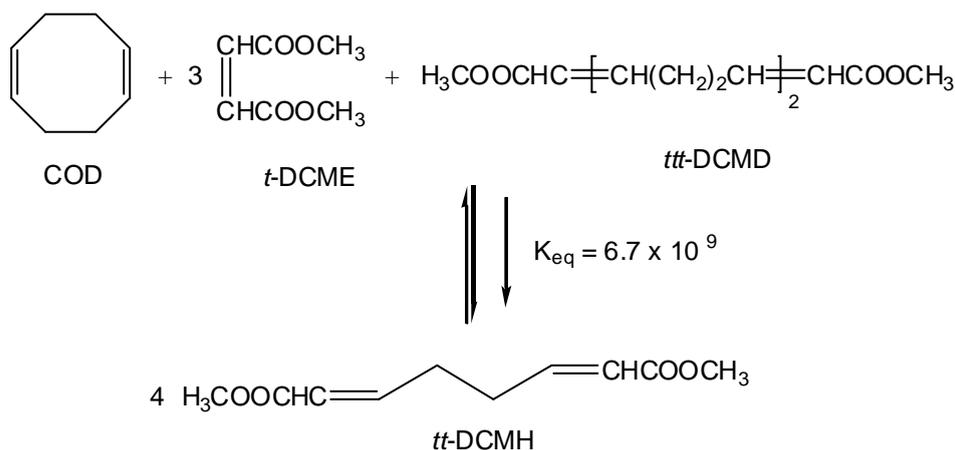
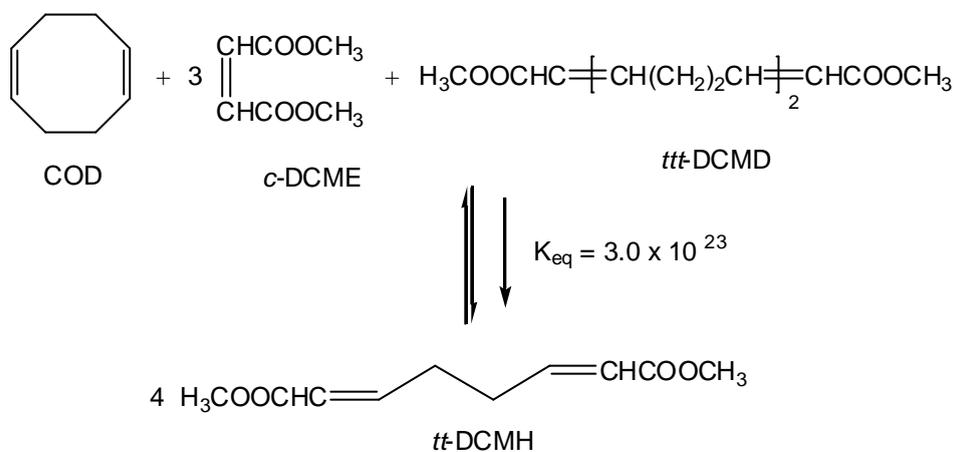


Tabla 4.1.-11 Rendimientos para las reacciones entre COD, DCB y DCD.

Reacción	Fracción % en mol de				
	C_8H_{12}	$c-C_4H_6Cl_2$	$t-C_4H_6Cl_2$	ttt $C_{12}H_{18}Cl_2$	tt $C_8H_{12}Cl_2$
$C_8H_{12} + 3c-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	0.50	1.49		0.50	97.51
$C_8H_{12} + 3t-C_4H_6Cl_2 + ttt-C_{12}H_{18}Cl_2 \rightleftharpoons 4tt-C_8H_{12}Cl_2$	2.53		7.58	2.53	87.37

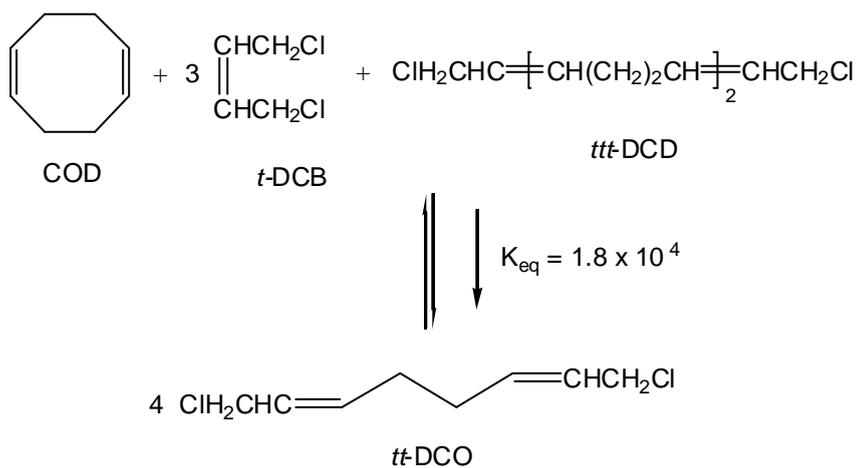
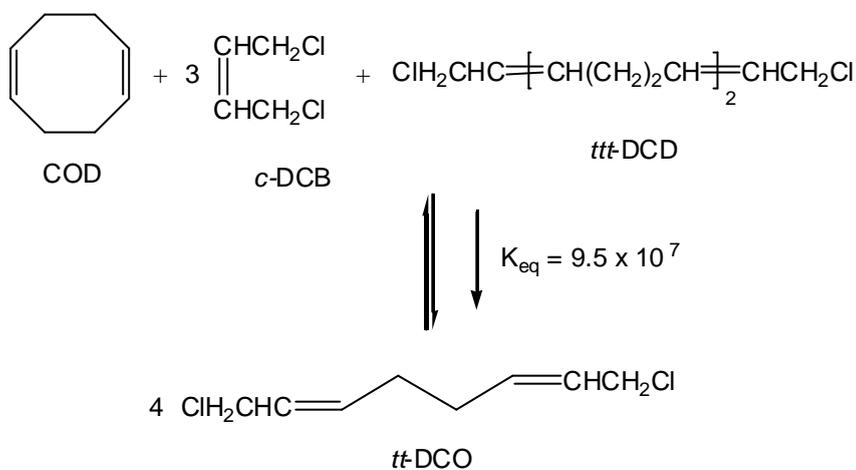


Tabla 4.1.-12 Rendimientos para las reacciones entre DAB y DAD.

Reacción	Fracción % en mol de		
	<i>ttt</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄	<i>c</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄	<i>tt</i> -C ₁₂ H ₁₈ O ₄
<i>ttt</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄ + <i>c</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄ ⇌ 2 <i>tt</i> -C ₁₂ H ₁₈ O ₄	0.01	0.01	99.98
<i>ttt</i> -C ₁₆ H ₂₄ O ₄ + <i>t</i> -C ₈ H ₁₂ O ₄ ⇌ 2 <i>tt</i> -C ₁₂ H ₁₈ O ₄	1.60		96.79

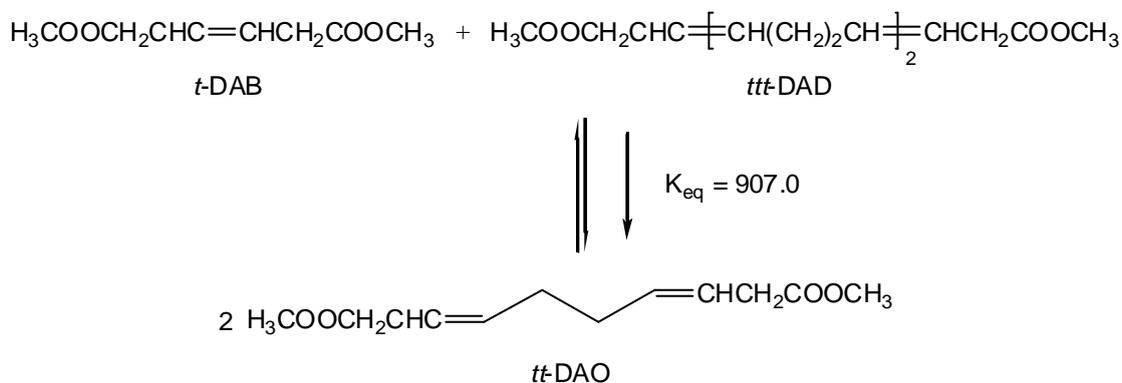
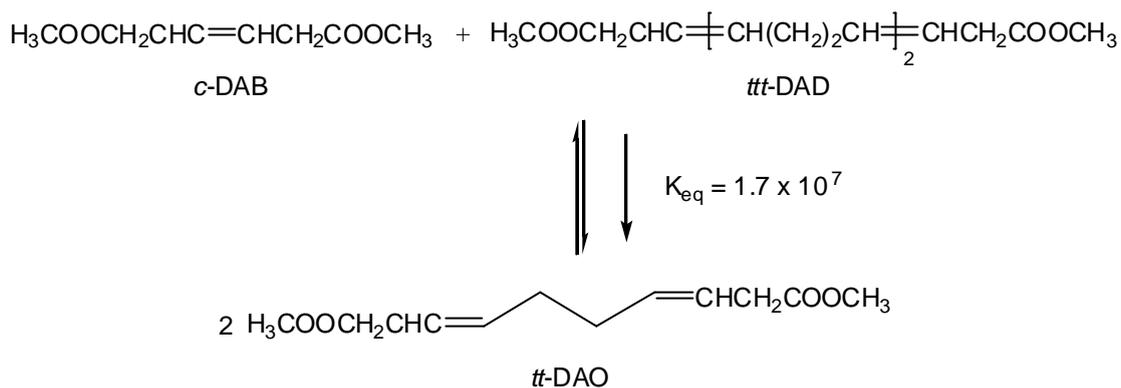


Tabla 4.1.-13 Rendimientos para las reacciones entre DCME y DCMD.

Reacción	Fracción % en mol de			
	<i>ttt</i> -C ₁₄ H ₂₀ O ₄	<i>c</i> -C ₆ H ₈ O ₄	<i>t</i> -C ₆ H ₈ O ₄	<i>tt</i> -C ₁₀ H ₁₄ O ₄
<i>ttt</i> -C ₁₄ H ₂₀ O ₄ + <i>c</i> -C ₆ H ₈ O ₄ ⇌ 2 <i>tt</i> -C ₁₀ H ₁₄ O ₄	0.00	0.00		100.00
<i>ttt</i> -C ₁₄ H ₂₀ O ₄ + <i>t</i> -C ₆ H ₈ O ₄ ⇌ 2 <i>tt</i> -C ₁₀ H ₁₄ O ₄	0.32		0.32	99.37

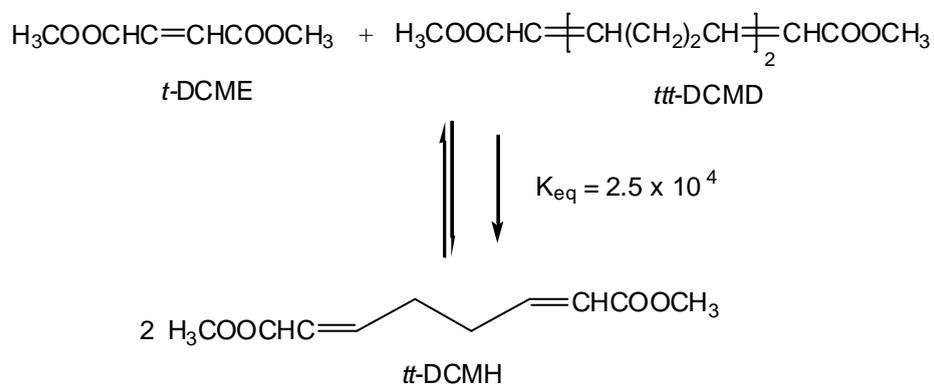
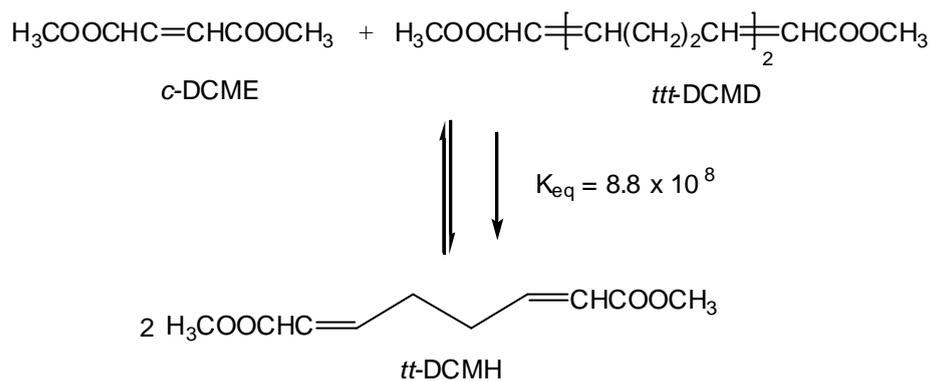
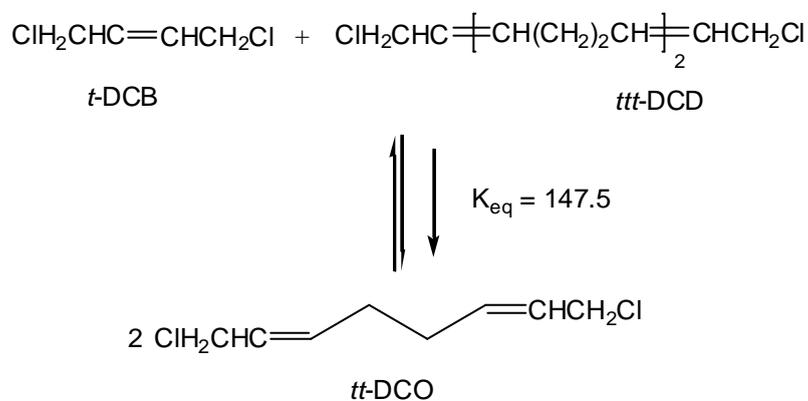
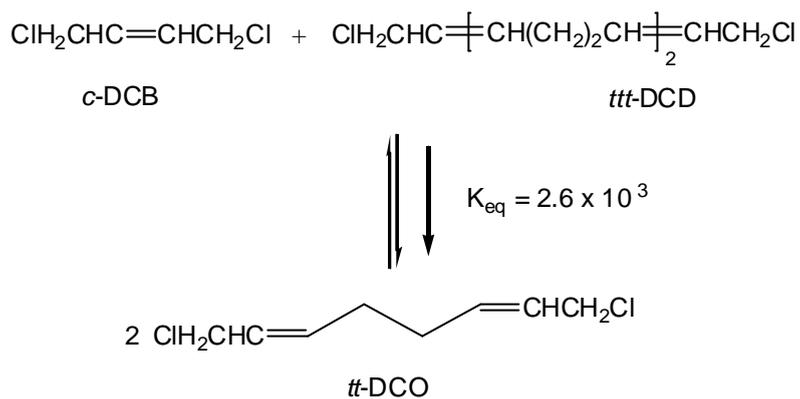


Tabla 4.1.-14 Rendimientos para las reacciones entre DCB y DCD.

Reacción	Fracción % en mol de			
	<i>t</i> <i>t</i> -C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂	<i>c</i> -C ₄ H ₆ Cl ₂	<i>t</i> -C ₄ H ₆ Cl ₂	<i>t</i> -C ₈ H ₁₂ Cl ₂
<i>t</i> <i>t</i> -C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ + <i>c</i> -C ₄ H ₆ Cl ₂ ⇌ 2 <i>t</i> -C ₈ H ₁₂ Cl ₂	0.98	0.98		98.04
<i>t</i> <i>t</i> -C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ + <i>t</i> -C ₄ H ₆ Cl ₂ ⇌ 2 <i>t</i> -C ₈ H ₁₂ Cl ₂	3.95		3.95	92.10



En la tabla 4.1.-5 se observa que la reacción en la cual participan COD, *c*-DCME y *ttt*-DCMD (reacción 9) es la que presenta la mayor constante de equilibrio $K_{eq} = 3.0 \times 10^{23}$; lo cual se refleja en la tabla 4.1.-10, en donde se muestra la distribución de productos calculada, obteniéndose un rendimiento del 100%. Esta tendencia se muestra durante las tres etapas estudiadas, en las reacciones donde participa la olefina *c*-DCME; apertura de anillo $K_{eq} = 3.9 \times 10^5$ (reacción 3), metátesis cruzada de olefinas lineales $K_{eq} = 8.8 \times 10^8$ (reacción 15).

Por otra parte, la reacción entre COD y *t*-DAB es la que presenta la menor constante de equilibrio $K_{eq} = 0.05$ (reacción 2, tabla 4.1.-5). En este caso la constante de equilibrio es menor que 1, esto indica que el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, ello se refleja en la tabla 4.1.-6, donde se presenta la distribución de productos para dicha reacción, mostrando que únicamente se logra formar el 4.59% de *ttt*-DAD, el producto deseado. Sin embargo, para el caso del equilibrio cadena-anillo (reacción 8, tabla 4.1.-5), en donde participan estas dos olefinas, el valor de la K_{eq} aumenta de manera considerable, al grado de obtenerse un rendimiento del 89.12%. Para la reacción de degradación vía metátesis cruzada de olefinas lineales, en donde participa la olefina *t*-DAB, se obtiene un rendimiento bastante alto, 96.79% (tabla 4.1.-12).

En la tabla 4.1.-8 se muestra la distribución de productos para la reacción entre COD y *t*-DCB (reacción 6), obteniéndose un rendimiento calculado de 44.44% para el *ttt*-DCD, esta reacción presenta la segunda constante de equilibrio más baja ($K_{eq} = 0.8$), en dicha reacción el equilibrio también tiende hacia los reactivos.

Los resultados muestran que el resto de las reacciones son altamente favorecidas termodinámicamente, ya que los rendimientos calculados son bastante altos, por arriba del 90% en la mayoría de los casos, muy cercanos al 100%.

Como se mencionó anteriormente, las olefinas en conformación *cis*- presentan mayor reactividad en comparación con los isómeros *trans*-. Esto se debe a que, en

la conformación *cis*-, la distribución de la densidad electrónica y el acomodamiento espacial provocan mayor inestabilidad en la molécula, estos factores también permiten que exista mayor reactividad y facilitan el acercamiento entre las especies; promoviendo de este modo el intercambio entre los carbonos de los dobles enlaces.

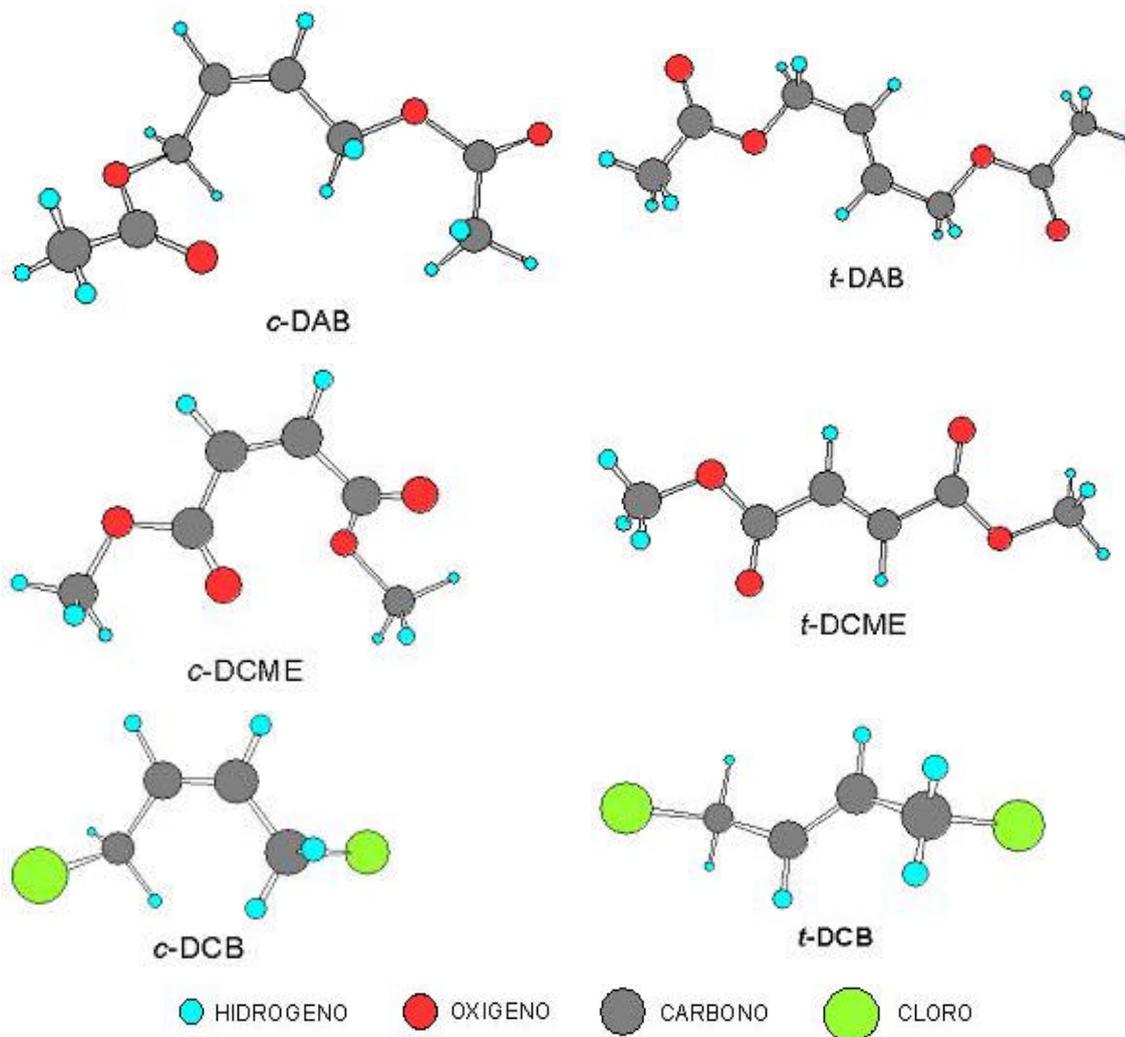


Figura 4.1.-1 Conformaciones de mínima energía para cada una de las olefinas lineales que participan en las diferentes reacciones de metátesis estudiadas.

Otro de los factores que influyen en la estabilidad de las olefinas en conformación *trans*- es que muestran un mayor ordenamiento, esto se refleja en los menores valores de entropía; comparados con los valores obtenidos para los compuestos

cis-. Los compuestos *trans*- presentan mayor desdoblamiento, es decir un ordenamiento espacial más lineal tal como se observa en la figura 4.1.-1, en donde se muestran las conformaciones de mínima energía para cada una de las olefinas lineales que participan en las diferentes reacciones de metátesis estudiadas.

Las olefinas DAB y DCME son bastante similares, sin embargo, los valores de las constantes de equilibrio son mayores para las reacciones en donde participa la olefina DCME, comparados con los valores obtenidos para las reacciones en donde interviene la olefina DAB. En la figura 4.1.-2 se muestran las conformaciones de mínima energía para ambas olefinas en configuración *trans*-; en dicha figura se observa que en la DAB el carbonilo se encuentra más alejado del doble enlace de la olefina que participa en la reacción de metátesis, a diferencia de lo que ocurre en el caso de la DCME, en donde el carbonilo está unido al carbono del doble enlace olefínico.

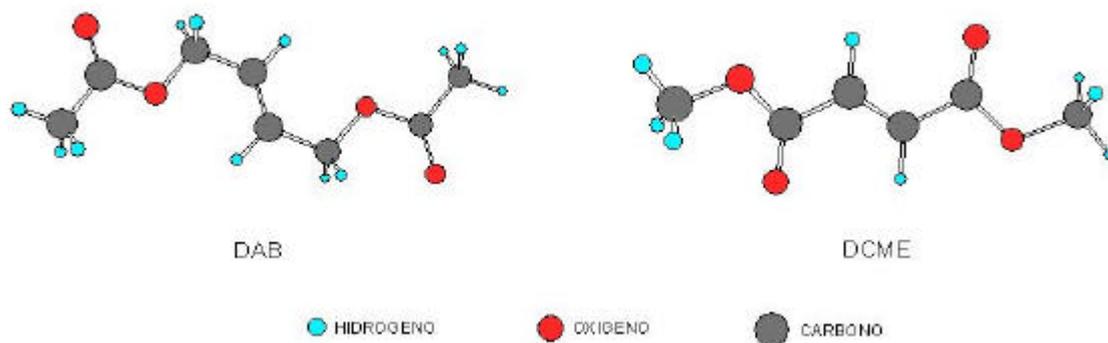


Figura 4.1.-2 Conformaciones de mínima energía para las olefinas DAB y DCME, en configuración *trans*-.

Esto origina una mayor reactividad por parte de la olefina DCME debido que el oxígeno tiende a atraer la densidad electrónica del carbonilo y este a su vez tiende a atraer la densidad electrónica del carbono que participa en el doble enlace olefínico, permitiendo con ello que dicho carbono se encuentre más desprotegido, esto a su vez causa mayor reactividad por parte de la olefina DCME en comparación con la olefina DAB.

Las reacciones en donde participan el COD, la olefina lineal y el dímero funcionalizado son las que muestran la mayor constante de equilibrio; esto nos indica que la adición de uno de los subproductos de la reacción desplaza el equilibrio hacia la formación del dieno monomérico, el producto final deseado. Esto concuerda de manera clara con el principio de Le Chatelier, el cual enuncia “cuando hay un cambio en el estado de un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará a sí mismo para contrarrestar en todo lo posible el efecto de dicho cambio”. Al observar los valores calculados, nos damos cuenta que en la degradación de cis-1,4-,polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales, la formación del dieno monomérico es bastante favorecida termodinámicamente. Contrario a lo que sucede con la formación de productos cíclicos, la cual se ve desfavorecida termodinámicamente para los sistemas estudiados.

En el caso de la metátesis cruzada de olefinas lineales, reacciones 13-18, se observa un considerable aumento en los valores de entropía, consecuentemente se obtienen valores mínimos (menores a cero) para la energía libre; estas dos condiciones son básicas para determinar el equilibrio en un sistema. Ello nos indica claramente que la formación de productos cíclicos es muy poco favorecida; en cambio la formación del dieno monomérico es la reacción termodinámicamente más favorecida.

4.2. ESTUDIO EXPERIMENTAL.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL *CIS*-1,4-POLIBUTADIENO.

Antes de llevar a cabo la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno, es importante confirmar su estructura, esto se llevó a cabo mediante resonancia magnética nuclear (RMN). También se debe conocer el peso molecular inicial de dicho hule, para ello se utilizó cromatografía de permeación en gel (GPC).

En las figuras 4.2.1.-1 y 4.2.1-2 se muestran los espectros de RMN ^1H y ^{13}C que caracterizan el *cis*-1,4-polibutadieno con el cual se efectuó la experimentación, y en la figura 4.2.1.-3 se muestra la curva de GPC.

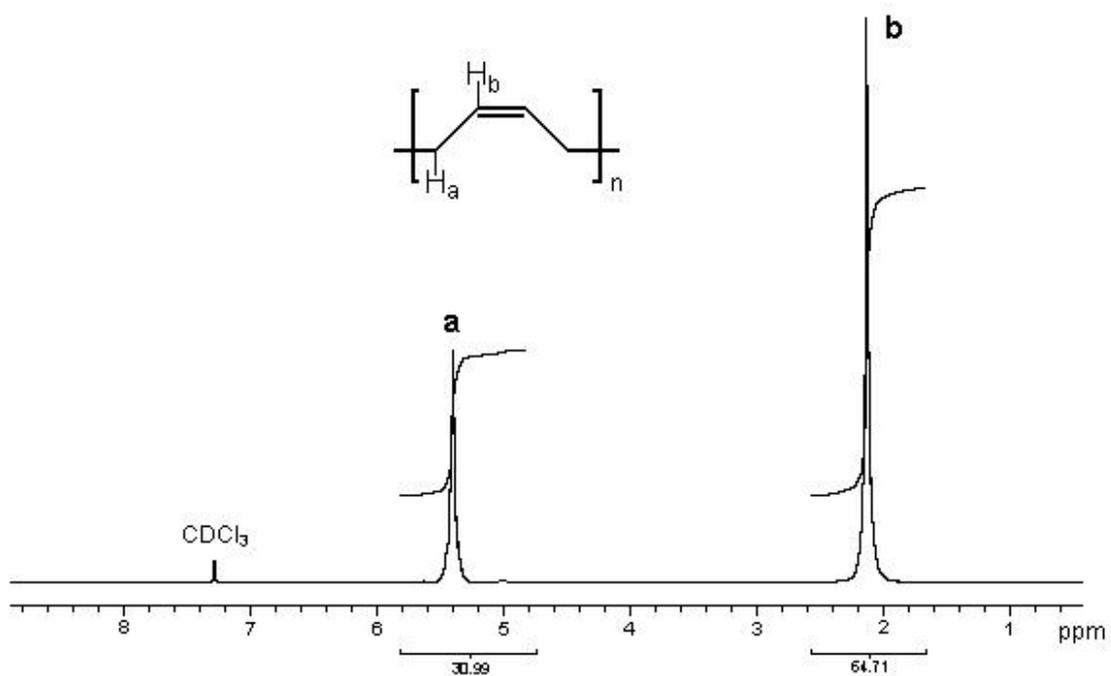


Figura 4.2.1-1 Espectro de RMN ^1H del *cis*-1,4-polibutadieno.

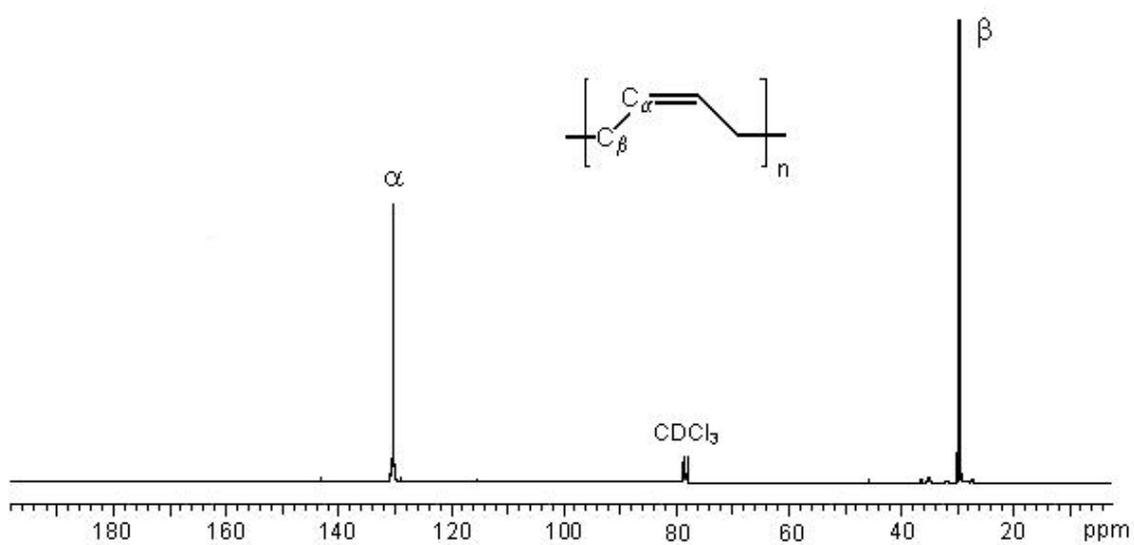
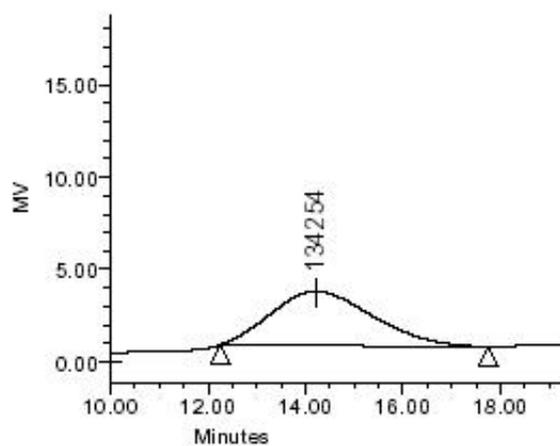


Figura 4.2.1.-2 Espectro de RMN ^{13}C del *cis*-1,4-polibutadieno.



GPC Results

	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1		909091	2000000	134254	222443	292665		2.1999999	

Figura 4.2.1.-3 Curva de GPC para el *cis*-1,4-polibutadieno.

Resultados para la caracterización del *cis*-1,4-polibutadieno:

Resonancia magnética nuclear.

^1H	δ	2.08 (H_b)	5.38 (H_a)
^{13}C	δ	129.58(α)	27.39(β)

Caracterización por ^1H RMN 300 MHz.

Caracterización por ^{13}C RMN 300 MHz.

Cromatografía de permeación en gel.

Mw	Mn	PDI
2000000	909091	2.20

Se utilizo THF como eluyente, pesos relativos a estándares de poliestireno monodisperso.

4.2.2. DEGRADACIÓN DE *CIS*-1,4-POLIBUTADIENO VÍA METÁTESIS EN PRESENCIA DE OLEFINAS LINEALES.

Las reacciones de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis se llevan a cabo en presencia de olefinas lineales, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena, para disminuir el peso molecular hasta obtener el dieno monomérico, el cual es el producto final deseado en este estudio, esto se muestra en la figura 4.2.2.-1. Las reacciones de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis, en presencia de olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena, se llevaron a cabo utilizando el catalizador 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 segunda generación, cuya estructura se puede observar en la figura 2.2.5-1.

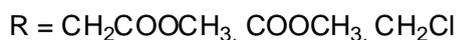
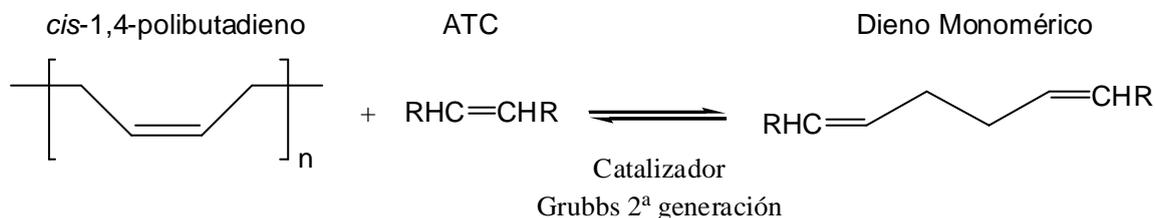


Figura 4.2.2.-1 Degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales para obtener el dieno monomérico.

En la tabla 4.2.2.-1 se muestran los rendimientos y pesos moleculares obtenidos para las reacciones de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de diferentes olefinas lineales. En todos los casos se utilizó una relación molar polímero / olefina de 1:1, la relación molar dobles enlaces / catalizador fue de 1000 ([C=C] / Ru = 1000), la temperatura se mantuvo constante a 50 °C, en atmósfera de nitrógeno, las olefinas utilizadas como agentes de transferencia de

cadena fueron *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-1,2-dicarbometoxi-etileno, *trans*-1,2-dicarbometoxi-etileno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, variando los tiempos de reacción.

Tabla 4.2.2.-1 Reacciones de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de olefinas lineales.

No	Olefina	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Peso Teórico	RMN	GPC		
						Mw ^a	Mn ^a	PDI
1	<i>c</i> -DAB	1.5	90.85	226.27	239	---	---	---
2	<i>c</i> -DAB	20	94.32	226.27	226	---	---	---
3	<i>c</i> -DAB	72	95.63	226.27	226	---	---	---
4	<i>c</i> -DCME	48	---	198.22	846	2,307	933	2.47
5	<i>c</i> -DCME	72	---	198.22	792	2,128	739	2.88
6	<i>t</i> -DCME	48	---	198.22	1872	4,237	758	5.59
7	<i>c</i> -DCB	72	88.27	179.09	179	---	---	---

^a Relativo a poliestireno.

DAB = 1,4-diacetoxi-2-buteno.

DCME = 1,2-dicarbometoxi-etileno.

DCB = 1,4-dicloro-2-buteno.

En la tabla 4.2.2.-1 se observa que la olefina que presenta la mayor reactividad es la *c*-DAB, seguida por la *c*-DCB; ya que para el mismo tiempo de reacción, 72 horas (reacciones 3 y 7, tabla 4.2.2.-1); se obtienen rendimientos de 95.63% y 85.46% respectivamente.

También se observa que la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de la olefina *c*-DAB inicialmente se produce con bastante rapidez, ya que luego de 1.5 horas se obtuvo un rendimiento del 90.85%. Sin embargo la disminución en la concentración del *cis*-1,4-polibutadieno así como la disminución de centros activos, provocan que la reacción prosiga con mayor lentitud, ya que para la misma reacción 18.5 horas después el rendimiento obtenido únicamente aumentó un 3.47%; más aun después de un tiempo de reacción de 72 horas el rendimiento solamente aumentó un 4.78% llegando a un máximo de 95.63%, sin

embargo no se alcanzó el equilibrio, en la figura 4.2.2.-2 se muestra el espectro de RMN ^1H para la reacción de degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DAB, transcurrido un tiempo de reacción de 72 horas (reacción 3, tabla 4.2.2.-1).

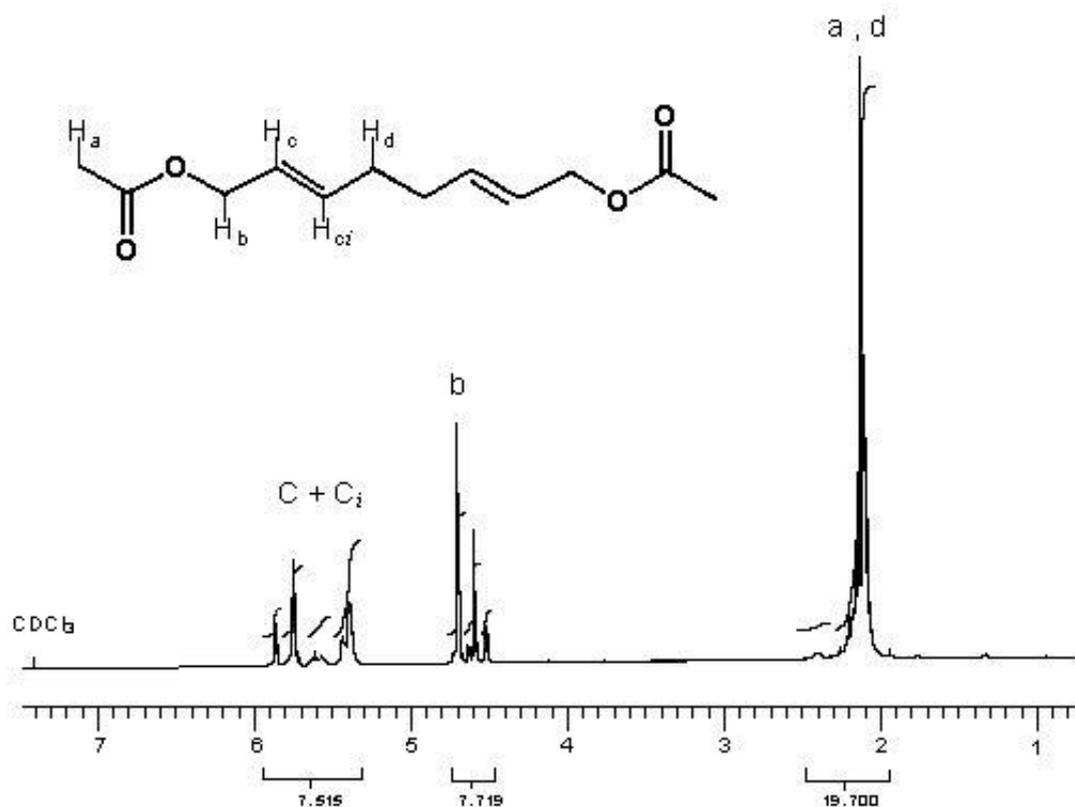


Figura 4.2.2.-2 Espectro de RMN ^1H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DAB (reacción 3 tabla 4.2.2.-1).

En la figura 4.2.2.-2 se muestra el espectro de RMN ^1H para la reacción 3, en dicho espectro aparece la señal de los protones correspondientes a los grupos metilos terminales de la olefina (H_a) en un desplazamiento $\delta = 2.08 - 2.214$ ppm, los protones metílicos de la unidad de butadieno (H_d) en $\delta = 1.882 - 2.217$ ppm, la señal para los protones de los grupos metilo de la olefina (H_b) surgen en $\delta = 4.486 - 4.680$ ppm, la señal de los protones del doble enlace correspondientes a la olefina (H_c) aparecen en $\delta = 5.726 - 5.863$ ppm, y finalmente la señal para los

protones del doble enlace de la unidad de butadieno (H*ci*) se muestra en $\delta = 5.358 - 5.420$ ppm. La señal para los protones metílicos correspondientes a la olefina (H*b*) integran 7.719, mientras el total de los protones correspondientes al doble enlace (c + *ci*) integran 7.515.

La determinación del peso molecular de los productos de reacción mediante el análisis de grupos terminales por RMN ^1H , se realiza calculando la relación experimental [dobles enlaces / grupos terminales] y se compara con la relación teórica previamente determinada. En caso de no concordar se añade de el valor del peso molecular de una unidad de butadieno con la finalidad de llegar a la concordancia entre ambos valores en forma iterativa.

El cálculo de la relación teórica en la forma anteriormente expuesta, para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DAB es: $\text{CH}=\text{CH} / -\text{CH}_2- = 4 / 4 = 1$. La relación experimental tomando como base las integraciones obtenidas para los productos de la reacción 3 es $(\text{CH}=\text{CH} / -\text{CH}_2-) = ([\text{Hc} + \text{Hci}] / \text{Hb}) = (7.515 / 7.719) = 0.97$. Debido al buen nivel de concordancia entre el valor teórico y el valor experimental es posible afirmar que el producto obtenido es el dieno monomérico. El espectro de RMN ^{13}C para la reacción 3, así como los espectros de RMN ^1H para las reacciones 1 y 2 se muestran en las figuras 4.2.2.-3 y 4.2.2.-4 respectivamente.

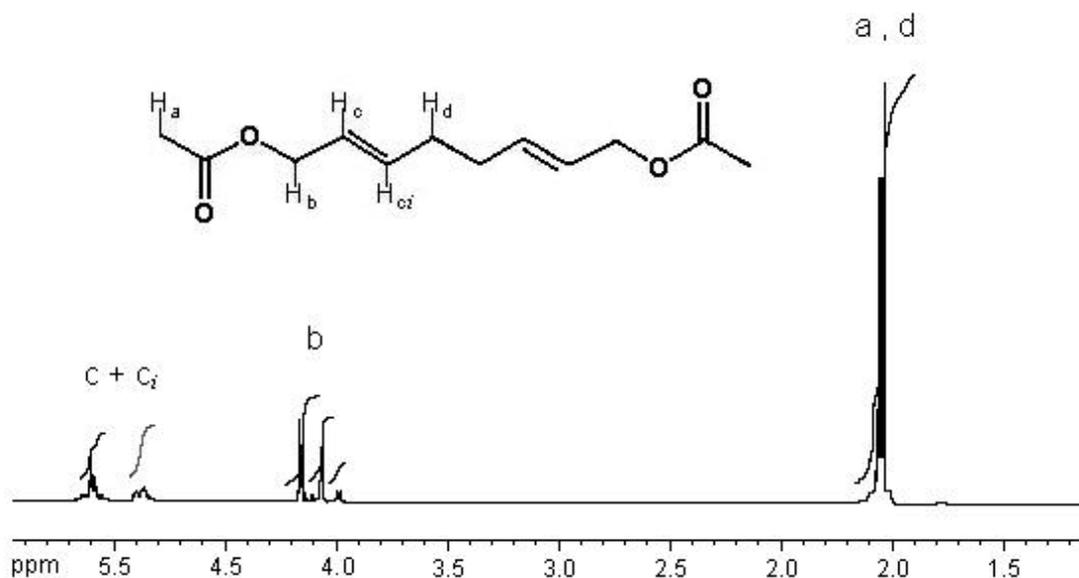


Figura 4.2.2.-3 Espectro de RMN ¹H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DAB (reacción 1 tabla 4.2.2.-1).

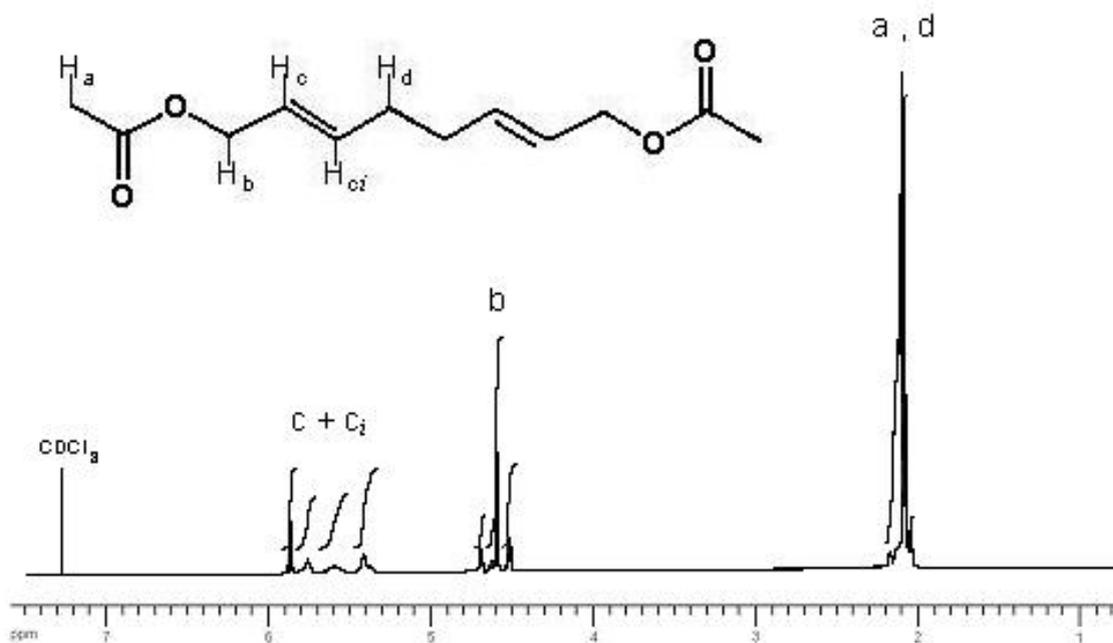


Figura 4.2.2.-4 Espectro de RMN ¹H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DAB (reacción 2 tabla 4.2.2.-1).

Aun cuando esta reacción no alcanzó el equilibrio, al comparar el máximo rendimiento obtenido experimentalmente con el rendimiento calculado, se observa que ambos valores son muy cercanos; rendimiento teórico = 99.98, máximo rendimiento experimental 95.63%.

Los resultados para las reacciones en las cuales participa la olefina *c*-DCME (reacciones 4 y 5, tabla 4.2.2.-1) muestran que no se alcanzó el equilibrio, esto también ocurrió para el caso de la reacción en donde participa la olefina *t*-DCME (reacción 6, tabla 4.2.2.-1). Al determinar los pesos moleculares experimentales mediante el análisis de grupos terminales por RMN ^1H se observó que estos eran mayores que los pesos teóricos. Los espectros de RMN ^1H para las reacciones 4 y 5 se muestran en las figuras 4.2.2.-5 y 4.2.2.-6 respectivamente.

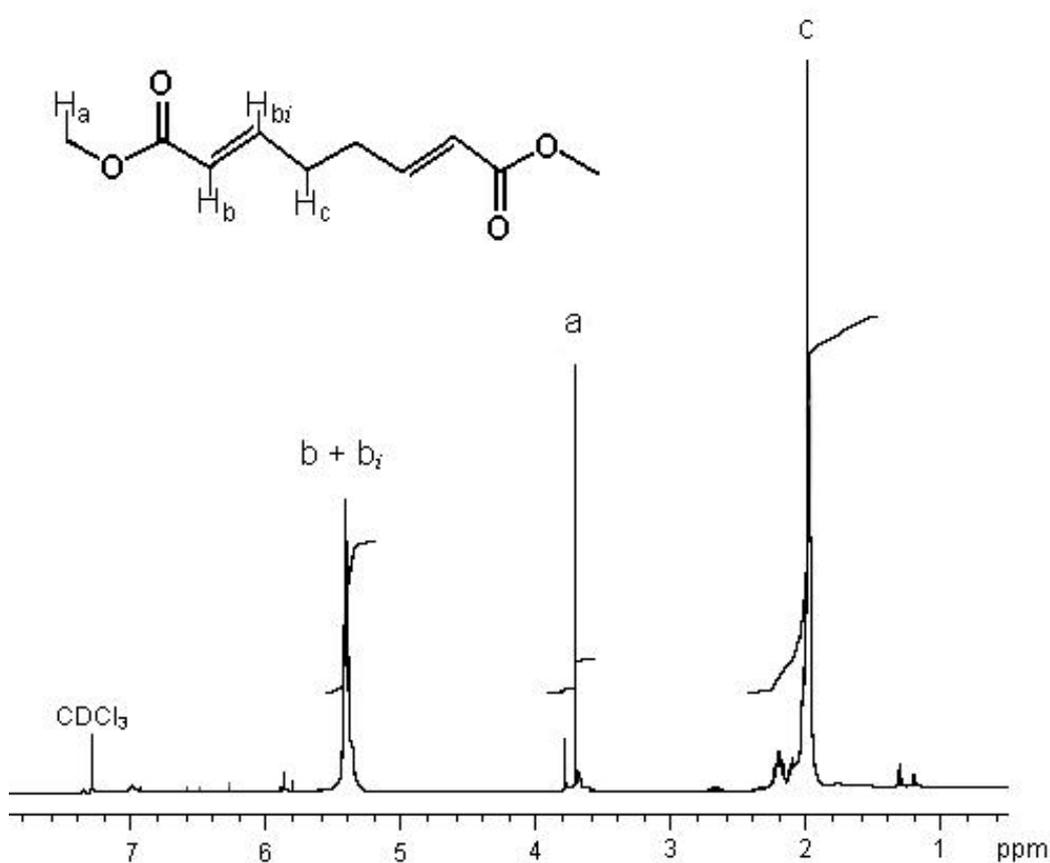


Figura 4.2.2.-5 Espectro de RMN ^1H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DCME (reacción 4 tabla 4.2.2.-1).

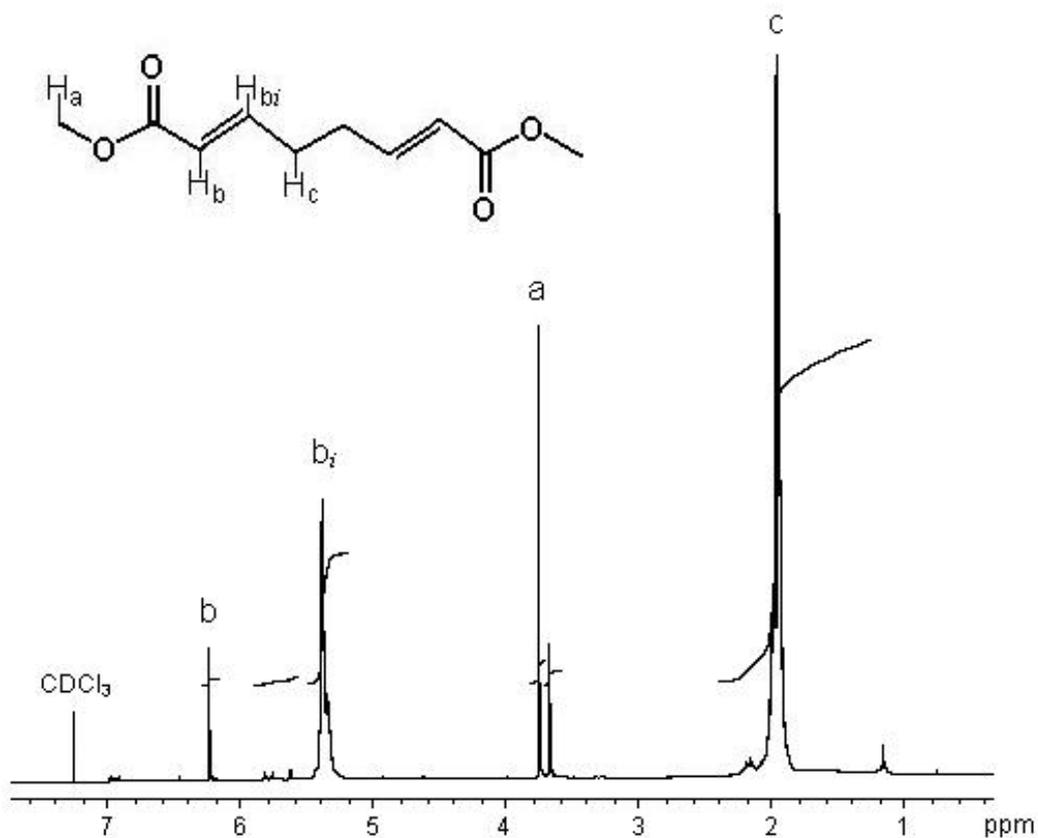
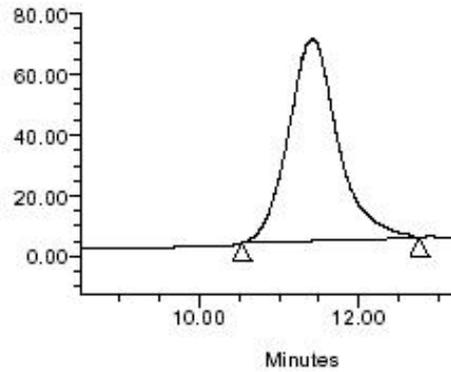


Figura 4.2.2.-6 Espectro de RMN ^1H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DCME (reacción 5 tabla 4.2.2.-1).

Con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos mediante el análisis por RMN ^1H , se procedió a realizar la determinación de pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel; a través de este análisis se confirmó que aún cuando se logró disminuir el peso molecular del *cis*-1,4-polibutadieno, produciéndose en estas tres reacciones oligómeros telequéricos con estructuras indefinidas, no se alcanzó el equilibrio para estas reacciones, ni la formación del dieno monomérico. En las figuras 4.2.2.-7, 4.2.2.-8 y 4.2.2.-9 se muestran los cromatogramas para las reacciones 4, 5 y 6 respectivamente.

Curva de Distribucion de Pesos Moleculares Promedio para GPC

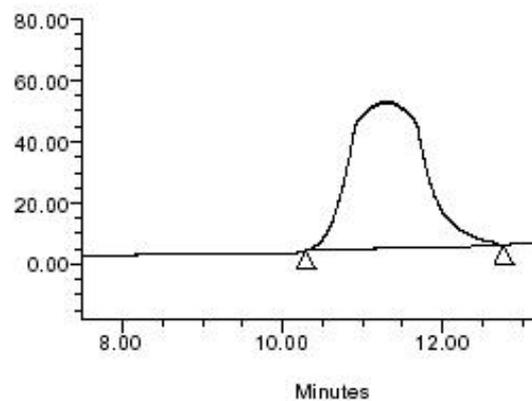


Resultados Curva de Distribucion GPC

Nom . Dist.	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polidispersidad	K	alpha
1	933	2307		2100	2591	3002	2.472669		

Figura 4.2.2.-7 Cromatograma para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de la olefina *c*-DCME (reacción 4 tabla 4.2.2.-1).

Curva de Distribucion de Pesos Moleculares Promedio para GPC

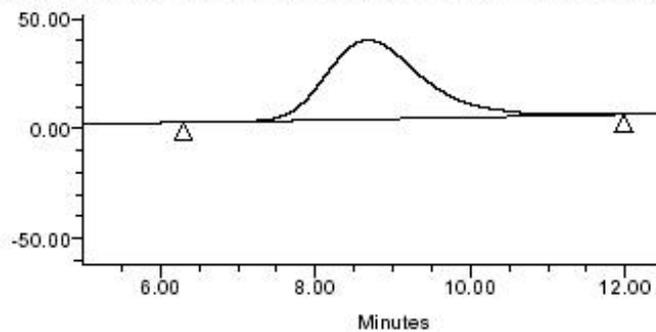


Resultados Curva de Distribucion GPC

Nom . Dist.	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polidispersidad	K	alpha
1	739	2128		2100	2591	3002	2.879567		

Figura 4.2.2.-8 Cromatograma para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de la olefina *c*-DCME (reacción 5 tabla 4.2.2.-1).

Curva de Distribucion de Pesos Moleculares Promedio para GPC



Resultados Curva de Distribucion GPC

	Nom. Dist.	Mn	Mw	Mv	MP	Mz	Mz+1	Polidispersidad	K	alpha
1		758	4237		71722	262521	2244658	5.589710		

Figura 4.2.2.-9 Cromatograma para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de la olefina *t*-DCME (reacción 6 tabla 4.2.2.-1).

Los resultados experimentales obtenidos para las reacciones en donde participan las olefinas *c*-DCME y *t*-DCME, se contraponen a los rendimientos teóricos calculados, mostrando que la reacción se rige por la cinética, más que por la termodinámica.

Ello se debe a que la olefina DCME tiene tres dobles enlaces, uno olefínico y otros dos correspondientes a los carbonilos, debido a la cercanía entre ellos, todos son susceptibles de coordinarse con el complejo metal-carbeno del catalizador; por ello al unirse el doble enlace de un carbonilo con el centro activo del catalizador se forma un complejo π el cual desactiva el catalizador. Esta reacción compite con la reacción de coordinación del doble enlace olefínico necesaria para la formación del intermediario metal-ciclobutano, impidiendo de este modo el desarrollo de la reacción de metátesis.

La olefina DAB también tiene tres dobles enlaces, y al igual que para el caso de la olefina DCME; uno de ellos corresponde al enlace olefínico y los otros dos a carbonilos, pero a diferencia de la DCME, en la olefina DAB los carbonilos se encuentran más alejados de el enlace olefínico; permitiendo que la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis llegue hasta la formación del dieno monomérico. En la figura 4.2.2.-10 se muestra la forma como interactúan las dos olefinas con el catalizador.

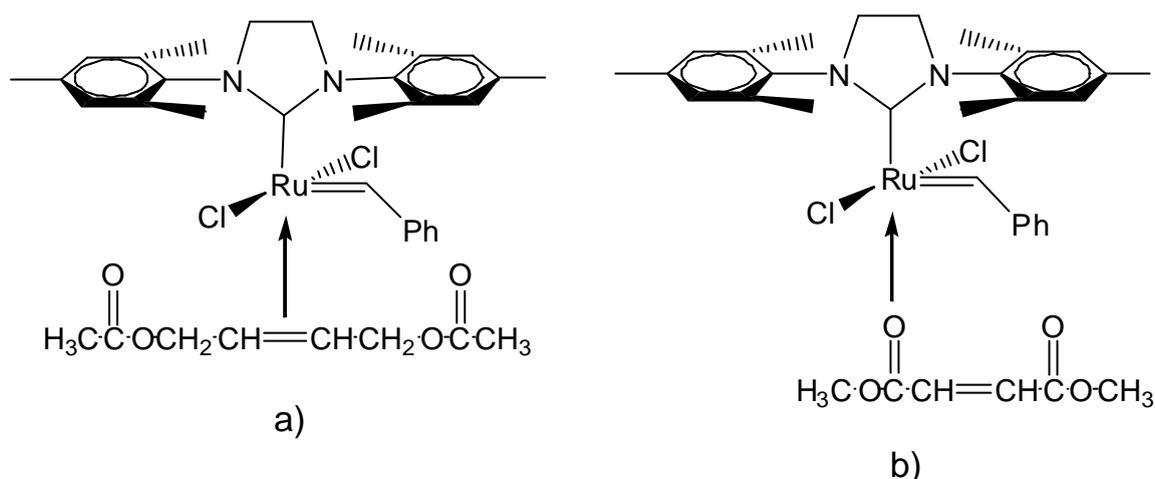


Figura 4.2.2.-10 Interacción entre el catalizador y olefinas a) DAB y b) DCME

La reacción de degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina DCME para obtener el dieno monomérico, está gobernada por su cinética por ello no fue posible llegar a la formación del dieno monomérico. La ubicación en posición α de los carbonos con respecto al doble enlace olefínico, impide estéricamente la formación del complejo π con el metal de transición. Sin embargo, si el carbono se encuentra en una posición β , como es el caso de la olefina DAB, esto no afecta la formación del complejo π con el rutenio y por lo tanto la degradación puede llegar hasta la formación del dieno monomérico.

Utilizando la olefina *c*-DCB (reacción 7, tabla 4.2.2.-1) encontramos que no se logra alcanzar el equilibrio, debido a que únicamente se obtuvo un rendimiento del 88.27%, en comparación con el 98.04% calculado teóricamente para esta olefina, sin embargo se puede decir que es un rendimiento alto. En la figura 4.2.2.-11 se

muestra el espectro de RMN ^1H para la reacción 7; en dicho espectro se ve la señal de desplazamiento para los protones metílicos terminales de la olefina (H_a) la cual aparece en $\delta = 4.112$ ppm integrando 2.228, los protones de los dobles enlaces de la olefina (H_b) junto con los del doble enlace de la unidad de butadieno ($\text{H}_{b'}$) aparecen en $\delta = 5.315 - 5.822$ ppm integrando para 2.203, por último los protones correspondientes a los metilenos de la unidad de butadieno (H_c) en $\delta = 4.112$ ppm.

El cálculo de la relación teórica para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DCB es: $\text{CH}=\text{CH} / -\text{CH}_2- = 4 / 4 = 1$. mientras la relación experimental es: $(\text{CH}=\text{CH} / -\text{CH}_2-) = ([\text{H}_b + \text{H}_{b'}] / \text{H}_a) = (2.203 / 2.228) = 0.99$ la correlación entre los valores teórico y experimental permite confirmar la formación del dieno monomérico, el producto final deseado.

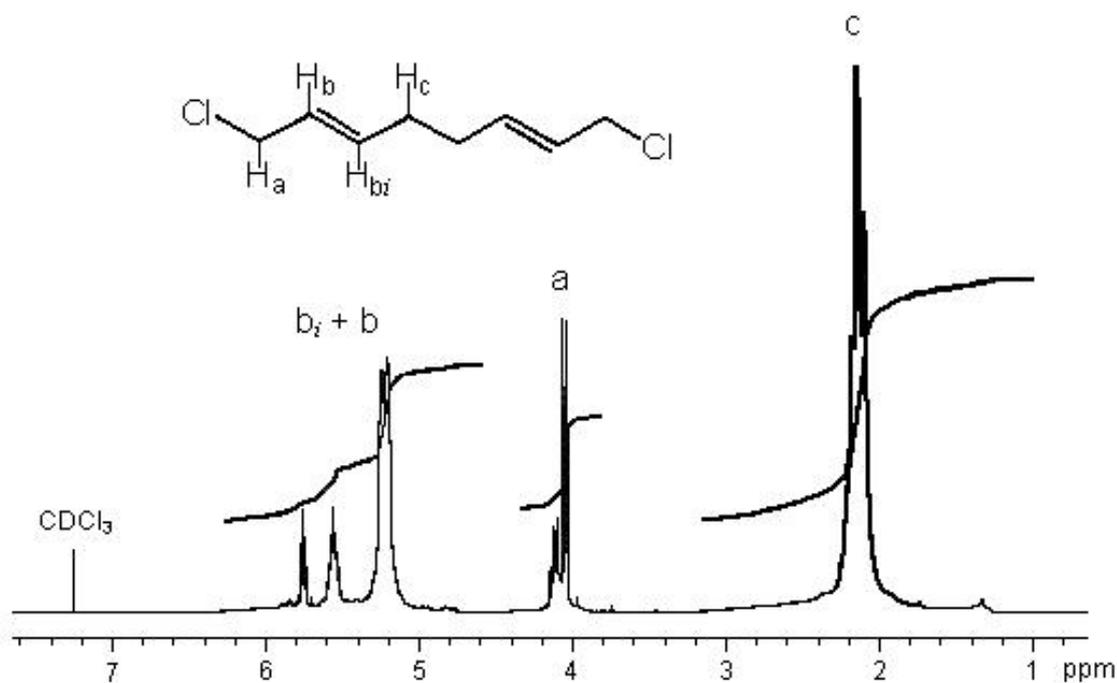


Figura 4.2.2.-11 Espectro de RMN ^1H para la reacción de degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de la olefina *c*-DCB (reacción 7, tabla 4.2.2.-1).

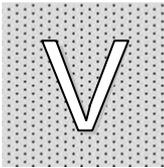
Una de las ventajas de trabajar con olefinas en configuración *cis*-, es que debido al acomodamiento espacial se permite un mejor acoplamiento entre el catalizador y la olefina, favoreciendo de este modo la coordinación con el centro metálico, para permitir la formación del intermediario metal-ciclobutano.

En la reacción 4, en donde participa la olefina *c*-DCME, la degradación ocurre más a fondo, al obtenerse oligómeros telequéricos con un índice de polidispersidad más estrecho PDI = 2.47; comparado con el obtenido en la reacción 6, donde participa la olefina *t*-DCME, PDI = 5.59. Esto se debe a que la configuración de la olefina *t*-DCME, le confiere mayor estabilidad y por lo tanto es menos reactiva.

Como se observó en el estudio teórico, las olefinas en conformación *trans*- son termodinámicamente más estables que las *cis*-, ello provoca que durante la reacción de metátesis se lleve a cabo fácilmente el intercambio de los isómeros *cis*- a compuestos *trans*-.

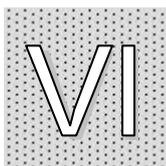
Esto se confirma al observar el espectro de RMN ^1H para los productos de la reacción 3 (figura 4.2.2.-2), en donde se observa que durante la degradación vía metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno, se presenta la isomerización *cis/trans* de los dobles enlaces del polímero. Ello se muestra en la señal correspondiente a los dobles enlaces debido a que los protones en configuración *cis*- aparecen en el desplazamiento $\delta = 5.380$ ppm y en $\delta = 5.420$ ppm los protones correspondientes a la conformación *trans*-. En el *cis*-1,4-polibutadieno inicial sólo aparece una señal en $\delta = 5.384$ ppm, correspondiente a los protones de los dobles enlaces en configuración *cis*-, tal como se observa en la figura 4.2.1-1.

La isomerización *cis*- / *trans*- también se observa en el espectro para la reacción de degradación del *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de la olefina *c*-DCB, figura 4.2.2.-11; en donde las señales correspondientes a los dobles enlaces aparecen en $\delta = 5.314$ ppm y $\delta = 5.380$ ppm.



- CONCLUSIONES.

- Mediante modelado molecular y cálculos se demostró que la degradación de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis; en presencia de las olefinas lineales 1,4-diacetoxi-2-buteno, 1,2-dicarbometoxietileno y 1,4-dicloro-2-buteno, es termodinámicamente favorecida, presentando muy altas concentraciones del dieno monomérico en el equilibrio; mientras la formación de productos cíclicos se ve desfavorecida.
- Experimentalmente se logró la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de las olefinas lineales *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*- 1,4-dicloro-2-buteno, llegando hasta la formación del dieno monomérico con altos rendimientos.
- En la degradación experimental de *cis*-1,4-polibutadieno vía metátesis en presencia de las olefinas lineales *cis*- y *trans*- 1,2-dicarbometoxietileno no se logró llegar a la formación del dieno monomérico debido a que la configuración estérica de dichas olefinas impide la propagación de la reacción.
- Los datos teóricos presentan gran concordancia con los resultados experimentales para las reacciones en donde participan las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*- 1,4-dicloro-2-buteno; las diferencias encontradas para la reacción en donde participa la olefina 1,2-dicarbometoxietileno son atribuibles a los factores estérico y cinético.
- Los resultados mostrados en el presente estudio son de gran utilidad para continuar con la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan lograr el reciclado de llantas y otros productos de desecho elaborados a partir de *cis*-1,4-polibutadieno.



- BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. **Laidler Keith J., Meiser John H;** *Fisicoquímica*, primera edición, Compañía Editorial Continental, México 1997, Capítulo 20.
- [2]. **Mc Murry, John;** *Química Orgánica*, quinta edición, Thomson, México 2000, Capítulo 13.
- [3]. <http://www.pslc.ws/spanish/>
- [4]. **Ivin K.J., Mol J. C.;** *Olefin Metathesis and Metathesis Polimerization*, Academic Press, USA 1997.
- [5]. **Zuluaga F., Wagener K. B., Matloka P.;** *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 29 (111) 289-294.
- [6]. **Gutiérrez Flores Selena;** *Síntesis de productos bien definidos, vía depolimerización por metátesis, de hule natural y cis-1,4-polibutadieno*, Tesis Profesional de Ingeniería Química, UNAM, Facultad de Química, México, D.F., 2004.
- [7]. **M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine;** *Macromol. Theory Simul.* 8 (1999) 581-585.
- [8]. **M. A. Tlenkopatchev, S. M. Vargas, S. Fomine;** *Tetrahedron* 58 (2002) 4817-4824.
- [9]. **M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine;** *Macromol. Theory Simul.* 10 (2001) 729-735.
- [10]. **C. W. Bielawski, T. Morita, R. H. Grubbs;** *Macromolecules* 33 (2000) 678-680.
- [11]. **S. Gutiérrez, S. M. Vargas, M. A. Tlenkopatchev;** *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 29-36.
- [12]. **Chemical and Engineering News**, 2002,p. 29-38.
- [13]. **Hoffma W.;** *Rubber Technology Handbook*, Hanser/gardner publication,1994, p.130.

-
- [14]. **M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine**; *Macromol. Theory Simul.* 10 (2001) 441-446.
- [15]. **J. V. Ortega, S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev**; *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 85-93.
- [16]. **S. Gutiérrez, S. M. Vargas, M. A. Tlenkopatchev**; *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 149-156.
- [17]. **T. M. Trnka, R. H. Grubbs**; *Acc.Chem. Res.* 34 (2001) 18-29.
- [18]. **A. Fürstner**; *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3012-3043.
- [19]. **M. S. Sanford, J. A. Love, R. H Grubbs**; *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6543-6554.
- [20]. **T. Opstal, F. Verpoort**; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 49-61.
- [21]. **Wavefunction Inc.**; *Titan Tutorial and User's Guide*, Wavefunction Inc., Schrödinger Inc., USA 1999.
- [22]. **Jensen Frank**; *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, USA1999.
- [23]. **Leach Andrew R.**; *Molecular Modeling Principles and Applications*, 2nd edition, Prentice Hall, 2001.
- [24]. **James B. Foresman and Aleen Frisch**; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edition, Gaussian Inc., 1996.
- [25]. **P. Hohenberg, W. Kohn**; *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [26]. **Gaussian 03, Revision B.04**,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J.

J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[27]. Titan 1.0.5. Version, Wavefunction Inc., Schrödinger Inc., 1999.

[28]. C. W. Bielawski, O. A. Scherman, R. H. Grubbs; Polymer 42 (2001) 4939-4945.

APÉNDICE

Secuencia para la obtención de los valores teóricos de los parámetros G° , H y S .

Para obtener los valores teóricos de los parámetros G° , H y S , se emplearon los paquetes Titan, Chem 3D Ultra 7.0 y Gaussian 03 Revision B.04. Se utilizó una PC con procesador Pentium 4 1.2 GHz, 192 MB de RAM, DD 15 GB.

1. En la interfase gráfica del usuario del paquete Titan se construye la estructura de la molécula estudiada.
2. En el menú **Setup** seleccionar la opción **Calculations...**
3. Dentro del cuadro de diálogo **Setup Calculations**
 - a) En el recuadro **Calculate** seleccionar la opción **Conformer Distribution**.
 - b) En el recuadro **with** seleccionar la opción **Molecular Mechanics**.
 - c) En el recuadro siguiente completar la especificación seleccionando el conjunto de bases **MMFF**.
 - d) El recuadro **Symmetry** se deja en blanco.
 - e) Dar click en el botón **OK**.
4. En el menú **Setup** seleccionar la opción **Submit**.
 - a) Si al terminar el cálculo se desea conocer el número de posibles conformaciones adoptadas, así como las energías de éstas; en el menú **Display** seleccionar la opción **Output**.
5. La estructura final se archiva en formato ***.PDB** (p. ej. *proyecto1.PDB*).

6. Abrir el archivo utilizando el paquete Chem 3D; en el menú **Gaussian** seleccionar la opción **Create Input File...**
7. Dar click en el botón **Save As...** y asignar un nombre corto al archivo (p. ej. *pro1*). Guardándolo en la carpeta **quick**, la cual se ubica dentro de la carpeta **G03w**, en el directorio donde se instaló el paquete **Gaussian 03**. Cerrar la ventana de **Chem 3D** sin guardar los cambios efectuados.
8. Abrir el paquete **Gaussian 03**; en el menú **File** seleccionar la opción **Open...**, abrir el archivo guardado en la carpeta **quick**.

9. En la ventana **Existing File Job Edit**

- a) En la línea de comandos **% Section** escribir:

```
%Chk = pro1.chk  
%Mem = 300MB
```

El primer renglón se refiere al nombre del archivo, el segundo al tamaño de memoria disponible para la ejecución del cálculo.

- b) En la línea de comandos **Route Section** escribir:

```
# B3LYP/6-31G(d,p) opt freq=noraman
```

El primer término se refiere a las bases de cálculo seleccionadas de acuerdo a la naturaleza de la molécula, el segundo a la optimización y el tercero al cálculo de las frecuencias vibracionales.

- c) En el recuadro **Molecule Specification** aparece la matriz Z de la molécula estudiada.

10. En el menú **File** seleccionar la opción **Save Job As...** y salvar el archivo con el nombre corto asignado.

11. En el menú **File** seleccionar la opción **Exit & Run** y eligiendo la carpeta **quick** como destino del archivo de salida, el cual aparecerá con el nombre asignado y la extensión ***.out** (p. ej. *pro1.out*)

A continuación se muestran algunos segmentos del cálculo efectuado, tomando como ejemplo el caso de de la olefina *trans*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

```
%Chk=tdab.chk
%Mem=300MB
Default route: MaxDisk=2000MB
-----
#B3LYP/6-31G(d,p) opt freq=noraman
-----
1/14=-1,18=20,26=3,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=1,6=6,7=101,11=2,16=1,25=1,30=1,74=-5/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=5/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
7//1,2,3,16;
1/14=-1,18=20/3(1);
99//99;
2/9=110/2;
3/5=1,6=6,7=101,11=2,16=1,25=1,30=1,74=-5/1,2,3;
4/5=5,16=3/1;
5/5=2,38=5/2;
7//1,2,3,16;
1/14=-1,18=20/3(-5);
2/9=110/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,19=2,28=1/1;
99/9=1/99;
-----
Untitled-1
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
C          0      3.01599  -1.54498  -2.72449
C          0      3.21199  -0.26999  -1.96349
O          0      4.26399   0.351    -1.91249
O          0      2.06099   0.07199  -1.32748
C          0      2.16199   1.26399  -0.54448
C          0      0.85899   1.543     0.15649
C          0     -0.286     0.85399   0.01051
C          0     -1.56101   1.14     0.74249
O          0     -1.939    -0.07298   1.39749
C          0     -3.116     0.00501   2.0705
C          0     -3.431    -1.31699   2.69949
O          0     -3.83099   0.99399   2.14149
H          0      2.95198  -2.385    -2.02849
```

```

H          0      2.10799  -1.482   -3.33148
H          0      3.86499  -1.7    -3.39749
H          0      2.40599  2.11299 -1.19348
H          0      2.94899  1.142   0.2095
H          0      0.88599  2.385   0.84551
H          0     -0.326   0.01302 -0.67848
H          0     -1.431   1.93799  1.48351
H          0     -2.332   1.429   0.01952
H          0     -3.713  -2.036   1.9265
H          0     -4.26399 -1.19598  3.39749
H          0     -2.56599 -1.67899  3.2625

```

.
.

.

.

.

.

.

.

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

.

.

.

.

.

.

Molecular mass: 172.07356 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
EIGENVALUES --	714.807026733	750187166.90946	
X	0.99997	0.00044	0.00780
Y	-0.00036	0.99994	-0.01099
Z	-0.00781	0.01099	0.99991

This molecule is an asymmetric top.

Rotational symmetry number 1.

Warning -- assumption of classical behavior for rotation
may cause significant error

Rotational temperatures (Kelvin)	0.12117	0.01286	0.01209
Rotational constants (GHZ):	2.52480	0.26801	0.25182
Zero-point vibrational energy	509822.4 (Joules/Mol)		
	121.85047 (Kcal/Mol)		

.

.

.

.

.

.

Zero-point correction= 0.194181
(Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy=	0.208331
Thermal correction to Enthalpy=	0.209275
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.149268
Sum of electronic and zero-point Energies=	-612.798402
Sum of electronic and thermal Energies=	-612.784252
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-612.783308
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-612.843316

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	130.730	47.078	126.297
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	41.336
Rotational	0.889	2.981	31.912
Vibrational	128.952	41.116	53.049
.			
.			
.			
.			
.			
.			
File lengths (MBytes):	RWF= 152	Int= 0	D2E= 0
Scr= 1			Chk= 8
Normal termination of Gaussian 03 at Thu Mar 16 20:12:30 2006.			

Al final de la línea "Sum of electronic and thermal Enthalpies" se encuentra el valor de la entalpía (H).

Al final de la línea "Sum of electronic and thermal Free Energies" se encuentra el valor de la energía libre estándar (G°).

Dichos parámetros (H y G°) tienen unidades de Hartree / mol para convertir a Kcal / mol se debe multiplicar por 627.5095.

En la intersección del renglón "Total" y la columna "S" encuentra el valor de la entropía (S) en cal / mol * K.

Cálculo de los parámetros ΔG° , ΔH y ΔS de reacción, constante de equilibrio y rendimiento teórico.

1. Cálculo de los parámetros ΔG° , ΔH y ΔS .

$$(G^\circ \text{ productos}) - (G^\circ \text{ reactivos}) = \Delta G^\circ \text{ reacción}$$

$$(H \text{ productos}) - (H \text{ reactivos}) = \Delta H \text{ reacción}$$

$$(S \text{ productos}) - (S \text{ reactivos}) = \Delta S \text{ reacción}$$

2. Cálculo de la constante de equilibrio.

$$K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T}\right)}$$

en donde:

$$R = 0.0083145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T [\text{=}] \text{K}$$

3. Cálculo del rendimiento teórico.

$$K_{eq} = \frac{X^n}{(1-X)^m}$$

n = suma de los coeficientes estequiométricos de los productos.

m = suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos.

X = fracción de productos obtenidos.