

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



OLIGOMERIZACION DE ISOPRENO CATALIZADA
EN FASE HOMOGENEA CON ETERATO DE
TRIFLUORURO DE BORO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

RUBEN DANIEL COELLO RAMIREZ

1 9 7 3



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.

CLAS Tesis

ADG 1973

FECHA

PROC Hct - 700 69



QUINCA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE :

PRESIDENTE : Prof. RAUL CETINA ROSADO

VOCAL : Prof. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ

SECRETARIO : Prof. JACOBO GOMEZ LARA

1er. SUPLENTE : Prof. SILVIA BELLO DE VILLARREAL

2do. SUPLENTE : Prof. JUAN FRITZ CORONA

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO BAJO LA DIRECCION
DEL Dr. JACOBO GOMEZ LARA.

SUSTENTANTE : RUBEN DANIEL CORILLO RAMIREZ

ASNSOR DEL TEMA : Dr. JACOBO GOMEZ LARA

Agradezco al Dr. Jacobo Gómez Lara su ostensible apoyo e interés mostrado durante el desarrollo de este trabajo

Asimismo, mi más sincero agradecimiento al M. en C. Javier Taboada Ramírez por su colaboración y a los miembros del Jurado por sus valiosas observaciones que permitieron el mejoramiento de esta tesis.

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS MAESTROS

I N D I C E

	Pág.
1.- INTRODUCCION	1
2.- PARTE TEORICA	2
2.1 CONCEPTO DE OLIGOMERO	
2.2 EFECTO DE LA PRESION EN LA POLIMERIZACION DE ISOPRENO	
2.3 OLIGOMERIZACION TERMICA DE ISOPRENO	
2.4 POLIMERIZACION DE ISOPRENO USANDO COMO SISTEMA CATALITICO : TRIISOBUTIL ALUMINIO --TETRACLORURO DE TITANIO	
2.5 USO DE SISTEMAS CATALITICOS CONSTITUIDOS POR TRES COMPONENTES, EN LA REACCION DE POLIMERIZACION Y OLIGOMERIZACION DE ISO- PRENO	
3.- PARTE EXPERIMENTAL	27
4.- RESULTADOS	34
4.1 CONVERSIONES Y RENDIMIENTOS	
4.2 DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION	
4.3 CALCULO DE PARAMETROS TERMODINAMICOS	
5.- DISCUSION DE RESULTADOS	48
6.- CONCLUSIONES	49 50
7.- BIBLIOGRAFIA	50

1.- INTRODUCCION.

En este trabajo se informa, en principio, de la aplicación de diversos catalizadores homogéneos, en especial, de aquellos formados por un átomo metálico central rodeado por un número de ligandos, realizándose el enorme efecto que tienen éstos últimos en la selectividad hacia determinados productos ; pues es de sobra conocido, que en los procesos industriales, la economía en la manufactura de productos químicos se ve grandemente beneficiada, cuando se logra alcanzar velocidades de producción altas de productos deseados y por otro lado, cuando se minimiza los subproductos indeseables.

Con la ayuda de los catalizadores homogéneos del tipo mencionado, pueden lograrse modificaciones insospechadas en una determinada reacción.

Ahora bien, para una evaluación conveniente en las condiciones de reacción, es necesario, antes que nada, un estudio de tipo cinético el cual aporta un análisis más completo de la velocidad de la reacción y de los factores que la afectan.

La principal importancia de este trabajo, reside, en el intento que se hace por encontrar las condiciones más apropiadas de reacción, que lleven a un mejoramiento en cuanto a ciertos productos requeridos.

Por el sólo hecho de que las propiedades cinéticas de un sistema pueden determinar tanto el tamaño y la capacidad del equipo como la producción selectiva de substancias, es para el ingeniero químico, encargado del diseño del equipo de proceso, un factor importantísimo el poder conocer, previamente, los datos cinéticos a escala de laboratorio, en términos de una ecuación de velocidad a la que se llega cuando se determina el orden de reacción, la constante de velocidad y su variación con la temperatura.

Asimismo, es una búsqueda de una información que puede resultar valiosa, en relación al mecanismo por el cual la reacción probablemente ocurre, mediante el cálculo de la energía de activación.

2.- P A R T E T E O R I C A.

2.1- Concepto de oligómero.

La palabra oligómero que proviene del griego "oligos" (pocos) y "meros" (partes, fragmentos), fue introducida por van der Want y Stavermann por analogía a la nomenclatura generalmente utilizada en la química de productos naturales (oligosacáridos y oligopéptidos) y fue más tarde adoptada por Kern y Zahn (1).

En la actualidad, se entiende que los oligómeros son homólogos de polímeros molecularmente homogéneos de bajo peso molecular, que muestran diferencias en sus propiedades físicas como para poder hacer una distinción.

En el caso particular del isopreno, se puede afirmar que los oligómeros pueden distinguirse de los polímeros tomando en consideración diferencias en sus propiedades físicas.

De acuerdo con lo encontrado en la literatura, si la substancia es líquida se considera oligómero, comprendiendo un intervalo en peso molecular, desde el peso molecular del monómero hasta aproximadamente 40,000 ; pesos moleculares superiores corresponden a polímeros.

A continuación aparecen las propiedades físicas de estos polímeros junto con los intervalos de peso molecular :

<u>P O L I M E R O</u>	<u>Intervalo de peso molecular</u>
Aspecto gelatinoso	40,000 --- 100,000
Sólidos elásticos (hule)	140,000 --- 700,000
Caucho	1,000,000 -- 2,100,000

El isopreno puede ser oligomerizado y polimerizado, mediante la aplicación de presión, temperatura y/o el uso de diversos catalizadores.

2.2- Efecto de la presión en la polimerización de isopreno.

Se ha estudiado los factores que controlan la velocidad de polimerización a altas presiones y la naturaleza de los productos (2).

En todos los experimentos el intervalo de temperatura fue de 23° a 25°C. Una experiencia interesante, fue el hecho de distinguir la influencia que tenía en la velocidad de polimerización el uso de isopreno recién destilado y el uso de isopreno similarmente preparado y destilado, pero almacenado durante algunos días a 2°C.

En el primer caso sólo el 30% polimerizó en 20 horas a 12,000 atm, mientras que en el segundo caso se encontró que hasta el 88% había polimerizado durante el mismo tiempo y a la misma presión.

Por supuesto, que fue sospechada la acción del oxígeno como catalizador y la importancia de este factor quedó de manifiesto al demostrarse el aumento en la velocidad de polimerización después de agitar el isopreno con oxígeno.

La adición de peróxidos y particularmente de pineno, previa agitación con oxígeno, es muy efectiva en la aceleración de la polimerización. La hidroquinona, un catalizador negativo muy conocido en aquellas reacciones en donde el oxígeno actúa como catalizador, tuvo una acentuada acción en la disminución de velocidad de la reacción; en efecto, a 9,000 atm de presión, fue posible reducir la velocidad de 40% en 20 horas a menos de 3% en el mismo tiempo por la adición de sólo 0.1% de hidroquinona.

Sin embargo, a pesar de que se encontró que la función de los peróxidos como catalizadores es muy importante, se concluyó que su presencia no era esencial para el proceso; pues cuando una muestra de isopreno destilada en una atmósfera de nitrógeno, libre de oxígeno, fue introducida al reactor sin la admisión de oxígeno, polimerizó un 37% a 12,000 atm en 48 horas. Asimismo, resultó de interés que a 12,000 atm la presencia de 0.1% de hidroquinona sólo cambió la velocidad en un 50%.

Resulta conveniente destacar la siguiente experiencia que manifiesta la dependencia de la velocidad de polimerización con el tiempo de almacenamiento del isopreno, después de que se ha destilado : por ejemplo, el isopreno que ha estado almacenado a 2°C en nitrógeno o en aire durante un día polimerizó un 34% en 20 horas ; una muestra con 3 días de almacenamiento polimerizó un 64% en el mismo tiempo ; otra muestra con 7 días polimerizó un 86% también en el mismo tiempo. Después del onceavo día no ocurrió ya un cambio apreciable en la velocidad de polimerización.

En el noveno día de almacenamiento, el isopreno polimerizó un 88% en 20 horas, pero una muestra del mismo lote, recién destilada en ese día, sólo polimerizó un 25% en el mismo tiempo.

Lo anterior queda resumido en las tablas I y II :

T A B L A I

Polimerización de isoprenorecién destilado

Presión : 12,000 atm.

Temperatura : 23° - 25°C.

<u>Tiempo de aplicación de presión, en horas</u>	<u>% Polimerizado</u>
7	19
15.25	15
15.25	12
29	46
29	40
45	25
68	66

T A B L A II

Polimerización de isopreno que ha estado en atmósfera de nitrógeno con algún % de O₂ después de 7 días de almacén.

Presión : 12,000 atm.

Temperatura : 23° - 25°C.

<u>Tiempo de aplicación de presión, en horas</u>	<u>% Polimerizado</u>
5	27
5	33
5	35
16	83
20	87

El efecto del cambio de presión condujo a un resultado muy interesante que se mencionará posteriormente, porque antes es necesario decir que mientras más grande es la presión aplicada, mayor será la velocidad de polimerización.

Pues se tiene, por ejemplo, que la velocidad de polimerización es 3.5 veces más grande cuando la presión es 12,000 atm que cuando es de 9,000 atm ; encontrándose que la velocidad de polimerización es 12 veces mayor a una presión de 12,000 atm con respecto a 6,000 atm y que es 67 veces mayor a 12,000 atm con respecto a 2,000 atm.

De tal manera, que si se hace la relación con respecto a 1 atm se encuentra que la polimerización espontánea de isopreno a temperatura ambiente (23° - 25° C) es tan lenta que para poder detectarla se necesita que transcurra un cierto período de años.

Naturaleza del producto. En todos los casos el producto obtenido fue un sólido, transparente, incoloro, con aspecto de hule. Las propiedades elásticas, resistencia a la tensión y particularmente la solubilidad, parecen ser función directa de la extensión de la polimerización. Así, el material obtenido a presiones de 12,000 atm, cuando la reacción de polimerización fue de 80% o más, era ligeramente elástico y aunque no mostró tendencia a romperse, no resistió la tensión al ser estirado al doble de su longitud ; eso sí, fue extremadamente insoluble, no se encontró disolvente en el cual pudiera disolverse apreciablemente.

2.3- Oligomerización térmica de isopreno.

Esta reacción fue estudiada a través de un intervalo de temperatura de 10° a 145°C.

Se encontró como productos principales de reacción a una mezcla de dímeros y oligómeros cuyo peso molecular fluctúa entre 2,000 y 5,000.

De lo más sobresaliente de esta reacción cabe mencionar que conforme la reacción progresa, el peso molecular del oligómero y la viscosidad aumentan.

Debido a que esta reacción se realizó en presencia de aire, no se puede descartar la posibilidad de que exista un efecto catalítico por parte del oxígeno (3).

Los datos de mayor importancia están compendios en la tabla III :

T A B L A III.

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (hrs)</u>	<u>Dímeros (%)</u>	<u>Oligómero (%)</u>
145	5.25	38.2	10.03
145	12.5	54.7	15.56
85	97.5	9.07	17.05
85	101	7.9	16.25
10	1 año	0.005	0.01
ambiente	4.5 años	1.0	16.6

2.4- Polimerización de isopreno usando como sistema catalítico :
Triisobutil aluminio--Tetracloruro de titanio.

Usando dicho sistema catalítico el isopreno fue polimerizado a varias temperaturas constantes con el objeto de medir la energía de activación de la reacción.

Los valores de k fueron calculados a partir de las curvas de desaparición de monómero a esas temperaturas ; los logaritmos de estas k's, fueron trazados contra el recíproco de la temperatura absoluta obteniendo de esta manera un valor de 14.4 kcal/mol para la energía de activación.

Como la polimerización de isopreno por radicales libres requiere valores de energía de activación entre 20 y 30 kcal/mol, esta es una clara indicación de la naturaleza iónica del sistema catalítico $AlR_3 - TiCl_4$.

Un resumen de los datos cinéticos aparece en la tabla IV.

T A B L A IV.

Concentración de isopreno (moles/lit)	Concentración de TIBA x 10 ³ (moles/lit)	Temperatura (°C)	k x 10 ⁻⁵ (seg ⁻¹)
1.00	7.96	0	2.90
1.00	7.96	5	3.70
1.00	7.96	10	5.50
1.00	7.96	15	8.90
1.00	7.96	19	11.80
1.00	7.96	20	13.20

Además, se encontró que a menor temperatura, mayor peso molecular del polímero (4).

Mecanismo de reacción. Este mecanismo fue propuesto originalmente por Natta. Sin embargo, no lo propuso para dienos, aunque puede ser adaptado para el isopreno como es mostrado ahora :



(MR significa alquil metal).

Como el $-\text{CH}_3$ es un donador de electrones es más probable que el metal se combine más fácilmente con el carbono 1 que con el carbono 3.

Estéricamente, esta sustitución está favorecida, porque el grupo metilo encuentra más espacio cerca del ión metálico pequeño, que cerca del grupo alquilo unido al metal. En esta forma, parece ser difícil que el sistema reaccione como olefina, debido a que hay poco espacio para la adición 1,2.

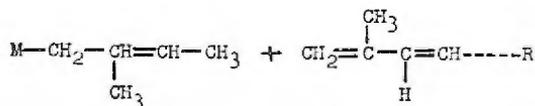
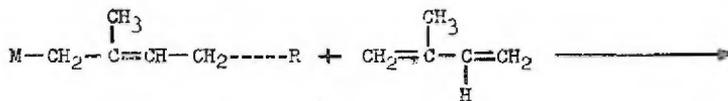
En el sistema cis-polisopreno no se encuentra la adición 1,2 y sólo se forman cantidades muy bajas de la adición 3,4.

Cuando el extremo opuesto de la molécula de isopreno se une al metal, la adición es tipo olefina (3,4) en lugar de 1,4. Como este ataque no es favorecido, esto explica que se forme muy poco de la estructura 3,4.

La polimerización continúa con una nueva unidad monomérica introduciéndose entre la unión metal carbono.

La terminación ocurre por transferencia de ión hidruro, ya sea interna o externa.

Transferencia externa :



Transferencia interna :



En ambas reacciones de terminación se forma un dieno conjugado sustituido que puede entrar nuevamente a otra cadena activa o tomar parte en otra reacción, o bien, que una nueva cadena sea comenzada o que el catalizador sea regenerado.

2.5- Uso de sistemas catalíticos constituidos por tres componentes, en la reacción de polimerización y oligomerización de isopreno.

De aquí en adelante, se hará mención de la utilidad que como catalizadores han tenido los compuestos de coordinación con átomos metálicos centrales constituidos por metales de transición, resaltando la función del ligando en la acción catalítica.

Se ha observado que por el simple cambio de ligando, el catalizador funciona con una marcada selectividad hacia algún producto o productos, no tan sólo en la reacción de oligo o polimerización de isopreno, que es la que nos ocupa, sino en cualquiera otra reacción de naturaleza diferente.

Asimismo, se ha comprobado que un ligando coordinado a un metal puede tener efectos pronunciados en la conversión catalítica de un sustrato. Los compuestos de fósforo coordinados a metales han resultado buenos catalizadores para diversas reacciones en medios orgánicos; también los compuestos de fósforo son conocidos por su capacidad para estabilizar estados de valencia inferiores de metales de transición, lo que constituye un importante requisito para los sistemas catalíticos homogéneos.

Los compuestos de nitrógeno coordinados a metales de transición han resultado también, en sistemas catalíticos activos.

Un sistema catalítico como el formado por acetilacetato de Fe (III) o de Co (III), un donador de electrones tal como la 2,2'-dipiridil o la o-fenantrolina y trietilaluminio (TEA), mostró una marcada selectividad en la oligomerización del isopreno, que era dimerizado dando una mezcla de 1,5- y 2,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno.

Una corrida de reacción típica fue: 20 ml de benceno, 10 ml de isopreno y 0.33 g de TEA se adicionó en este orden a un autoclave que había sido cargada previamente con 0.353 g de acetilacetato de Fe (III) y 0.156 g de 2,2'-dipiridil. El autoclave fue calentada a 90°C y agitada durante 1 hora.

Después de este tiempo, la solución fue lavada con ácido clorhídrico y con agua y secaada con sulfato de sodio anhidro.

Los dímeros fueron aislados por cromatografía en fase vapor (CFV).

Para el análisis de los productos, también se empleó la técnica de CFV, por medio de la cual se detectó 3 picos con los tiempos de retención relativos siguientes : 1.6, 2.3 y 3.7.

Después de su análisis, se observó que el pico con tiempo de retención de 3.7 estaba constituido por la mezcla de ciclodímeros antes mencionada.

Los otros 2 picos existentes comprendían la menor cantidad de productos de reacción y estaban formados, el pico con tiempo de retención 1.6 por una mezcla de 1,4- dimetil-4-vinil-1-ciclohexeno y 2,4- dimetil-4-vinil-1-ciclohexeno ; el otro pico restante estaba integrado por una mezcla de 1-metil-4-isopropenil-1-ciclohexeno y 2-metil-4-isopropenil-1-ciclohexeno, todos ellos ciclodímeros de isopreno (5).

En la tabla V se muestra los efectos de los donadores de electrones en la reacción de ciclodimerización de isopreno.

Los rendimientos de los productos están indicados por los símbolos : l (arriba de 50%), m (10-50%), s (1-10%) y t (abajo de 1%).

Condiciones de reacción :

Al/Fe : 3 (relación mol) ; Donador/acetilacetato metálico : 1

Temperatura de reacción : 90°C.

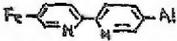
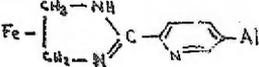
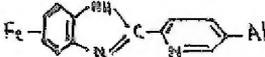
Tiempo de reacción : 1 hr.

Como puede apreciarse, el isopreno no reacciona cuando el sistema catalítico está integrado por acetilacetato de fierro (III), trifenilfosfina y trietilaluminio.

Cuando se utilizó a la trifenilfosfita o a la tri(o-tolil)fosfita como donadores de electrones, hubo sólo formación de polímero.

La adición de un ligando bidentado tal como la 2,2'-dipiridil o la o-fenantrolina dió de manera selectiva ciclodímeros, mientras que la adición

TABLA V.

CATALIZADOR	PRODUCTOS						
	1.6	2.3	2.7	3.0	3.7	6.0	6.3* Polímero
Fe - Al		t	t	t	t		m
	s	s			l		
	t	s	t		m		
		t	t	t	s		m
							l
Fe-P() ₃ -Al					t		
Fe-P() ₃ -Al							l
Fe-P() ₃ -Al							l
Co - Al	t	s			s	t	s
Co-P() ₃ -Al		t			t		
Co-P() ₃ -Al		t			t		

Abreviaturas : Fe : acetilacetato de fierro (III), Co : acetilacetato de cobalto (III), Al : trietilaluminio.

* tiempo de retención, en relación al benceno.

de ligandos bidentados como la 2 (2'-piridil)imidazolina o la 2 (2'-piridil) benzimidazol condujo a la formación de polímeros.

Estos hechos indican que la reacción de oligomerización, cuando es catalizada por acetilacetonato de fierro (III), un donador de electrones y TRA se ve grandemente afectada por la naturaleza del donador de electrones, como un componente del sistema catalítico.

Que las estructuras de los oligómeros se ven afectadas por el cambio de metal de transición y de otros componentes catalíticos queda de manifiesto cuando al utilizar un sistema catalítico que contiene titanio o cromo se obtiene dímeros lineales, entre ellos el 2,6-dimetil-1,3,6,-octatrieno (6).

Aparte de lo anterior, se ha comprobado que un sistema catalítico formado por n-butóxido de zirconio (IV), cloruro de dietilaluminio y trifenilfosfina da como principal producto un dímero lineal y una mezcla de trímeros lineales (7).

En una reacción típica, 5.4 mmoles de trifenilfosfina fueron colocados en un autoclave de acero inoxidable ; ésta última fue purgada varias veces con nitrógeno seco y entonces 6.28 g de benceno, 50 mmoles de isopreno, 0.5 mmoles de n-butóxido de zirconio (IV) y 5 mmoles de cloruro de dietilaluminio fueron adicionados, en este orden, bajo una atmósfera de nitrógeno seco. La autoclave fue cerrada y mantenida a 100°C durante 2 horas.

Para la separación de los productos, la mezcla de reacción fue lavada con ácido clorhídrico y con agua y entonces secada con sulfato de sodio anhidro para ser finalmente separados por destilación fraccionada. Para la determinación de la naturaleza de los mismos, se usaron las técnicas de CFV, espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

La CFV también se utilizó para el cálculo de % de conversión de isopreno y de los rendimientos de los productos con las siguientes condiciones de operación: temperatura de la columna, 112°C y 180°C para dímeros y trímeros, respectivamente.

Los tiempos de retención relativos de los dímeros y trímeros apare-

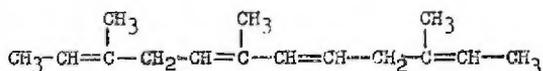
cen en la tabla VI.

T A B L A VI.

Temperatura de la columna (°C)	Dímeros		Trímeros		
	112	2.8	3.4		
180			4.9	6.8	9.9

El principal producto fue aquel cuyo tiempo de retención es 2.8. Su estructura fue identificada como 2,6- dimetil- 1,3,6- octatrieno.

El producto cuyo tiempo de retención fue 9.9 se identificó como un trímero cuya estructura, aunque no se ha confirmado plenamente, puede decirse que es la siguiente :



Este compuesto puede ser formado por la adición de isopreno a la posición 1 del dímero 2,6- dimetil- 1,3,6- octatrieno.

El producto con tiempo de retención igual a 4.9 puede ser considerado como trímero lineal a juzgar por los resultados aportados por las técnicas ya mencionadas. El trímero cuyo tiempo de retención relativo fue 6.8 no pudo ser aislado con suficiente pureza como para poder esclarecer su estructura con ciertos detalles.

Se encontró que otro sistema catalítico constituido por 3 componentes es muy activo para la polimerización de isopreno. Este sistema consistió también de acetilacetonato de fierro (III), TFA y de algunos ligandos bidentados tales como : fenil-2-piridilacetoneitrilo, 2-cianopiridina, 2-piridinaldoxima, 2-ciano-6-metilpiridina y la 2-ciano-6-metoxiquinolina, encontrándose que el primero de ellos fue el que mayor capacidad mostró como agente catalítico. Sin la presencia de alguno de esos ligandos no hubo polimerización (8).

Por otra parte, utilizando ligandos diferentes a los anteriores no ocurría la polimerización, entre estos ligandos se tiene a los siguientes : 3-cianopiridina y 4-cianopiridina.

Otros acetilacetonatos metálicos fueron probados en el sistema : $M(acac)_x$ - TFA - 2-cianopiridina, siendo ellos los siguientes : $Ni(acac)_2$, $Co(acac)_2$, $Co(acac)_3$, $V(acac)_3$, $Mn(acac)_2$, $Zr(acac)_4$, $Ce(acac)_3$, $Cd(acac)_2$ y $Zn(acac)_2$.

De ellos, sólo el $Co(acac)_2$ exhibió actividad, dando un 48% de conversión de isopreno con valores selectivos de 81% y 19% a dímeros y trímeros respectivamente. Ningún material de peso molecular alto fue obtenido.

La polimerización de isopreno fue realizada a diferentes temperaturas, manteniendo inmerso el recipiente de reacción en un baño a temperatura constante.

Para mantener la temperatura a $-23^\circ C$ se usó una mezcla de CCl_4 + Hielo seco ; para $0^\circ C$: agua + hielo ; para $25^\circ C$, nada y para $60^\circ C$, aceite.

Se encontró que la reacción de polimerización fue de primer orden con respecto al monómero a $-23^\circ C$, $0^\circ C$ y $25^\circ C$. Sin embargo, a $60^\circ C$ la polimerización no siguió un orden cinético simple. Fue bastante interesante hallar una dependencia anómala con la temperatura para este sistema catalítico en donde la velocidad de polimerización disminuyó con un aumento en la temperatura de reacción.

El metal de transición es el componente de mayor importancia porque es en él donde la catálisis tiene lugar. El sustrato orgánico se coordina con el metal vía la unión π d-p y la acción catalítica tiene lugar en la esfera de coordinación.

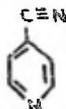
La función del TFA es fundamentalmente la de reducir la valencia del metal de transición a un estado de oxidación donde la unión π d-p sea más favorable.

Las funciones del ligando son ; en primer lugar ayudar a estabilizar el estado de valencia inferior del metal de transición donde la unión π d-p

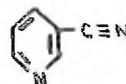
es grandemente favorecida; en segundo lugar, el ligando es muy importante en la dirección del tráfico en la esfera de coordinación, esto físicamente lo hace bloqueando uno o más sitios de coordinación y/o cambiando la densidad electrónica en los orbitales d que están disponibles para la unión con una molécula de sustrato entrante; y en tercer lugar, muchos ligandos son mejores grupos salientes que otros y pueden facilitar la substitución de una molécula de diolefina reactiva en el metal de transición.

Los ligandos utilizados son capaces de formar a la vez uniones sigma y uniones pi con el metal de transición. Un ejemplo, es la 2-cianopiridina, con el átomo de nitrógeno del anillo de piridina participando principalmente en la unión sigma y el sistema electrónico del grupo nitrilo participando en la unión pi con los orbitales d del metal de transición.

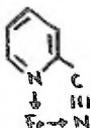
El primer requisito para que un ligando pueda dar origen a un catalizador activo en la polimerización es que debe ser capaz de coordinarse con el átomo metálico en un estado reducido en 2 posiciones o funcionar como un ligando bidentado. Con 3- y 4-cianopiridina, los anillos de quelato no se pueden formar y es por eso que el uso de esos compuestos redundan en un sistema inactivo.



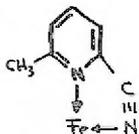
4-cianopiridina, inactivo



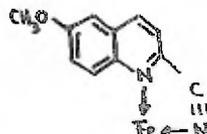
3-cianopiridina, inactivo



complejo 2-cianopiridina-hierro, activo



complejo 2-ciano-6-metilpiridina-
fierro, baja actividad



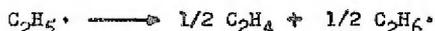
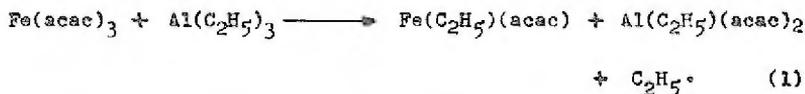
complejo 2-ciano-6-metoxiquinolina-
fierro, baja actividad

En las estructuras de los complejos de fierro sólo se muestra un ligando coordinado, esto es razonable considerando que la más alta actividad se observó para una relación molar ligando-fierro de uno. Para relaciones superiores se notaba una disminución en la actividad catalítica. Esto se debe, probablemente, a que un ligando ocupe un sitio de coordinación donde la molécula de isopreno debería coordinarse o a que el ligando obstruya estéricamente la coordinación de la molécula de isopreno con los orbitales apropiados.

La baja actividad de los sistemas : $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -TFA-2-ciano-6-metilpiridina y $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -TFA-2-ciano-6-metoxiquinolina sugiere fuertemente un efecto de impedimento estérico. Este efecto puede ser un bloqueo físico o interferencia sobre la molécula de isopreno entrante.

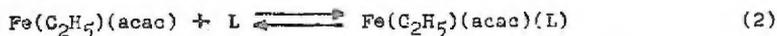
Las posibles reacciones con este sistema catalítico fueron examinadas en un intento para explicar el efecto inverso con respecto a la temperatura.

Primeramente, el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ es reducido con TFA :

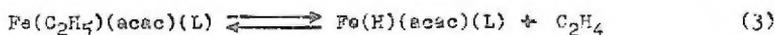


El estado reducido del átomo de fierro es inmediatamente coordinado por el ligando de nitrógeno bidentado (L), tal como la 2-cianopiridina, para

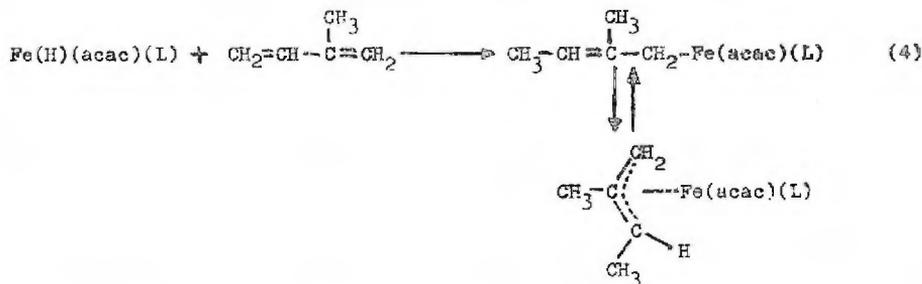
dar un complejo pentacoordinado ;



Este complejo pentacoordinado puede entonces convertirse a un hidru-
ro complejo ;



Este hidruro complejo puede adicionar una molécula de isopreno para
formar el complejo sigma (σ) que está en equilibrio con el correspondiente
complejo π -alilo ;



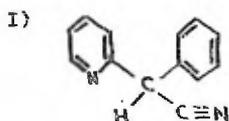
La disminución en la velocidad de polimerización con el aumento de
temperatura es muy probablemente debida a una disminución en la concentración
activa del sustrato. Esto puede suceder de 2 maneras : primero, la reducción
del complejo de fierro con TEA para formar una especie inactiva del átomo de
fierro en estado de valencia reducido, o a que la estabilidad del complejo de
fierro con el ligando de nitrógeno puede disminuir con el aumento de tempera-
tura. Los datos experimentales demuestran que la especie catalítica activa es
mucho más estable a temperaturas bajas.

Este sistema catalítico del cual se ha venido hablando da un polí-

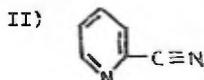
mero que contiene aproximadamente cantidades iguales de las estructuras cis-1,4 y 3,4. El producto cis-1,4 puede surgir por la adición 1,4 del isopreno al complejo sigma mostrado en (4) y las adiciones cis-1,4 y 3,4 pueden obtenerse por la inserción del isopreno al complejo π -alilo mostrado en (4) en las posiciones 1 y 3.

El peso molecular promedio del polisopreno, determinado por osmometría y usando tolueno como disolvente, fue de 99,000.

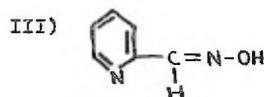
Abajo aparecen 3 de los ligandos utilizados en la polimerización de isopreno y están en orden decreciente de actividad como catalizadores ;



fenil-2-piridilacetnitrilo

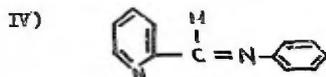


2-cianopiridina



2-piridinaldoxima

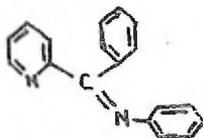
Sin embargo, un estudio posterior con este tipo de ligandos, reveló que por ejemplo, en el ligando de menor actividad catalítica (2-piridinaldoxima) al substituir el grupo hidroxilo con un grupo fenilo para producir la base de Schiff, N-(2-piridilidén)-anilina (NPA), resulta un catalizador que no sólo produce polímero, sino también rendimientos bajos de ciclodímeros de isopreno.



N-(2-piridilidén)-anilina (NPA)

Cuando se hizo la substitución del hidrógeno en la NPA por un grupo fenilo para dar la 2-(2-piridil)-bencilidénanilina (PBA) resultó un catalizador muy activo y selectivo para la cicloodimerización de isopreno.

v)



2-(2-piridil)-bencilidénanilina (PBA)

Los oligómeros producidos en mayor cantidad fueron : 1,5- y 2,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno y los producidos en menor cantidad lo fueron : 1-metil- y 2-metil-4-isopropenil-ciclohexeno, 1,4-dimetil- y 2,4-dimetil-4-vinil-ciclohexeno, aparte de polisopreno de peso molecular bajo.

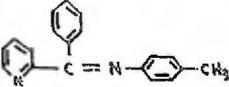
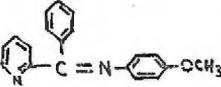
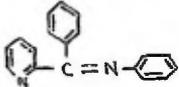
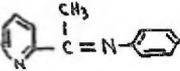
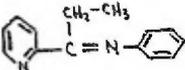
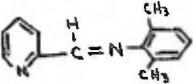
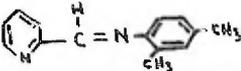
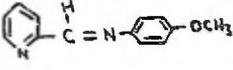
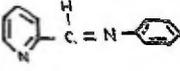
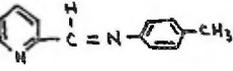
En la tabla VII aparece las constantes de velocidad de primer orden y los valores de selectividad para la conversión de isopreno obtenidos con los sistemas catalíticos que contienen varios ligandos de bases de Schiff (9).

Abreviaturas :

- PBT : 2-(2-piridil)-bencilidén-p-toluidina.
 PBAa : 2-(2-piridil)-bencilidén-p-anisidina.
 PBA : 2-(2-piridil)-bencilidénanilina.
 PMA : α -(2-piridil)-metilénanilina.
 PRA : α -(2-piridil)-etilénanilina.
 2,6-NPX : N-(2-piridilidén)-2,6-xilidina.
 2,4-NPX : N-(2-piridilidén)-2,4-xilidina.
 NPAn : N-(2-piridilidén)-p-anisidina.
 NPA : N-(2-piridilidén)-anilina.
 NPT : N-(2-piridilidén)-p-toluidina.

Esos datos muestran que la velocidad de reacción aumenta cuando un grupo alquilo substituye al hidrógeno en la unión $\overset{|}{\text{C}}=\text{N}$ - del ligando y que aumenta todavía más cuando el grupo alquilo es substituído por un grupo aromático. Muestran, también que los ligandos más activos en la conversión cata-

TABLA VII.

Ligando	ESTRUCTURA	k_1	Selectividad
PBT		7.7×10^{-2}	92
PBA _m		7.7×10^{-2}	90
PBA		3.0×10^{-2}	92
PMA		9.5×10^{-3}	77
PBA		9.2×10^{-3}	59
2,6-NPX		1.12×10^{-2}	95
2,4-NPX		6.1×10^{-4}	67
NPA _m		4.4×10^{-4}	34
NPA		2.6×10^{-4}	10
NPT		2.4×10^{-4}	31

lítica del isopreno dan las mayores selectividades para ciclodímeros.

Los datos fueron obtenidos usando 1 mmol de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 1 mmol de ligando, 3 mmoles de TFA, 200 mmoles de isopreno y 60 ml de tolueno a 25°C .

La unión $-\text{C}=\text{N}-$ de las bases de Schiff puede redundar en una combinación de unión π y unión σ en la coordinación con el átomo de hierro.

Sin embargo, no es posible determinar cuantitativamente las contribuciones π y σ a la unión y usar esto como información para explicar las variaciones en las velocidades de reacción dadas en la tabla VII.

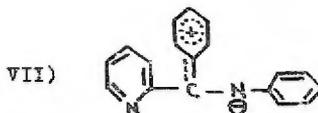
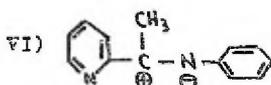
Otras observaciones de interés son las siguientes :

1) Para una estructura dada, los grupos donadores de electrones sobre un anillo aromático aumentan moderadamente la velocidad de reacción.

2) El uso de 2,6-NPX da una velocidad de reacción muy alta.

La sustitución del hidrógeno del grupo imino ($-\text{C}=\text{N}-$) (NPA) por un grupo alquilo, aumenta la densidad electrónica sobre el nitrógeno por un efecto inductivo, donde (VI) es la mayor contribución como estructura de resonancia.

La sustitución de un grupo alquilo por un grupo fenilo (PBA) redundará en una estructura de bencilaminas (VII) con una mayor estabilidad por resonancia.



La sustitución de grupos donadores en el anillo aromático provoca un aumento en la densidad electrónica sobre el nitrógeno del imino por efecto inductivo. Esto queda demostrado al comparar los datos de velocidad usando NPT, NPA y 2,4-NPX con NPA y PBA y PBT con PBA. Como es de esperarse, el efecto de la sustitución en el anillo aromático sobre la velocidad de reacción no es tan pronunciado como cuando se hacen sustituciones por el hidrógeno del grupo imino.

Un aumento en la densidad electrónica en el nitrógeno debe redundar

en un aumento en la densidad electrónica en el átomo de fierro mediante la coordinación. Un aumento en la densidad electrónica en el átomo de fierro debe fomentar su capacidad para unirse con una diolefina, lo que redundaría en una mayor velocidad de reacción.

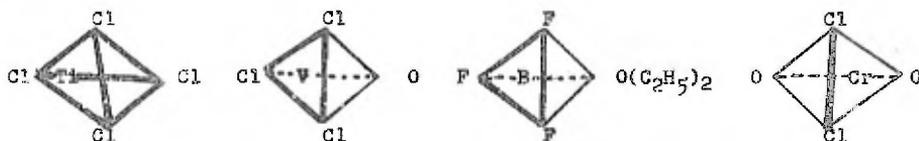
La alta actividad obtenida usando 2,6-NPX no puede ser explicada por medio de efectos electrónicos; una mejor explicación sugiere la acción de efectos estéricos. De tener grupos metilo en las posiciones 2 y 6 puede resultar una considerable interferencia estérica para la coordinación de 2 ligandos al átomo de fierro. La interferencia estérica se ve reducida en el caso de 2,4-NPX. La configuración estérica forzada puede dar como resultado un catalizador muy activo, análogo al caso de la catálisis enzimática.

2.6- Naturaleza del catalizador.

La estructura que posee el eterato de trifluoruro de boro (FTB) se considera que es de tipo tetrahédrica.

Abajo aparecen algunos compuestos utilizados como catalizadores, que poseen estructuras tetrahédricas, tales como : $TiCl_4$, $VOCl_3$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ y CrO_2Cl_2 .

Las líneas más gruesas en las estructuras representan centros activos.



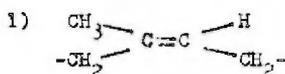
Se entiende que, entre los seis centros de la estructura tetrahédrica, uno o más de ellos tienen mayor carga negativa y por tanto son más activos en una polimerización iónica ; a dichos centros se les conoce como centros activos (10).

Experimentalmente, se ha comprobado que cuando estos catalizadores poseen 1 ó 2 centros activos dan lugar a polímeros estéreo regulares y aquellos que poseen 3 o más centros activos dan lugar a polímeros no estéreo regulares.

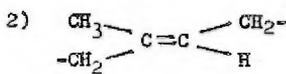
Es de esperarse entonces que el eterato de trifluoruro de boro produzca oligómeros no estéreo regulares.

Siendo así, las cadenas de los oligómeros deberán estar constituidas por diferentes estructuras isoméricas, lo cual se puede comprobar con el espectro de infrarrojo del oligómero.

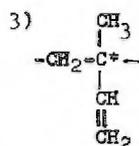
Las 4 diferentes estructuras isoméricas que pueden encontrarse en las cadenas de polímero o de oligómero son las siguientes :



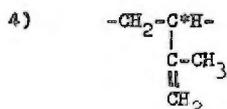
cis-1,4

(12 μ)

trans-1,4

(11.83 μ)

1,2

(10.1 μ y 11 μ)

3,4

(11.25 μ)

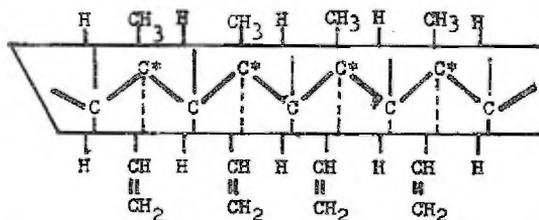
Las longitudes de onda dadas para las estructuras anteriores indican la absorción máxima de las vibraciones del hidrógeno afuera del plano del grupo insaturado (11).

Debido a que las estructuras de tipo 1,2 y 3,4 contienen átomos de carbono asimétricos, consecuentemente son capaces de formar cadenas isotácticas y cadenas sindiotácticas.

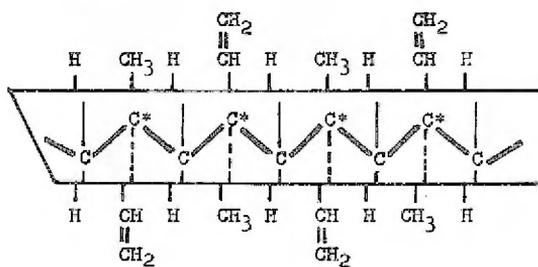
En las cadenas isotácticas las formas ópticas de los átomos sucesivos de carbono asimétricos dentro de los segmentos de la cadena tienen la misma configuración estérica.

En cambio, en las cadenas sindiotácticas, las formas ópticas de los átomos sucesivos de carbono asimétricos dentro de los segmentos de la cadena se alternan en la configuración estérica.

Cadena Isotáctica,



Cadena Sindiotáctica,



3.- P A R T E E X P E R I M E N T A L.

Substrato : isopreno, en todas las determinaciones se utilizó isopreno grado reactivo.

Disolventes : benceno, hexano, heptano, ciclohexano, tetrahidrofurano y dimetilformamida, secos.

Catalizador : eterato de trifluoruro de boro (TFB), grado reactivo.

La reacción se llevó a cabo en un matraz erlenmeyer de 50 ml. Sobre el isopreno y el disolvente, se pasó una corriente de nitrógeno con el objeto de mantener una atmósfera inerte antes de cerrar con un tapón reversible de neopreno, que produce un cierre hermético para evitar el aire y la humedad que podrían disminuir la actividad del catalizador.

La reacción de oligomerización se efectúa como sigue : al recipiente se adiciona 10 ml de disolvente y 150 mmoles de isopreno, se pasa el gas inerte, se cierra, se agita la mezcla para hacerla homogénea y posteriormente se adiciona 0.95 mmoles de catalizador con microjeringa.

La razón de efectuar la reacción en presencia de un disolvente es disminuir la viscosidad para mejorar la manipulación del líquido.

Se analizó a los productos de la reacción por la técnica de CFV, en un cromatógrafo Aerograph HY-FI Modelo 600-D con detector de flama de ionización. La columna que se utilizó fue de 5 ft (152 cm) de longitud y 1/8" (0.3175 cm) de diámetro, empacada con una fase estacionaria constituida por SE-30 al 5% sobre Chromosorb W de malla 60/80 como soporte y nitrógeno como gas acarreador.

Fue necesario hacer una programación de calentamiento a una velocidad de 20°C/min, desde 60° hasta 200°C. La cantidad inyectada fue siempre de 1 µl.

Los cromatogramas obtenidos, mostraron 3 picos correspondientes a oligómeros de bajo peso molecular, tales como trímeros, tetrámeros y pentámeros. Esta suposición, confirmada por otras técnicas que se mencionan más adelante, fue hecha de acuerdo con los tiempos de retención reportados en la literatura.

Los tiempos de retención de reactivos y productos son los siguientes :

<u>S U B S T A N C I A</u>	<u>Tiempo de retención</u>
Isopreno	36 seg
Disolvente	43 seg
Trímeros	3 min
Tetrámeros	5 min
Pentámeros	8 min

Se encontró que de todos los disolventes mencionados, los más polares, como el tetrahidrofurano y la dimetilformamida, inhibían la acción del catalizador que es un ácido de Lewis.

De los restantes, los mejores fueron el heptano y el hexano, en presencia de los cuales se producía, aparentemente, mayor cantidad de los oligómeros, que en los 2 disolventes que falta mencionar.

El benceno y el ciclohexano, mostraron ser similares en cuanto a que produjeron oligómeros en la misma proporción.

Por tanto, también para la separación de estos oligómeros, la reacción se efectuó en heptano o en hexano.

Se encontró como producto principal, un oligómero de peso molecular promedio 3000. Sin embargo, por C.F.V., en las condiciones descritas, exclusivamente se detectó oligómeros de peso molecular bajo, separados del oligómero de peso molecular alto, con acetona (12).

Después de 15 horas, se detenía la reacción inactivando al catalizador con 0.3 ml de metanol.

Con 350 ml de acetona se lograba la separación de los productos de la reacción ; una subsecuente evaporación de la acetona, conducía a la obtención de la mezcla de oligómeros de peso molecular bajo.

Esta mezcla de 3 especies distintas de oligómeros hubo de separarse por CFV.

Inicialmente, se utilizó una columna de cobre de 3 metros de longitud y 3/8" (0.9525 cm) de diámetro, con fase estacionaria SE-30 al 5% y soporte ANAPREP, encontrándose que no fue efectiva para los propósitos que se buscaban, porque el SE-30, fundamentalmente, no soportó la temperatura de trabajo.

Una columna de acero inoxidable de 2 metros de longitud y 1/4" (0.635 cm) de diámetro, empacada con fase estacionaria OV-1 y soporte Chromosorb G a. w. 60/80, dió mejores resultados.

Tras de varios ensayos se encontró las condiciones de trabajo más adecuadas para el cromatógrafo Varian Aerograph Modelo 1525-B con generador de hidrógeno Varian Aerograph Elthygen Generator ;

Temperatura del inyector : 250°C.

Temperatura del detector : 300°C.

Temperatura del colector : 2, 3, 4 (en la escala, para los 3 picos respectivamente).

Temperatura de la columna : 250°C para el primer pico, 280°C para los 2 picos restantes.

Los tiempos de retención de los 3 picos fueron respectivamente :

t_1 : 50 segundos.

t_2 : 3 min, 30 seg.

t_3 : 7 min, 30 seg.

De esta manera, se logró la separación y se colectó una cantidad suficiente de cada uno, para el análisis en espectrometría de masas (RM), en el infrarrojo (IR) y de R.M.N.

Los espectros de masas confirmaron la suposición de que tales muestras eran trímeros, tetrámeros y pentámeros, pues el ión molecular indicó los

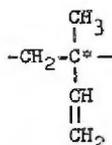
correspondientes pesos moleculares. La figura 1 muestra el espectro de masas perteneciente a la mezcla de trimeros.

De los espectros de R.M.N. sólo se concluye que los oligómeros pueden ser de tipo cíclico, por comparación con sistemas parecidos; la falta de una buena resolución en los espectros de R.M.N., es atribuida a que la muestra era la separada por C.F.V., pero estaba constituida por una mezcla de isómeros, lo que era un impedimento para la plena identificación de la muestra.

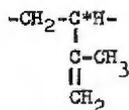
Respecto a los espectros de I.R., aparecen señales típicas de los siguientes grupos: metilo, metileno, dobles ligaduras, metilenos terminales, dobles ligaduras trisubstituidas, lo que conduce a pensar que puede tratarse de mezclas de oligómeros cíclicos y lineales.

De acuerdo a lo anterior, no fue posible sugerir estructuras bien definidas para estos productos.

Las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo del oligómero de peso molecular mayor de 340, indican la presencia de uniones C-H de metilos y de metilenos. Además, las bandas que aparecen a 10.1 μ y 11 μ , corresponden al agrupamiento,



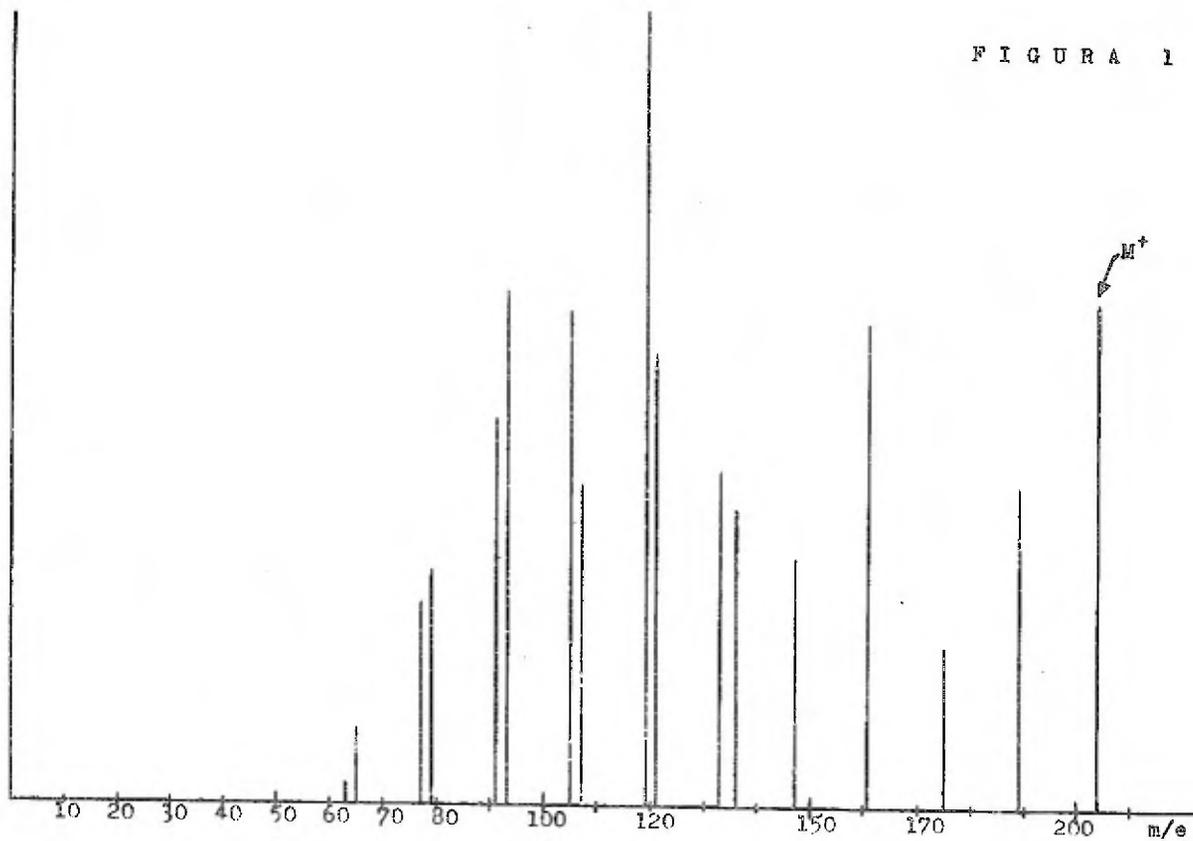
derivado de la oligomerización en las posiciones 1 y 2 del isopreno, las señales a 11.25 μ a su vez, corresponden al agrupamiento,

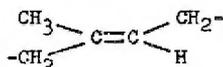


derivado de la oligomerización en las posiciones 3 y 4 y, finalmente, la absorción a 11.83 μ , corresponde al agrupamiento,

100%
A.R.

FIGURA 1





derivado de la oligomerización en posiciones trans-1,4. La ausencia de una señal a 12 μ indica que la agrupación cis-1,4 no se encuentra en este oligómero.

Estos resultados apoyan de manera decisiva la predicción hecha en base a la naturaleza de un catalizador que como el WFB posee más de 3 centros activos. La figura 2 muestra el espectro de I.R. de este oligómero.

Lo que ofreció un panorama más promisorio fue el estudio de la reacción desde el punto de vista cinético-termodinámico ; es decir, observar el comportamiento de la reacción, con cambios en la temperatura, cambio de disolvente, determinación del orden de reacción y cálculo de los parámetros termodinámicos.

Debido a que cualquier estudio cinético requiere la determinación de la concentración de una o más de las especies involucradas en toda reacción química a un tiempo y una temperatura dados, y tomando en consideración que previamente reacciones de oligomerización se han estudiado cinéticamente por J.F.V., se seleccionó este método para los estudios experimentales.

Para poder hacer el cálculo de rendimiento de productos y consumo de reactivo, era necesario, en un método como este, contar previamente con curvas de calibración.

La construcción de una curva de calibración consiste básicamente en lo siguiente : inyectar muestras de 1 μ l al cromatógrafo, con diferentes concentraciones de las sustancias que interesan.

Para el caso de productos, se traza una gráfica en cuyas ordenadas aparecen las áreas de los picos y en cuyas abscisas se tiene el volumen o la concentración. Para esto fue necesario hacer el cálculo de la densidad de cada uno de los oligómeros y de esta manera, conocer la concentración.

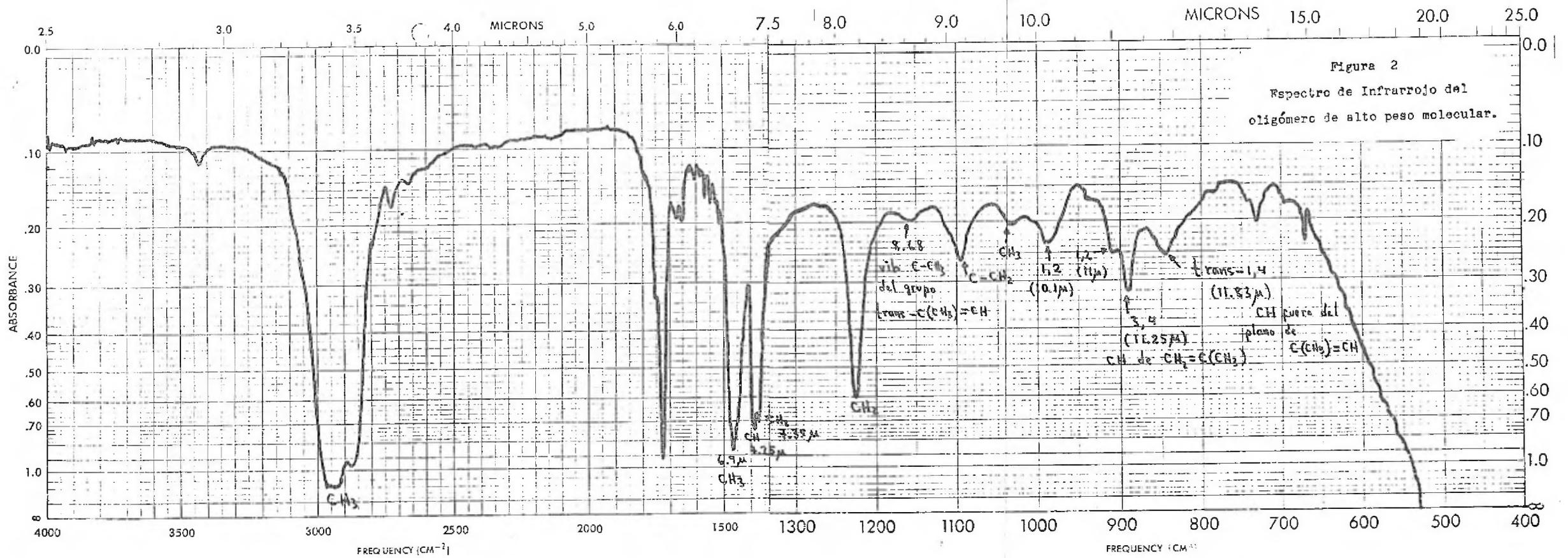


Figura 2
Espectro de Infrarrojo del
oligómero de alto peso molecular.

Las densidades de las 3 mezclas de oligómeros son las siguientes :

densidad de la mezcla de trímeros : 0.84 g/ml

densidad de la mezcla de tetrámeros : 0.94 g/ml

densidad de la mezcla de pentámeros : 1.20 g/ml

Aquí, es conveniente mencionar el aspecto físico de estas mezclas, las 2 primeras son aceitosas y de olor agradable, la última de ellas no presenta propiedades de aceite, aunque sigue conservando olor agradable.

El oligómero que constituye la mayor parte del producto, es un líquido sumamente viscoso, adhesivo, pegajoso y de olor agradable.

La figura 3 muestra la curva de calibración correspondiente a la mezcla de trímeros, la ecuación de la recta fue calculada por el método de mínimos cuadrados en una máquina computadora Olivetti programa 101, obteniéndose, para este caso, los siguientes resultados :

coeficiente de correlación : 0.9915391

coeficiente angular : 10.7600000

ordenada al origen : -10.1333333

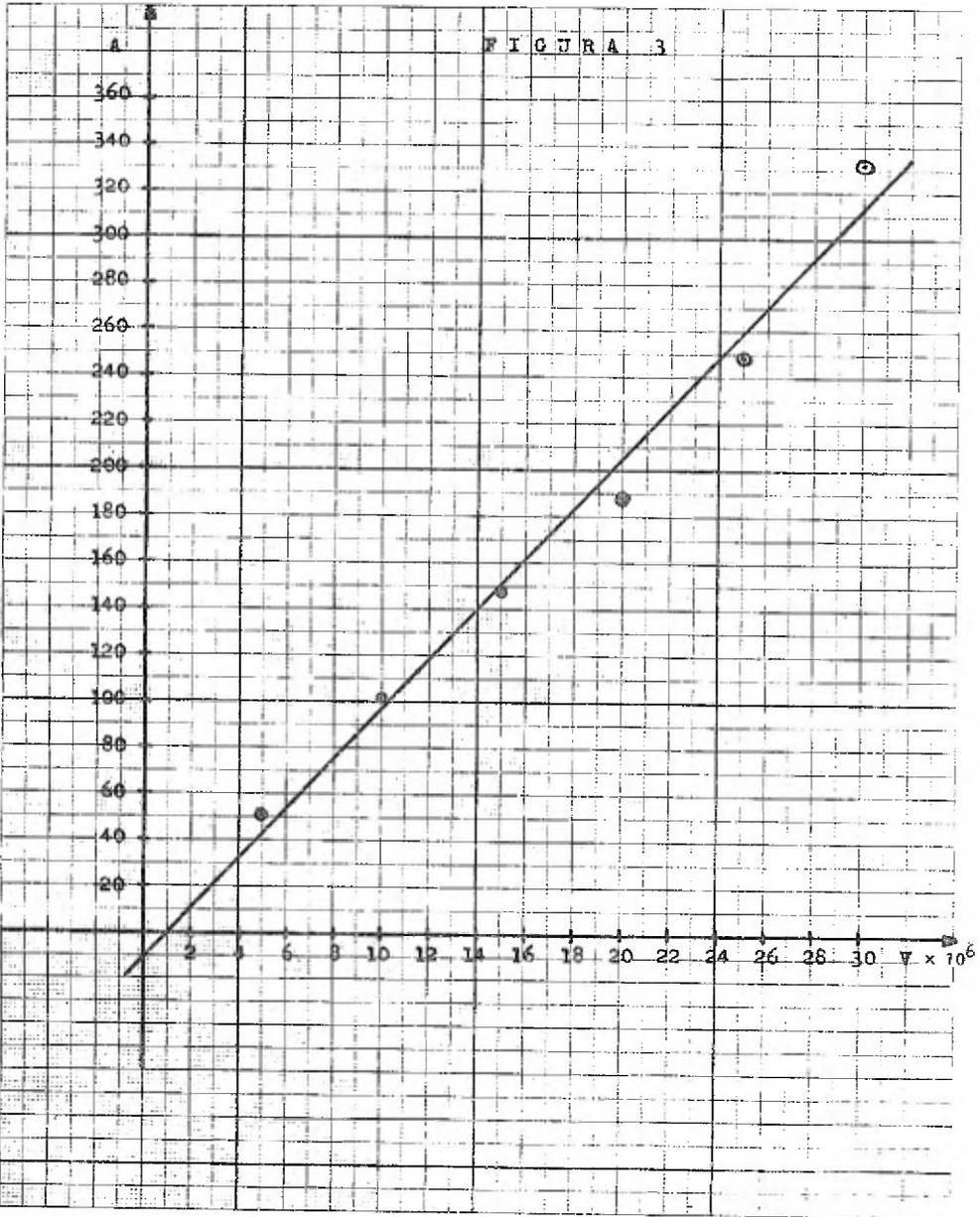
En el caso de la curva de calibración de isopreno, el cálculo tomó un sesgo diferente, porque fue difícil medir las áreas de los picos a las diferentes concentraciones que se fueron inyectando.

Como siempre se inyectaba el isopreno junto con el disolvente, se convino en hacer lo siguiente :

- 1.- Medir las alturas y tiempos de retención de ambos picos.
- 2.- Multiplicar la altura del pico por el tiempo de retención respectivo para cada sustancia.
- 3.- Obtener el cociente de los productos anteriores.

Como lo único que cambia son las alturas de los picos, se tiene que queda lo siguiente :

FIGURA 3



$$P_i = h_i \times t_{r_i}$$

$$P_h = h_h \times t_{r_h}$$

$$\frac{P_i}{P_h} = \frac{t_{r_i} \times h_i}{t_{r_h} \times h_h}$$

como : $\frac{t_{r_i}}{t_{r_h}} = \text{cte.} = 0.833$; por lo tanto : $\frac{P_i}{P_h} = 0.833 \frac{h_i}{h_h}$

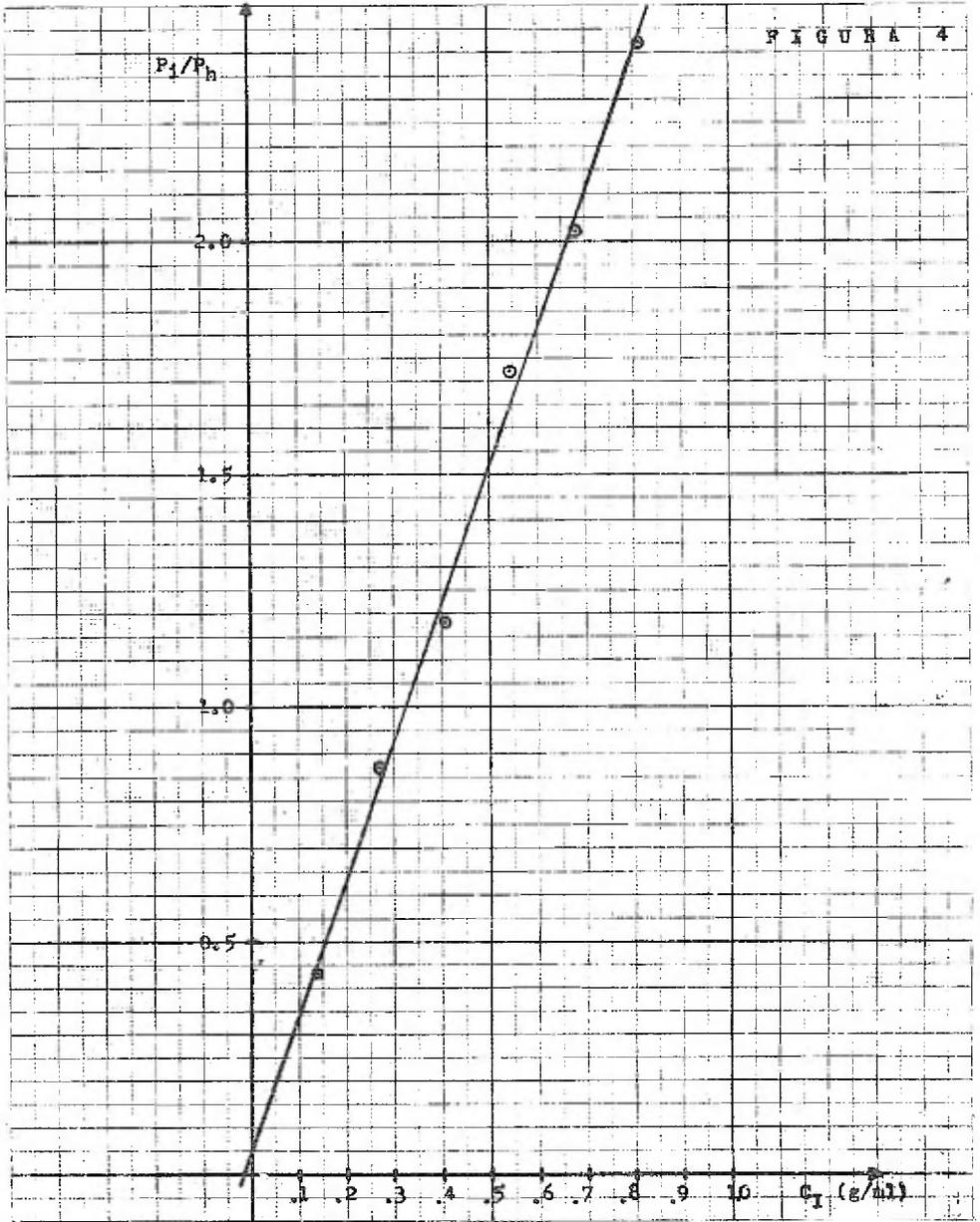
Esta última expresión, es la que aparece como ordenada en la gráfica. Dicha expresión indica la cantidad de isopreno con respecto al disolvente, en este caso el heptano, de tal manera que al hacer las determinaciones de concentración en el estudio cinético, no es necesario inyectar una cantidad exacta de muestra extraída del recipiente donde se lleva a cabo la reacción.

La figura 4 muestra la curva de calibración de isopreno, con los siguientes resultados :

coeficiente de correlación : 0.9978941

coeficiente angular : 0.2927521

ordenada al origen : 0.0466666



4.- R E S U L T A D O S.

4.1- Conversiones y rendimientos.

El presente estudio cinético se realizó a las 3 temperaturas siguientes : 10°, 15° y 20°C.

A continuación, se muestra los rendimientos en 2 de los disolventes que acusaron diferencias en cuanto a la producción de oligómeros y a la conversión de monómero.

A 10°C, en benceno, con una concentración inicial de isopreno : $C_{0I} = 0.5$ g/ml (dada por volumen de disolvente, no de volumen total, debido a que se presenta una disminución de volumen en la mezcla de reacción, más no en el volumen de disolvente), y con una concentración de productos, a las 25 horas de reacción, de :

trímeros : 0.0074 g/ml	pentámeros : 0.0192 g/ml
tetrámeros : 0.0113 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.132 g/ml

se obtiene los siguientes porcentajes de producción de oligómeros :

% oligómero de alto P.M. : 77.6	% tetrámeros : 6.7
% pentámeros : 11.3	% trímeros : 4.4

A 10°C, pero en heptano, con una concentración inicial de isopreno: $C_{0I} = 0.66$ g/ml y con una concentración de productos, a las 25 horas de reacción, de :

trímeros : 0.0095 g/ml	pentámeros : 0.0294 g/ml
tetrámeros : 0.0216 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.4 g/ml

se obtiene los siguientes porcentajes de producción de oligómeros :

% oligómero de alto P.M. : 87.0	% tetrámeros : 4.6
% pentámeros : 6.4	% trímeros : 2.0

A 15°C, en benceno, con una concentración inicial de isopreno : $C_{0I} = 0.54$ g/ml y con una concentración de productos, a las 25 horas de reacción, de :

trímeros : 0.0074 g/ml	pentámeros : 0.0197 g/ml
tetrámeros : 0.0124 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.2 g/ml

se obtiene los siguientes porcentajes de producción de oligómeros :

% oligómero de alto P.M. : 83.4	% tetrámeros : 5.2
% pentámeros : 8.2	% trímeros : 3.2

Si a esos 15°C, el disolvente es heptano, con una concentración inicial de isopreno : $C_{0I} = 0.61$ g/ml y la concentración de productos, a las 25 horas de reacción, es :

trímeros : 0.0094 g/ml	pentámeros : 0.0366 g/ml
tetrámeros : 0.0259 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.428 g/ml

entonces los porcentajes de producción de oligómeros son :

% oligómero de alto P.M. : 85.6	% tetrámeros : 5.2
% pentámeros : 7.3	% trímeros : 1.9

Finalmente a 20°C, utilizando benceno, con una concentración inicial de isopreno : $C_{0I} = 0.55$ g/ml y con una concentración de productos, a las 25 horas de reacción, de :

trímeros : 0.010 g/ml	pentámeros : 0.021 g/ml
tetrámeros : 0.0155 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.274 g/ml

los correspondientes porcentajes de producción de oligómeros son :

% oligómero de alto P.M. : 85.5	% tetrámeros : 4.7
% pentámeros : 6.6	% trímeros : 3.2

Con heptano a 20°C, a una concentración inicial de isopreno :
 $C_{0I} = 0.655$ g/ml y con una concentración de productos, a las 25 horas de reacción, de :

trímeros : 0.0091 g/ml	pentámeros : 0.0348 g/ml
tetrámeros : 0.0278 g/ml	oligómero de alto P.M. : 0.5680 g/ml

los respectivos porcentajes de producción de oligómeros son :

% oligómero de alto P.M. : 88.7	% tetrámeros : 4.4
% pentámeros : 5.5	% trímeros : 1.4

En la tabla VIII aparece las conversiones de monómero a un mismo tiempo de reacción, a 3 diferentes temperaturas y en 2 disolventes.

T A B L A VIII.

Disolvente	Conversión de isopreno (%)	Tiempo (hr)	Temperatura (°C)
benceno	34.0	25	10
benceno	44.5	25	15
benceno	58.2	25	20
heptano	69.8	25	10
heptano	82.0	25	15
heptano	97.6	25	20

4.2- Determinación del orden de reacción.

Se utilizó el método integral, de acuerdo con el cual una reacción que obedezca la cinética de primer orden está regida por la siguiente ecuación :

$$k_1 = \frac{2.303 \log \frac{C_0}{C_t}}{t}$$

mientras que si la reacción obedece la cinética de segundo orden estará gobernada por una ecuación de esta forma :

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0 C_t} \right)$$

en donde :

k_1 = constante de velocidad de reacción de primer orden, en seg^{-1} .

k_2 = constante de velocidad de reacción de segundo orden, en :
 $\text{lt mol}^{-1} \text{seg}^{-1}$.

C_0 = concentración inicial de reactivo, en moles lt^{-1} .

C_t = concentración de reactivo a un tiempo de reacción determinado,
en moles lt^{-1} .

Tratamiento de primer orden, para la reacción a 10°C.

T A B L A IX.

Tiempo (seg)	$\frac{P_1}{P_h}$	C_I^*	$\log \frac{C_0}{C_t}$	$k_1 \times 10^5$
0	1.98	9.705	-----	-----
3,600	1.83	8.970	0.0334	2.13
7,200	1.76	8.573	0.0530	1.70
14,400	1.53	7.411	0.1172	1.87
21,600	1.46	7.058	0.1383	1.48

* Concentración de isopreno.

$$\bar{k}_1 = 1.79 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1} .$$

Tratamiento de segundo orden, para la reacción a 10°C.

T A B L A X.

$C_0 - C_t$	$C_0 \times C_t$	$k_2 \times 10^6$
-----	-----	-----
0.735	87.054	2.34
1.132	83.201	1.87
2.294	71.924	2.21
2.647	68.498	1.79

Tratamiento de primer orden, para la reacción a 15°C.

T A B L A XI.

Tiempo (seg)	$\frac{P_1}{P_h}$	C_I	$\log \frac{C_e}{C_t}$	$k_1 \times 10^5$
0	2.29	11.264	-----	-----
7,200	1.89	9.264	1.215	2.702
14,400	1.56	7.573	1.487	2.755
32,400	1.02	4.852	2.320	2.600
36,000	0.85	3.970	2.837	2.896

$$\bar{k}_1 = 2.738 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1} .$$

Tratamiento de segundo orden, para la reacción a 15°C.

T A B L A XII.

$C_0 - C_t$	$C_0 \times C_t$	$k_2 \times 10^6$
-----	-----	-----
2.000	104.35	2.66
3.691	85.30	3.00
6.412	54.65	3.62
7.292	44.72	4.52

Tratamiento de primer orden, para la reacción a 20°C.

T A B L A XIII.

Tiempo (seg)	$\frac{P_i}{P_h}$	C_I	$\log \frac{C_o}{C_t}$	$k_1 \times 10^5$
0	2.126	10.441	-----	-----
7,200	1.707	8.382	1.245	3.041
10,800	1.527	7.352	1.420	3.245
21,600	0.986	4.705	2.218	3.687
36,000	0.466	2.161	4.829	4.085

$$\bar{k}_1 = 3.514 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1} .$$

Tratamiento de segundo orden, para la reacción a 20°C.

T A B L A XIV.

$C_o - C_t$	$C_o \times C_t$	$k_2 \times 10^6$
-----	-----	-----
2.059	87.516	3.267
3.089	76.762	3.726
5.736	49.125	5.405
8.280	22.563	10.193

4.3- Cálculo de Parámetros Termodinámicos.

El conocer los valores de los parámetros termodinámicos, representa una utilidad para reafirmar la naturaleza del mecanismo supuesto de antemano.

Las ecuaciones de la termodinámica que se utilizan para la estimación de dichos parámetros son las desarrolladas por Eyring y Arrhenius (13).

Ecuación de Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Puede escribirse también como :

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

$$2.303 \log \frac{k}{T} = 2.303 \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

$$\text{o también como : } \log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 RT}$$

Si esta última ecuación, es considerada como la ecuación de una línea recta, se tiene entonces que :

$$y = \log \frac{k}{T} ; \quad m = -\frac{\Delta H^\ddagger}{2.303 R} ; \quad b = \log \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R} ; \quad x = \frac{1}{T}$$

en donde :

m = coeficiente angular.

b = ordenada al origen.

k_B = constante de Boltzman = 1.38×10^{-16} erg grado $^{-1}$.

h = constante de Planck = 6.62×10^{-27} erg-seg.

R = constante universal de los gases = 1.9872 cal grado $^{-1}$ mol $^{-1}$.

Parámetros termodinámicos :

ΔH^\ddagger = entalpía o calor de activación.

ΔS^\ddagger = entropía de activación.

ΔG^\ddagger = energía libre de activación.

además :

$$\log \frac{k_B}{h} = \log \frac{1.38 \times 10^{-16}}{6.62 \times 10^{-27}} = \log \frac{13.8}{6.62} \times 10^{10}$$

$$= \log 2.084 \times 10^{10} = \log 2.084 + 10 \log 10 = 10 + \log 2.084$$

$$= 10 + 0.3189 = 10.3189 ; \text{ por lo tanto : } \log \frac{k_B}{h} = 10.3189$$

$$\text{Se tiene entonces que : } b = 10.3189 + \frac{\Delta S^\ddagger}{2.303 R}$$

Entalpía de activación : $\Delta H^{\ddagger} = -2.303 \text{ mR}$

Entropía de activación : $\Delta S^{\ddagger} = 2.303 \text{ R (b - 10.3189)}$

Energía Libre de activación : $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$

Equación de la línea recta obtenida por el método de mínimos cuadrados (figura 5) :

$$\log \frac{k}{T} = -2.3103 \frac{1}{T} \times 10^3 + 0.9716$$

de esta recta se tiene que : $m = -2.3103 \times 10^3$ y $b = 0.9715$

$$\Delta H^{\ddagger} = -2.303 (-2.3103 \times 10^3) (1.9872) = 10.5731 \text{ kcal/mol .}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = 2.303 (1.9872) (0.9715 - 10.3189) = -42.778 \text{ u.e.}$$

$$= -42.778 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

Energía Libre de Activación :

10°C (283°K) :

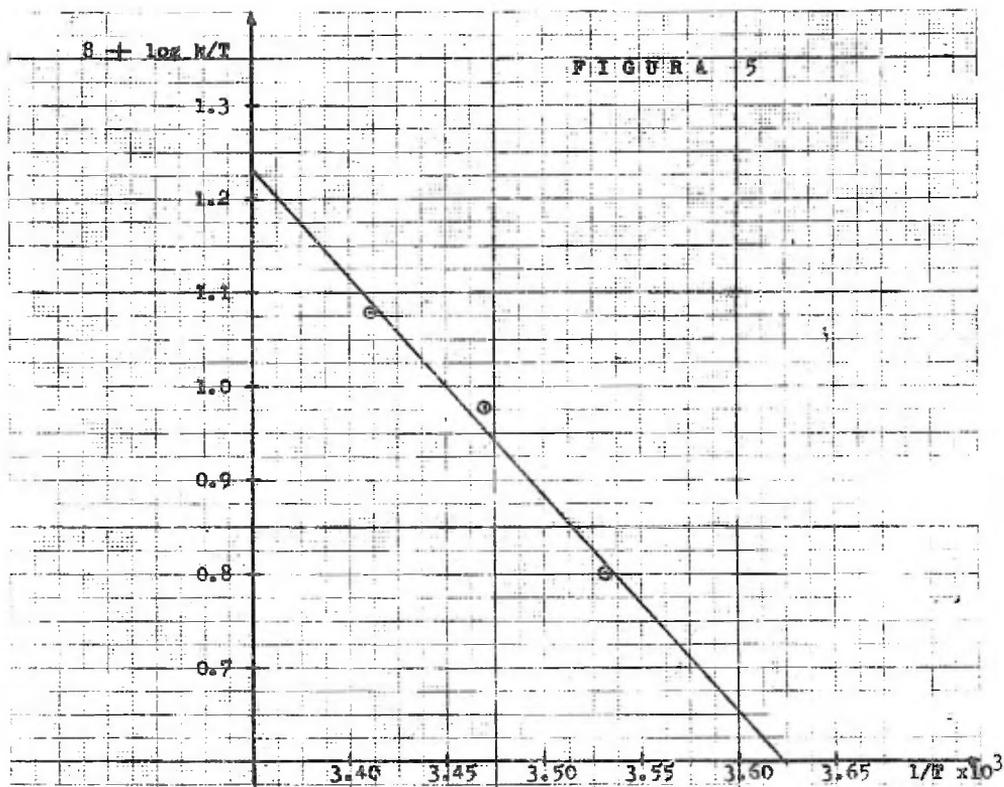
$$\Delta G^{\ddagger} = 10.5731 \text{ kcal/mol} - 283 \text{ K (-42.778 cal/mol } ^\circ\text{K)}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = (10.5731 + 12.1062) \text{ kcal/mol} = 22.6793 \text{ kcal/mol .}$$

15°C (288°K) :

$$\Delta G^{\ddagger} = 10.5731 \text{ kcal/mol} - 288 \text{ K (-42.778 cal/mol } ^\circ\text{K)}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = (10.5731 + 12.3201) \text{ kcal/mol} = 22.8932 \text{ kcal/mol .}$$



coeficiente de correlación : 0.9892672

coeficiente angular : -2.3103052

ordenada al origen : 0.9715962

20°C (293°K) :

$$\Delta G^\ddagger = 10.5731 \text{ kcal/mol} - 293 \text{ K} (-42.778 \text{ cal/mol}^\circ\text{K})$$

$$\Delta G^\ddagger = (10.5731 - 12.5340) \text{ kcal/mol} = 23.1071 \text{ kcal/mol} .$$

Ecuación de Arrhenius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

en donde :

k = constante de velocidad de reacción.

A = factor de frecuencia o factor pre-exponencial.

E_a = energía de activación.

R = constante universal de los gases.

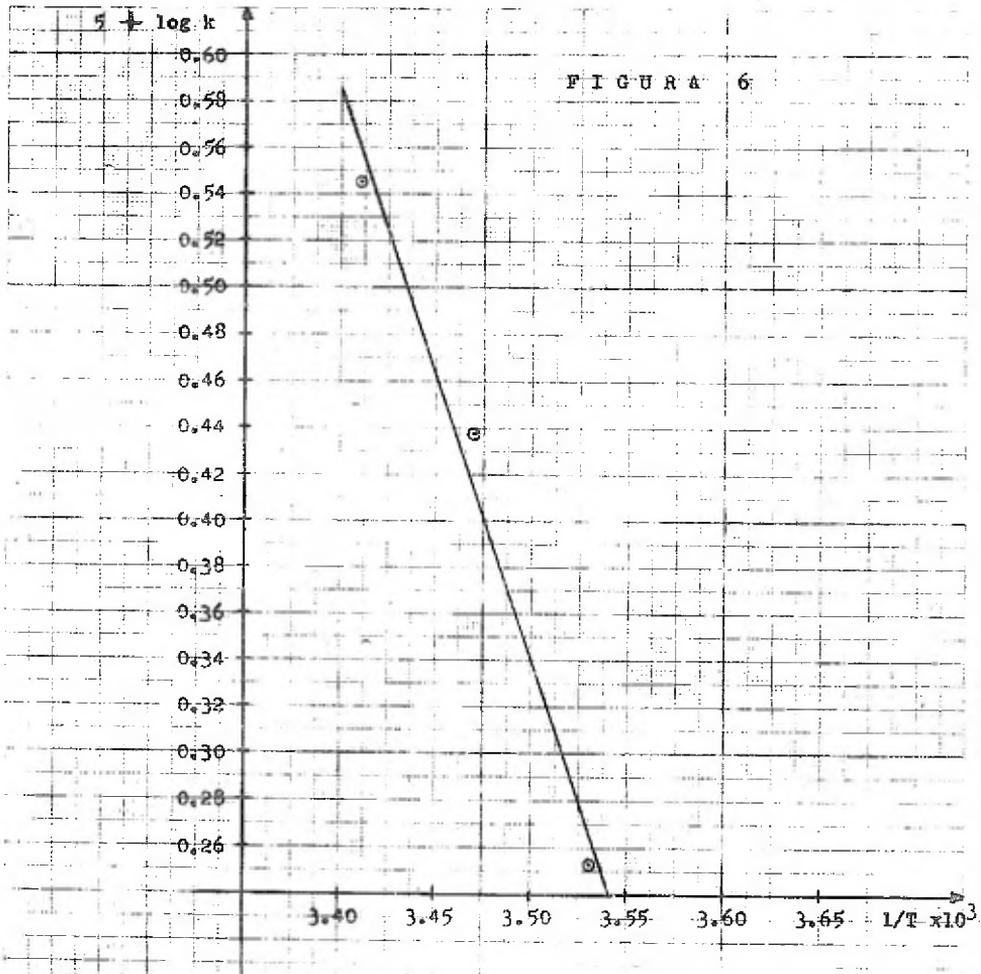
T = temperatura absoluta.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} ; \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

$$y = \log k ; \quad m = -\frac{E_a}{2.303 R} ; \quad b = \log A ; \quad x = \frac{1}{T}$$

Ecuación de la recta obtenida por el método de los mínimos cuadrados (figura 6) :

$$\log k = -2.4369 \frac{1}{T} \times 10^3 + 3.8703$$



coeficiente de correlación : 0.9902693
 coeficiente angular : -2.4368705
 ordenada al origen : 3.8702962

$$m = -2.4369 \times 10^3 ; \quad b = 3.8703$$

Energía de activación :

$$E_a = -2.303 (-2.4369 \times 10^3) (1.9872) = 11.1526 \text{ kcal/mol .}$$

Factor de frecuencia :

$$\log A = 3.8703 ; \quad A = \text{antilog } 3.8703$$

$$\text{por lo tanto : } A = 7.42 \times 10^3 \text{ seg}^{-1} .$$

En lo que concierne a la naturaleza de la reacción, se tiene la evidencia precisa de la formación casi instantánea de los oligómeros de bajo peso molecular. Pues en los cromatogramas se registra la presencia de ellos a unos cuantos minutos de iniciada la reacción; y un análisis de los cromatogramas permite confirmar que la concentración de estos oligómeros siempre va en aumento conforme transcurre la reacción, es decir, no se tiene, como podría sospecharse, al inicio de la reacción una concentración grande de ellos, que podría ir disminuyendo con el tiempo como consecuencia de que reaccionaran entre ellos o con nuevas moléculas de isopreno. La concentración de los oligómeros al final de la reacción, siempre resultó ser mayor a la concentración de los mismos en los primeros minutos de la reacción.

Tomando en consideración todo esto, puede pensarse que en la formación de los oligómeros de bajo peso molecular así como del oligómero de mayor peso molecular, ocurren reacciones conocidas como reacciones en paralelo, cuya gráfica de concentración contra tiempo tiene la forma que aparece en la figura 7a; y que reacciones conocidas como reacciones consecutivas podría

ser que existieran, pero que, al menos por el método analítico que se siguió no fue posible detectar su presencia; una gráfica de concentración contra tiempo representativa de esta clase de reacciones tiene la forma contenida en la figura 7b.

En la figura 8 se tiene el cambio observado en la concentración de los oligómeros de bajo peso molecular con el tiempo de reacción.

Algo que debe mencionarse es el tipo de agitación que se pudo tener para esta reacción a escala de laboratorio como es el de la utilización de un agitador magnético de barra, que por sus dimensiones (2 cm de largo y 0.5 cm de ancho) no fue capaz de proporcionar el grado de turbulencia requerido y lo que es más importante, la forma del agitador que constituye un factor de interés en reacciones como esta en donde se desea impedir que la reacción produzca sustancias de peso molecular elevado.

La manera de evitar esto, es utilizar un agitador mecánico, para conseguir una turbulencia mayor y con esto asegurar que la concentración es uniforme en cualquier parte de la mezcla, de aspas, con lo que es posible poder cortar las cadenas de moléculas grandes y de esta forma buscar hacer más selectiva la reacción hacia oligómeros de bajo peso molecular.

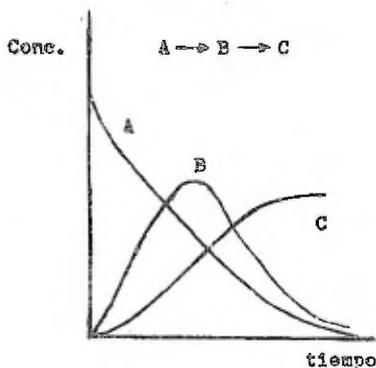


Figura 7a

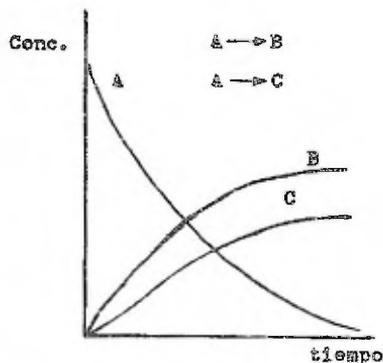
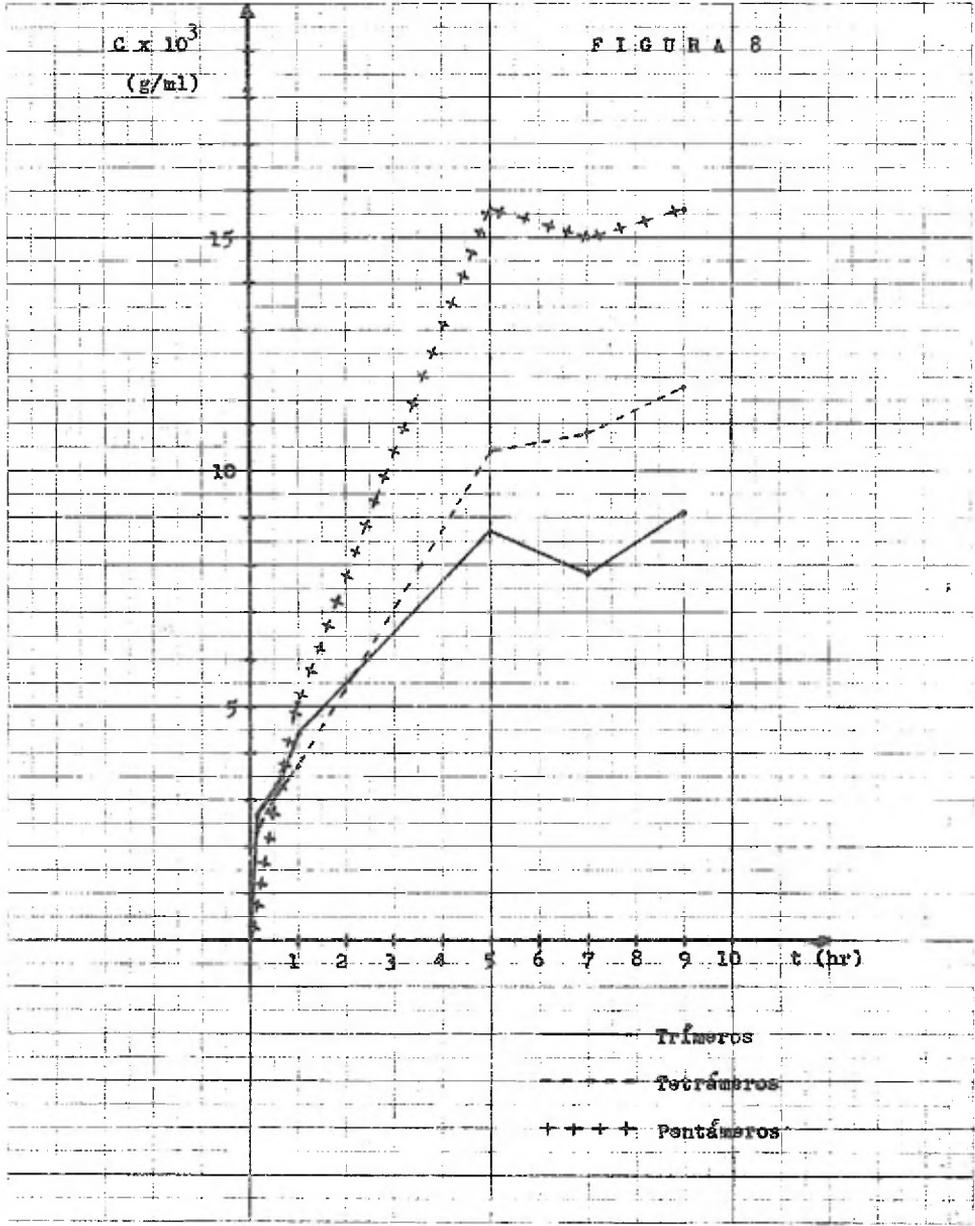


Figura 7b



5.- DISCUSION DE RESULTADOS.

El uso del RTB como catalizador en algunas reacciones de copolimerización es un hecho conocido desde hace tiempo. Sin embargo, en este trabajo se informa por primera vez del uso del RTB específicamente para catalizar la reacción de oligomerización de isopreno. Dada la posibilidad de usar los oligómeros de bajo peso molecular (< 340) en síntesis orgánica, los resultados aquí obtenidos son de interés.

Se analizará los efectos del disolvente y de la temperatura y después se analizará también los resultados preliminares del estudio cinético, que aunque poco riguroso, da una idea clara de la naturaleza del proceso.

Efecto del disolvente (Tabla VIII).

Conservando otros factores constantes, se ve que la influencia de la polaridad del disolvente es decisiva, pues al comparar los resultados en benceno con aquellos obtenidos en heptano, se aprecia una diferencia fundamental ; en el primer disolvente mencionado se presenta una conversión de isopreno menor que en heptano (40 a 50% menos).

Ahora bien, el porcentaje de conversión engloba tanto a un oligómero de peso molecular mayor a 340, como a los oligómeros aquí estudiados. Si entonces se considera al producto de la reacción compuesto fundamentalmente de estas dos fracciones, se puede hacer notar que en benceno se produce oligómeros de menor peso molecular en porcentajes que son ligeramente superiores a los obtenidos en heptano.

De acuerdo con esto, si la reacción en benceno se continuara hasta un tiempo tal que se tuviese el mismo porcentaje de conversión que en heptano a las 25 horas, por ejemplo, se obtendría, para la misma conversión en ambos disolventes, un mayor porcentaje de la fracción de oligómeros de bajo peso molecular, aunque a diferente tiempo.

Efecto de la temperatura (Tabla VIII).

Las temperaturas utilizadas en este estudio (10° , 15° y 20° C) son

relativamente bajas, a modo de poder seguir la reacción sin el problema de una velocidad excesiva e incluso explosiva ; por otro lado, temperaturas aún más bajas provocan problemas en el manejo del baño de temperatura constante.

Al aumentar la temperatura, aumenta la conversión, en el caso del benceno hasta en un 30% por cada 5° y en el caso del heptano, sólo en un 18% para el mismo aumento de temperatura. Esto es, dado el carácter iónico de la reacción, como se confirmará más adelante, es de esperarse que en el disolvente más polar, se noten más los cambios que influyen directamente en la constante dieléctrica del medio.

Estudio cinético.

La aplicación de modelos cinéticos de primero y segundo orden a los resultados anteriormente presentados, permiten asignar, un orden uno, respecto al isopreno, a la reacción de oligomerización en presencia de ETE. Asimismo, la aplicación de los modelos de Arrhenius, por un lado y de Eyring, por el otro, permitieron calcular los parámetros termodinámicos de activación.

Las magnitudes de ΔH^\ddagger (10.5 kcal/mol), E_a (11.1 kcal/mol), ΔG^\ddagger (22.6 kcal/mol) a 10°C, (22.8 kcal/mol) a 15°C, (23.1 kcal/mol) a 20°C y ΔS^\ddagger (-42.7 u.e.) concuerdan con los valores establecidos en sistemas similares y permiten inferir lo siguiente :

a).- La reacción sigue un mecanismo de tipo iónico, dada la energía de activación baja en comparación con las reacciones que proceden por medio de radicales libres.

b).- El complejo activado es una especie muy polar y por lo tanto, muy solvatada, de ahí el valor negativo y grande de la entropía de activación, que por otro lado, se espera para un sistema en el que disminuye notablemente el número de partículas.

Además, el valor bajo del factor de frecuencia, calculado de la ecuación de Arrhenius, está en concordancia con la magnitud de ΔS^\ddagger y apoya aún más la sugerencia del complejo activado polar y solvatado (14).

6.- CONCLUSIONES.

1.- Se utilizó por primera vez el RTB como catalizador en la oligomerización del isopreno.

2.- Se obtuvo un producto de oligomerización del isopreno, compuesto básicamente por dos fracciones, la más abundante constituida por un oligómero de peso molecular mayor de 340 y con agrupaciones derivadas de oligomerización en posiciones 1,2 ; 3,4 y trans-1,4. La segunda fracción constituida por trímeros, tetrameros y pentámeros del isopreno, según se deduce de los datos espectroscópicos de I.R., R.M.N. y E.M. y separados por C.F.V.

3.- Se determinó la constante de velocidad de la reacción a 10°, 15° y 20°C y con los datos obtenidos se confirmó el orden uno con respecto al isopreno, calculándose los parámetros termodinámicos de activación, que permiten sugerir un mecanismo iónico y un complejo activado polar y solvatado.

4.- Se sugiere continuar la investigación del sistema, sobre todo respecto a la influencia de disolventes polares y al efecto de algunos complejos metálicos.

5.- Sería de gran interés, poder hacer la reacción, contando con un grado de turbulencia proporcionado por un agitador mecánico de aspas y comprobar si efectivamente con este tipo de agitación se obtiene un porcentaje mayor de oligómeros de bajo peso molecular, que es en última instancia, el principal objetivo tenido en el desarrollo de este trabajo experimental.

7.- B I B L I O G R A F I A.

- 1.- G. Heidemann, Encyclopedia of Polymer Science Technology, 2 , 485, (1968).
- 2.- J.B. Conant and C.O. Tongberg, Journal of American Chemical Society, 52 , 1659, (1930).
- 3.- E. Vaughan, Journal of American Chemical Society, 55 , 4109, (1933).
- 4.- W. Saltman, W. Gibbs, Journal of American Chemical Society, 80 , 5615, (1958).
- 5.- A. Misono, Y. Uchida, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 39 , 2425, (1966).
- 6.- G. Wilke, Journal of Polymer Science, 38 , 45, (1959).
- 7.- A. Misono, Y. Uchida, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42 , 2303, (1969).
- 8.- H.R. Swift, J.F. Bozik, Journal of Catalysis, 17 , 331, (1970).
- 9.- Ching-Yong Wu and Harold R. Swift, Journal of Catalysis, 24 , 510, (1972).
- 10.- S. Nakano, K. Iwasaki, Journal of Polymer Science, 1 , 3277, (1963).
- 11.- Dieter O. Hummel, Infrared Spectra of Polymers, Interscience Publishers (1966).
- 12.- H. Muller, Badische Anilin and Soda Fabrik, Ger. 1,080,547, April 28, (1960).

13.- S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Mc.Graw Hill Book Co. New York (1941).

14.- K. J. Laidler, Cinética de Reacciones (Reacciones en Solución), Alhambra, S.A., México (1966).