

que al reaccionar entre sí, originan un complejo de color pardo que actúa de catalizador de polimerización de estructuras con enlaces dobles.

En nuestro estudio ha constituido colaboración fundamental la de la Dra. García Bañón, con su experiencia en procesos de polimerización de alcenos, en trabajos realizados en el Departamento de Plásticos del Patronato Juan de la Cierva.

En el presente trabajo usamos el sistema catalítico Ziegler-Natta, indicado, para el estudio de la polimerización del a) Fracción terpénica de la esencia de limón y b) β -pineno, limoneno, β -felandreno y octeno-1.

a) Respecto de la primera es bien conocida la importancia que han adquirido en los últimos años las pinturas y barnices plásticos. Para nosotros, aparte del interés científico que tiene el estudio de la polimerización de la fracción terpénica de la esencia de limón con estos catalizadores, presentaba un interés técnico, debido a su importancia industrial.

Si bien no estudiamos la poliesencia de limón desde un punto de vista de aplicación industrial, como pintura o barniz, sí realizamos un estudio previo que creemos aporta datos suficientes para abordar en una segunda fase el aspecto técnico e industrial de este proceso.

En el presente trabajo realizamos el estudio de la influencia de los diferentes factores, tales como: relación entre los componentes catalíticos, variación de la concentración del catalizador, influencia de la temperatura, etc., relacionándolas con diversas características del polímero, tales como peso molecular medio, rendimiento del proceso, intervalos de reblandecimiento, estructura, etc.

b) La segunda parte del trabajo, o sea el estudio de la polimerización de los componentes terpénicos más importantes de la esencia de limón; β -pineno, limoneno, β -felandreno y octeno-1 (que también forma parte de ella), con los catalizadores Ziegler-Natta, no tiene más que un interés científico, pues lo que únicamente buscamos es la estructura de los polímeros respectivos y compararla con la descrita en la bibliografía sobre polímeros obtenidos con intervención de catalizadores catiónicos, radiaciones, etc., e incluso en el caso del β -pineno por un catalizador aniónico similar al usado por nosotros.

Para obtener estos datos, hemos empleado los métodos clásicos de determinación de enlaces dobles, tales como: Indices de iodo y bromo, hidrogenación catalítica. etc. Todos ellos con resultado poco convincente, como consecuencia de impedimentos estéricos, los únicos métodos empleados con éxito para la identificación de las estructuras de nuestros polímeros, han sido la espectroscopía de infrarrojo y la ozonización, con la identificación y valoración de los productos de escisión de los ozónidos.

A continuación se indican los pasos seguidos en el presente trabajo.

ANTECEDENTES

La esencia de limón se emplea con frecuencia, como monómero en copolimerizaciones para la obtención de resinas con destino a barnices, pinturas adhesivas, tintas y cauchos.

Se copolimeriza con vinilciclohexeno (1, 2, 3) y con ciclohexeno (4, 5) dando lugar a compuestos resinosos solubles, que se emplean en recubrimientos para estos fines. Con resinas fenólicas (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14) que sirven como elastómeros; antioxidantes con estireno (15), empleados como aceites secantes con tiofeno (16) y acronitrilo (17), etc. También se obtienen copolímeros con los mismos terpenos (18, 19, 20, 21, 22, 23) con catalizadores del tipo catiónico.

La polimerización de terpenos se realiza incluso con arcilla activa (24, 25, 26, 27), si bien en general se obtienen pesos moleculares bajos. Robert y Day (28) polimerizan α - y β -pineno con catalizadores del tipo de Friedel y Crafts, logrando polímeros de pesos moleculares hasta 650 y 1500, respectivamente. Certkova y colaboradores (29) (30), han polimerizado esencia de trementina, sus componentes aislados y canfeno, utilizando como catalizadores $F_2 H_2$; $F_3 B$ y $Cl_3 Al$. El peso molecular de los polímeros sólidos, no pasa en ningún caso de 540 y los autores creen que estos catalizadores no son capaces de polimerizar a estos terpenos más allá de la formación de tetrámeros.

Bates y Williams (31) polimerizan α - y β -pineno y limoneno por radiaciones, obteniéndose pesos moleculares también del orden de 500; ellos explican estos bajos pesos moleculares, por un mecanismo de transferencia de cadena.

Achón y colaboradores (32, 33) obtienen compuestos parecidos a los anteriores al polimerizar la esencia de trementina con un catalizador constituido por bromuro de dietilaluminio y tetracloruro de titanio. También polimerizan el α y β pinenos y el limoneno aisladamente obteniendo unos pesos moleculares medios del orden de 2.000-2.500. La determinación de las estructuras de dichos polímeros, solamente queda esbozada en este trabajo. Finalmente Marvel (34), polimeriza β -pineno con triisobutilaluminio y tetracloruro de titanio, proponiendo una estructura similar a la nuestra a base de los espectros infrarrojo y ultravioleta del polímero obtenido.

También hemos polimerizado octeno-1, pues aunque no es un terpeno, se encuentra como componente minoritario, de la esencia de limón.

En la bibliografía hemos encontrado polímeros de octeno-1, obtenidos con $Cl_3 Al$ (35) (36) SiO_2 , $Al_2 O_3$, CrO_2 , ThO_2 , (37), radiaciones (38) y

con triisobutilaluminio y tetracloruro de titanio (39), como catalizadores. Nosotros hemos usado el mismo sistema catalítico que para los terpenos, trietilaluminio y tetracloruro de titanio.

ESTUDIO DEL CATALIZADOR

Las reacciones de polimerización son en último extremo, un caso particular de reacción entre sustancias orgánicas, con intervención o no de sustancias inorgánicas, en su mecanismo quedan dentro de una de las dos posibilidades, radical e iónica. En este segundo caso puede ser aniónica o catiónica, según que el monómero se incorpore a la molécula iniciadora o a la cadena en crecimiento como catión o anión respectivamente, o como molécula polarizada injertándose por el polo de densidad electrónica menor o mayor que la normal. Es decir se considera que la polimerización según mecanismo aniónico el monómero entra como reactivo electrofilo, mientras que en el catiónico lo hace como nucleofilo, naturalmente el catalizador o la cadena en crecimiento se comporta inversamente.

<u>Polimerización</u>	<u>Iniciador</u>	<u>Monómero</u>	
Aniónica	Nucleofilo	Electrofilo	$\begin{matrix} (+) & (-) \\ \text{CH}_2 & - & \text{CN} \end{matrix}$
Catiónica	Electrofilo	Nucleofilo	$\begin{matrix} (-) & (+) \\ \text{CH}_2 & - & \text{CH} \end{matrix}$

Estado de transición



Ahora bien, los catalizadores Ziegler-Natta, quedan dentro de un grupo en el que independientemente del mecanismo que provocan (en algunos todavía materia de discusión), presenta como característica la de consistir en mezcla de dos o más especies orgánicas que previamente a la iniciación de la reacción polimerizante reaccionan entre sí, originando nuevas especies, las que realmente son vectores de los procesos de iniciación y propagación.

Estos catalizadores complejos son clasificados por Ravve (40) en tres grupos:

1) Los catalizadores llamados ordinariamente de Ziegler-Natta, productos de la reacción de un hidruro metálico o un agente reductor (metal alquilo o haluro de metal alquilo), con un haluro de metal reducible de uno de los grupos IV, V ó VI del Sistema Periódico.

Pueden ser solubles en el medio de la reacción (fase homogénea) o insolubles, de superficie (o en fase heterogénea).

2) Catalizadores coordinados insolubles. Son mezclas de un óxido de metal de transición, con un soporte sólido (negro de carbón, sílice, alúmina o mezcla de sílice-alúmina).

3) Catalizadores Alfin, desarrollados por Marton y colaboradores, sobre dienos, son mezclas de amil-sodio, isopropóxido de sodio y cloruro de sodio, resultantes de la reacción entre cloruro de amilo sodio e isopropanol.

Los catalizadores Ziegler-Natta a su vez pueden dosificarse en:

A) *Ziegler propiamente dichos*.—Los cuales son productos de la reacción de haluro metálico en su máximo grado de oxidación con reductores tales como trialcohol-aluminio ($Al R_3$) o haluros de trialcohol-aluminio ($Al R_a X_b$) siendo $a + b = 3$, que dan origen a varios grados de oxidación del metal alquilo; presentan una actividad que disminuye con el tiempo de su preparación.

B) *Catalizadores Natta*.—Preparados a partir del haluro metálico en un grado de oxidación inferior al máximo, por lo que el reductor da origen a menor n.º de grados de oxidación del metal-alquilo, con los trialcohol o haluros de trialcohol-aluminio; éstos mejoran su actividad con el tiempo transcurrido desde su preparación con un máximo al cabo de dos horas.

A pesar de lo expuesto en B), el catalizador Ziegler tiene de por sí un mayor espectro de actividad, por lo que nosotros utilizamos realmente el catalizador últimamente mencionado.

El estudio del proceso a que tales catalizadores dan lugar se ha desarrollado durante estos últimos años en gran parte de trabajos, pero creemos que no se ha llegado a una conclusión indiscutible. Dos aspectos pueden considerarse en el estudio teórico de estos catalizadores, así como del proceso a que dan lugar.

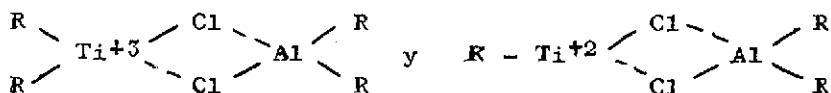
Son, la naturaleza del catalizador preparado, por una parte y el mecanismo de iniciación y propagación de la reacción de polimeración, por otra.

Respecto del primer aspecto se considera que existe una reacción previa entre Cl_4Ti y el alcohol-aluminio en el que éste reduce el Ti^{+4} a Ti^{+3} y Ti^{+2} poniéndose en libertad radical alcoholilo a lo largo del conjunto de las posibles reacciones

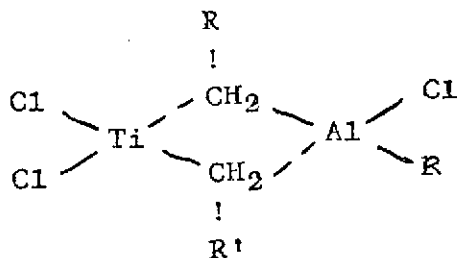
- 1) $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_3\text{R} + \text{AlR}_2\text{Cl}$
- 2) $\text{TiCl}_4 + \text{ClAlR}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2\text{AlR} + \text{TiCl}_3 + \text{R}$
- 3) $\text{TiCl}_4 + 2\text{AlR}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_2\text{R}_2 + 2\text{AlR}_2\text{Cl}$
- 4) $\text{TiCl}_2\text{R}_2 \longrightarrow \text{TiCl}_2\text{R} + \text{R}$
- 5) $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3 \longrightarrow \text{TiCl}_2\text{R} + \text{AlR}_2\text{Cl}$
- 6) $\text{TiCl}_2\text{R} \longrightarrow \text{TiCl}_2 + \text{R}$
- 7) $\text{TiCl}_2\text{R} + \text{AlR}_3 \longrightarrow \text{TiClR}_2 + \text{AlClR}_2$
- 8) $\text{TiCl}_2 + \text{AlR}_3 \longrightarrow \text{TiClR} + \text{AlClR}_2$

de ellas la 2.^a, 4.^a y 6.^a, constituyen reacciones redox, mientras que las restantes son simples de intercambio.

La formación del complejo coloreado al mezclar ambos reactivos y una vez producidas las etapas de reducción, constituyen motivos de discusión, mientras que inicialmente se ha considerado la formación de un complejo de estructuras.



suponiendo que corresponde la máxima actividad a esta 2.^a estructura. Posteriormente Natta considera un tipo de complejo en el que en lugar de estar coordinadas los átomos de cloro a ambos metales lo son a radicales alcohilo proporcionados por el Cl_2TiR (o ClTiR_2), en el caso de Ti^{+3} ó el ClTiR en el caso de Ti^{+2} y una de las especies AlR_3 , ClAlR_2 ó Cl_2AlR , por ejemplo



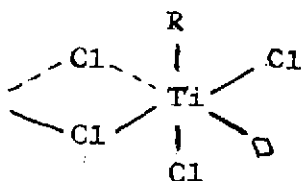
(siendo $\text{R}' - \text{CH}_2$ equivalente a R_1 , por ejemplo $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ a partir del $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

Uelzmann (41) propone la formación de un par-ión del tipo

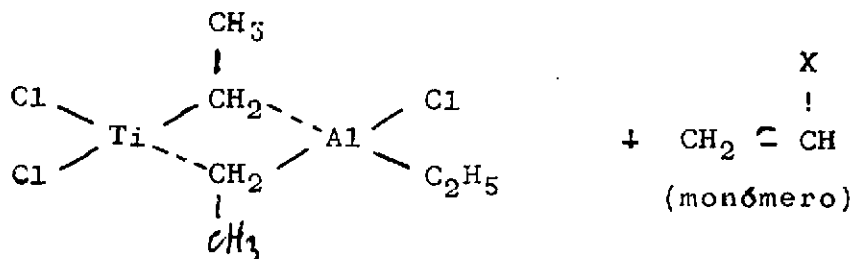


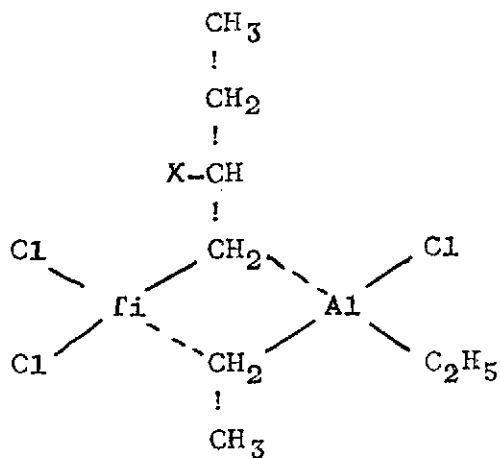
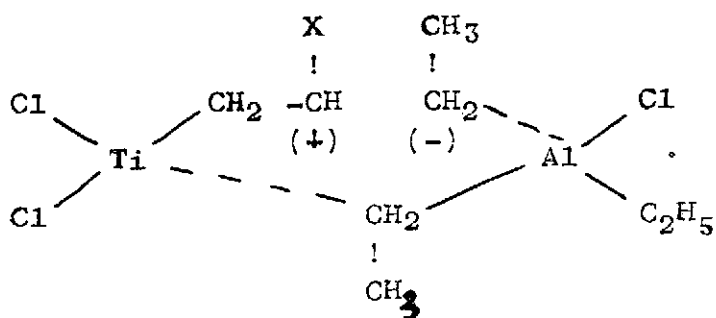
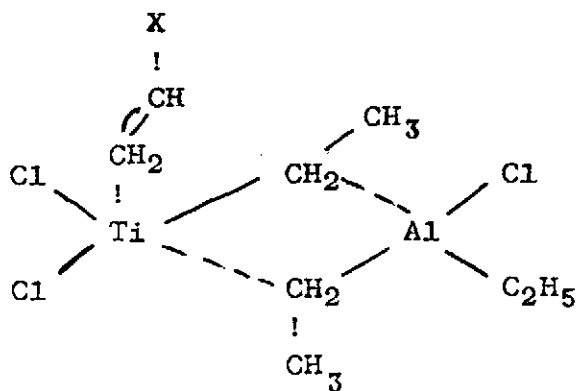
que se diferencia del anterior en que no existen valencias coordinadas entre la parte de la molécula centrada en el átomo de titanio y la que tiene por átomo central la del aluminio.

Cassee (42) que, como veremos después, considera secundario el papel del compuesto de aluminio, cree que sobre la red cristalina del haluro de titanio, es decir, en sistema heterogéno los átomos asequibles sobre la superficie de los microcristales una vez reducida a sus grados + 2 ó + 3 y sustituidos algunos de los cloros que completan la red, por radicales alcohilos cedidos por el R_3Al , quedan en disposición de recibir moléculas de monómero por los puntos que como consecuencia de la posición del átomo de titanio están sin coordinar comportándose como puntos vacantes del complejo

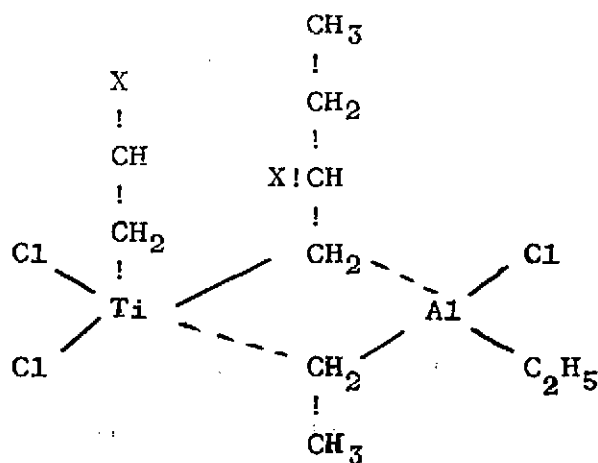
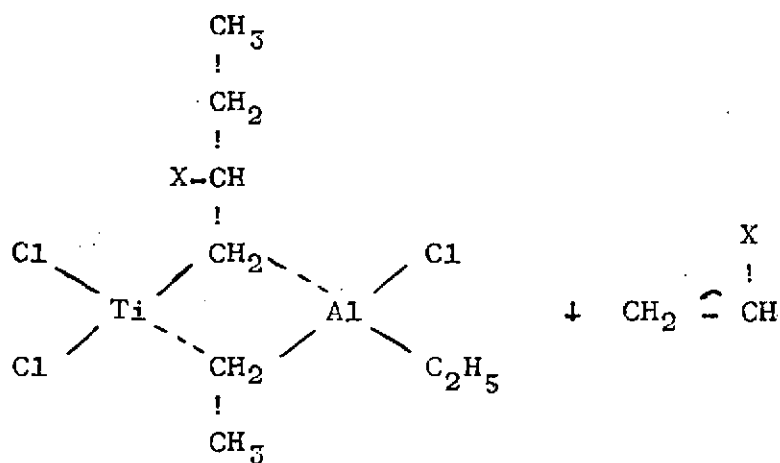


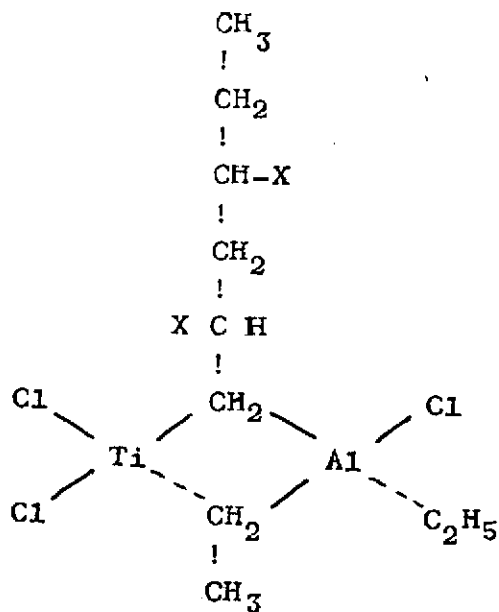
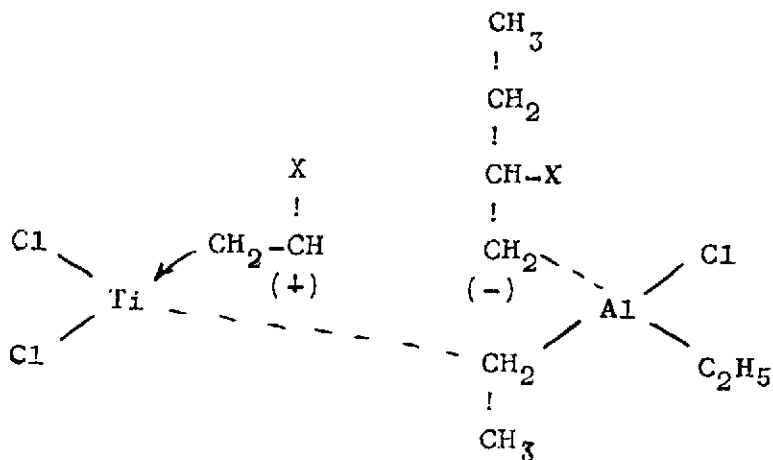
Con relación al mecanismo de polimerización en sus dos etapas de iniciación y propagación, desde las primeras teorías de Natta ya abandonadas (por lo que no las citamos), hasta las más actuales, como las de Cassee, se considera un proceso anímico en el que un carbanión producido por uno u otro camino se fija sobre el monómero polarizado en un enlace π . La teoría originaria de Natta (43) (44), de que sólo actuaría el alquil aluminio dimerizado fue pronto abandonada y sustituida por el mismo investigador introduciendo el complejo con titanio y aluminio, antes indicado y considerando como fuerza provocadora de la reacción la coordinación de la pareja de electrones que constituyen el enlace π del monómero, con los orbitales híbridos d del titanio, esquemáticamente se tendrá



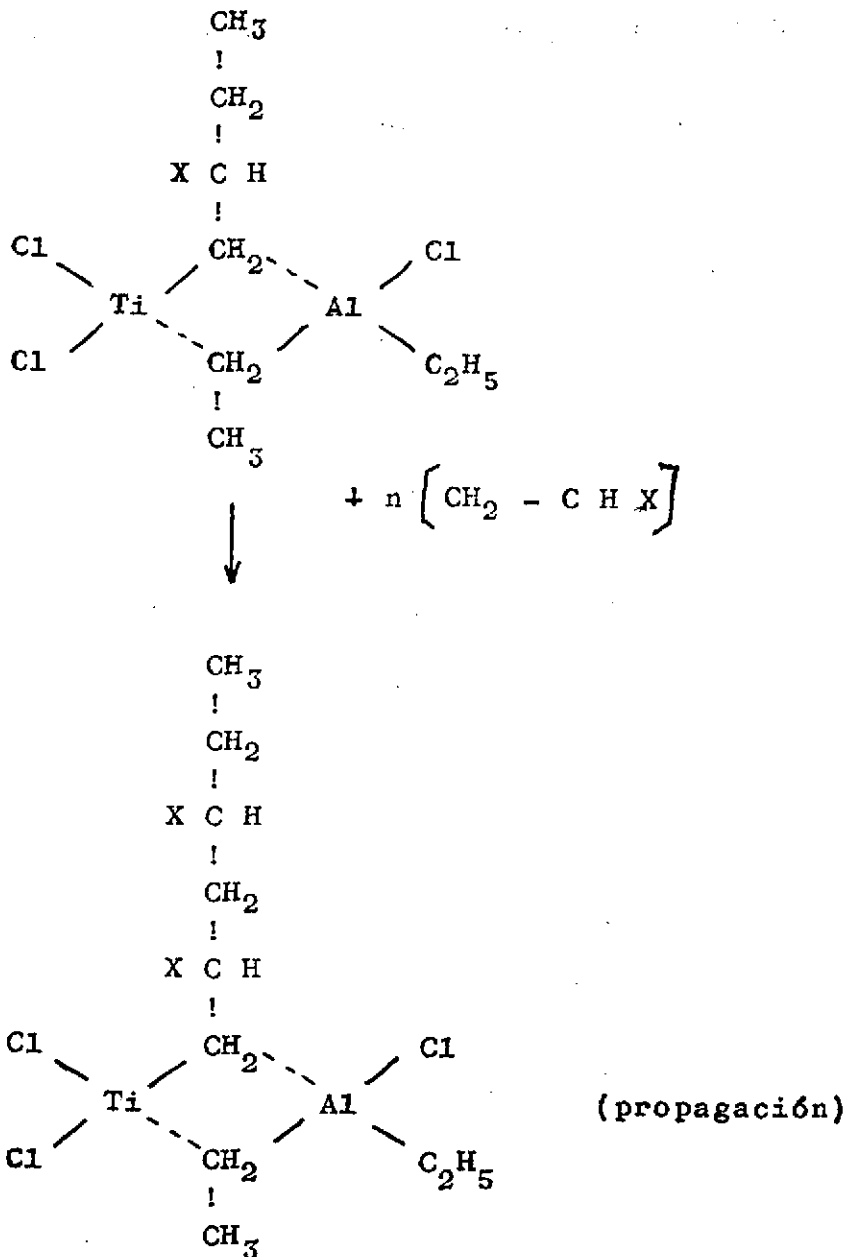


para una segunda adición se tendría asimismo



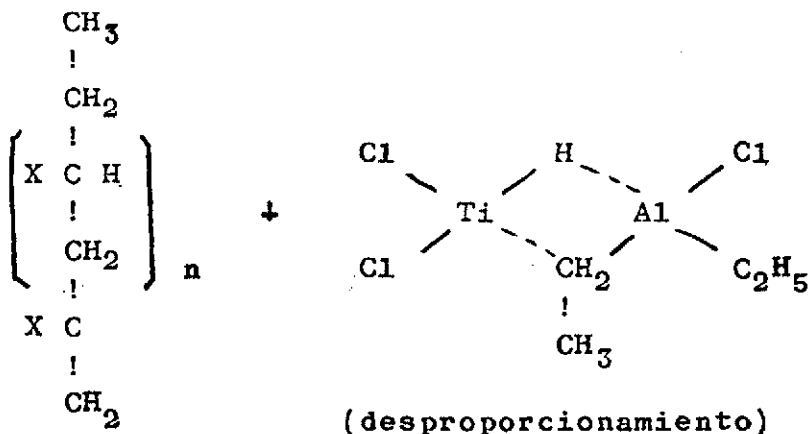
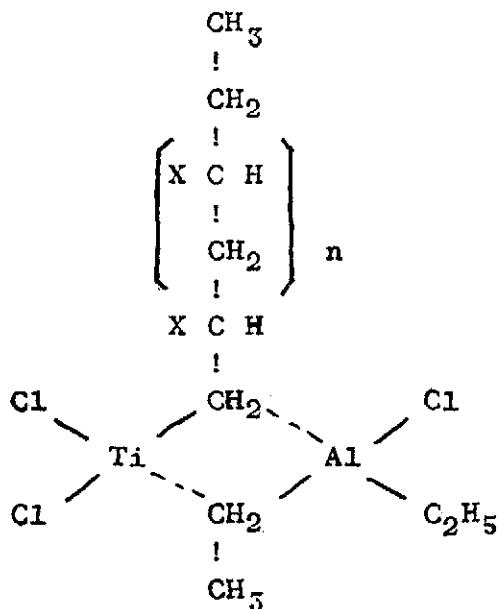


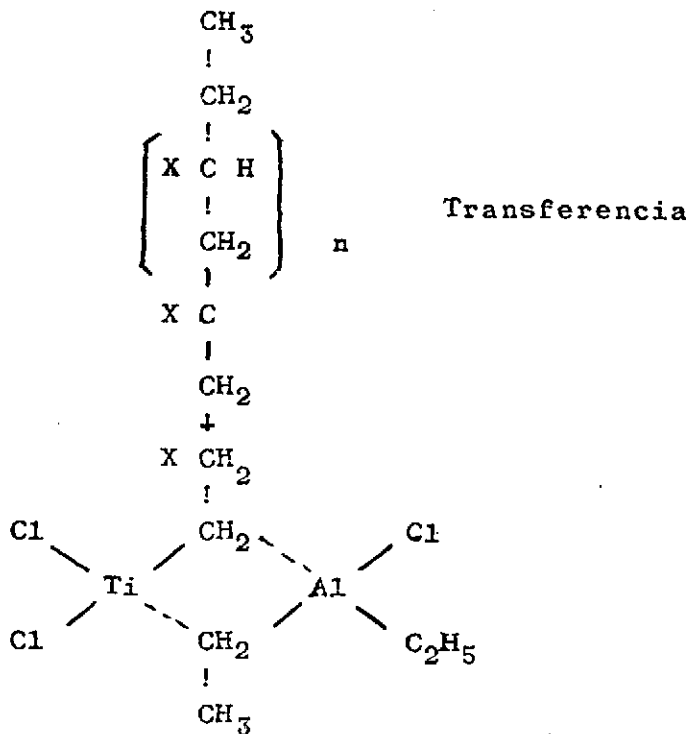
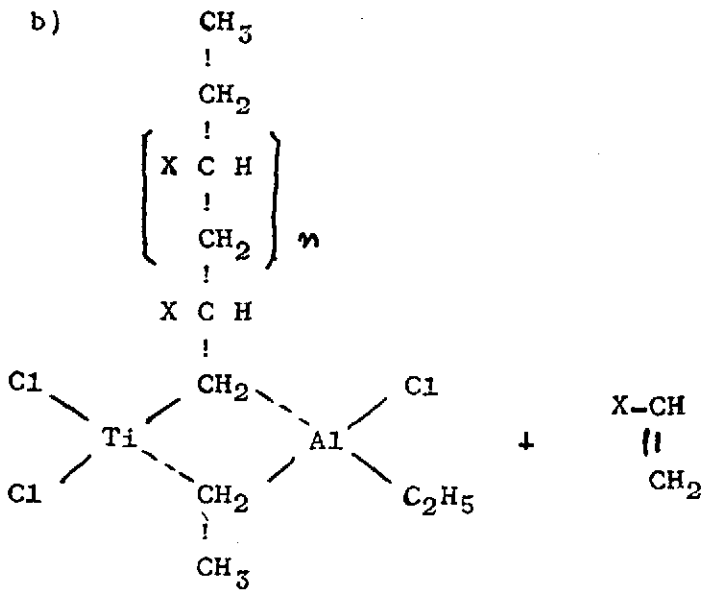
y para n adiciones se tendrá



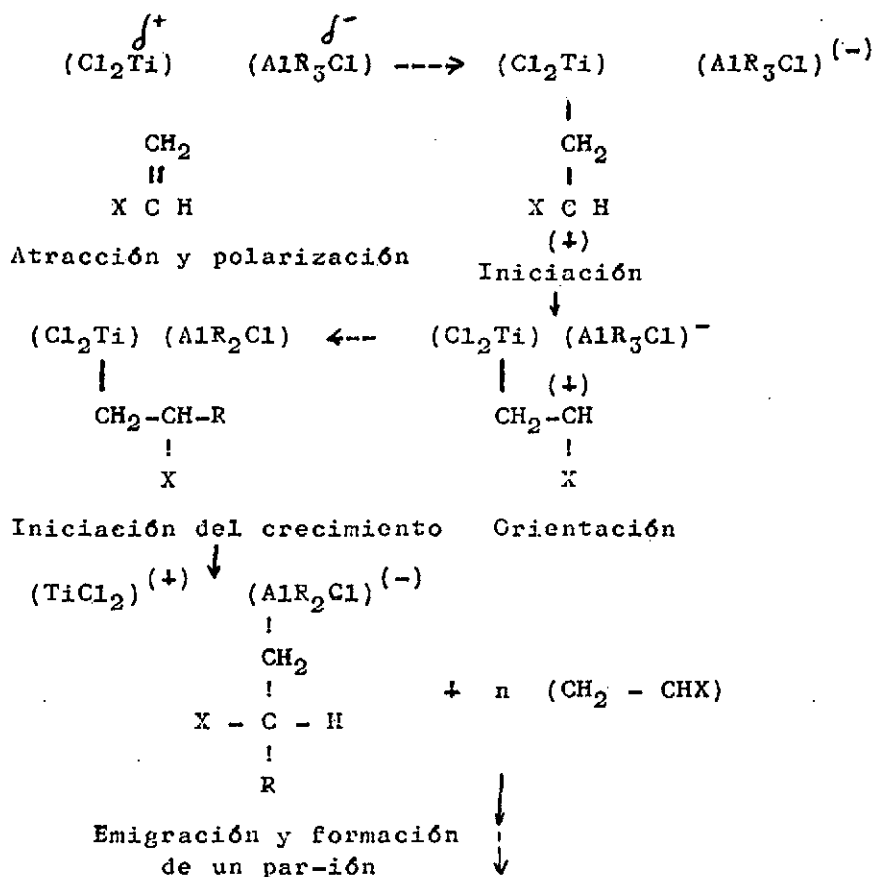
terminado el proceso por uno de los caminos:

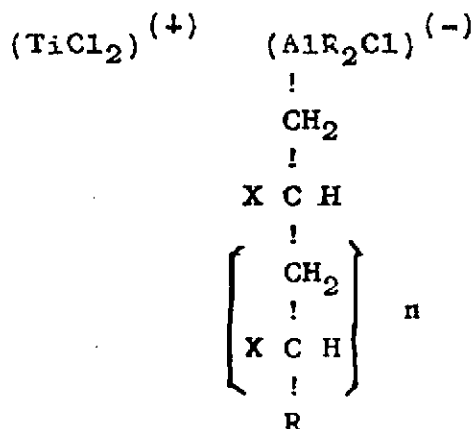
a)



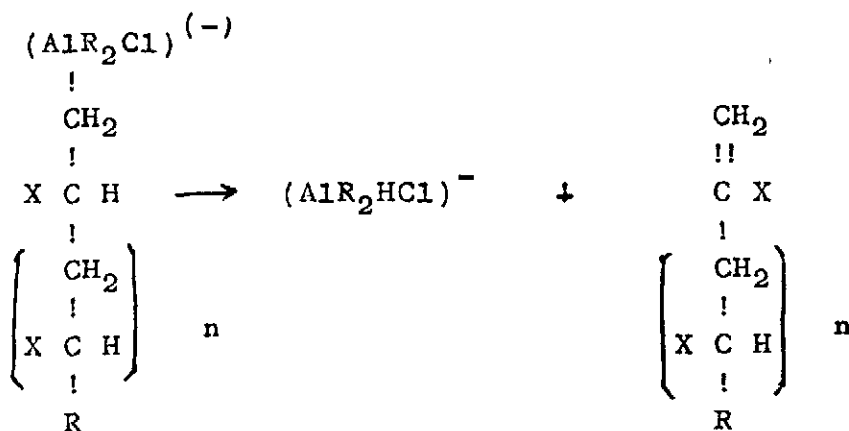


En el caso de la estructura par-ión propuesta por Uelzmann, este investigador considera que la parte catiónica de dicho par-ión, es decir, la que posee el átomo de titanio, actúa provocando la polarización del compuesto etilénico sobre la pareja de electrones que constituye el enlace π actuando entonces sobre el polo + del enlace doble, el ión negativo portador de aluminio que cede uno de sus radicales al carbono etilénico, emigrando el nuevo radical sobre el aluminio e iniciándose así la cadena de polimerización por un mecanismo que en último extremo es también aniónico





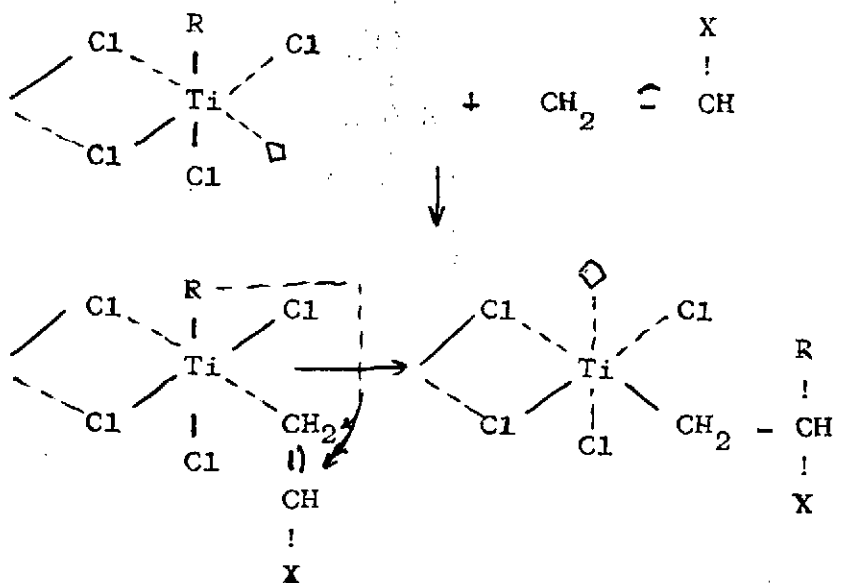
Terminando la cadena de polimerización por ruptura del enlace aluminio-radical polimerizado a través de la cesión de un átomo de hidrógeno de éste



Patat y Sinn (45) proponen un mecanismo parecido al de Natta en la existencia del complejo con Ti y Al y al de Uelzmann (41) en que el monómero se coordina inicialmente sobre el titanio para después fijar el carbono del radical alcoholo inicial o de polímeros en crecimiento en su carbono β .

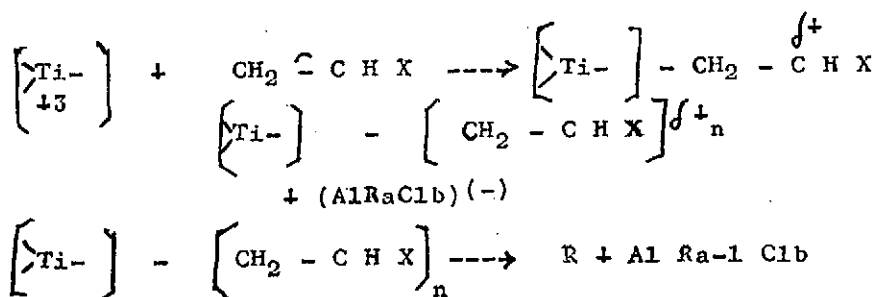
Cassee (42) en desacuerdo con los anteriores y utilizando la estructura ya indicada para el cristal de haluro de titanio supone que el monómero etilénico ocupa el punto de coordinación vacante sobre un átomo de titanio, produciendo entonces la emigración del radical que cedió el alcohol-

aluminio o del radical en crecimiento, originándose así una nueva vacante en la esfera de coordinación del titanio



Así el papel del alcohol-aluminio queda relegado al de un simple activante inicial del catalizador propiamente dicho, al cederse alguno de sus radicales. Estudios posteriores de Bawn y Ledwith (46) así como de Boor (47) no introducen cambios sustanciales en los mecanismos expuestos anteriormente.

Por último debemos mencionar la hipótesis de Overberber y Jarovitzky (48) que postula un mecanismo catiónico con intervención de puntos con densidad positiva sobre la red cristalina del haluro de titanio, produciéndose el crecimiento sobre el extremo δ^+ de la cadena en propagación e interrumpiéndose cuando el anión $(\text{AlRaCl}_b)^{-}$ cede un carbanión R a dicho extremo δ^+



La polimerización cesa cuando los "sitios o puntos" activos del catalizador son destruidos por reacción con impurezas o por transformación en centros inactivos, la polimerización también puede detenerse cuando el catalizador queda bloqueado mecánicamente, por la precipitación de polímero insoluble. Este no era nuestro caso, pues todas las polimerizaciones las hicimos con disolventes solubles para los monómeros, que trabajamos y polímeros conseguidos.

En ausencia de impurezas la actividad del catalizador, suele mantenerse durante largo tiempo y la concentración de centros activos es mucho mayor que en las polimerizaciones por vida radical (49).

ESTUDIO DEL MONOMERO

Hemos utilizado una esencia de limón procedente de una destilería de Murcia. Como el ensayo de compuestos oxigenados (con iodo), es positivo, se eliminaron por tres extracciones sucesivas con alcohol del 70 % y un lavado final con agua, dejando secar el producto sobre sulfato sódico anhidro durante 24 horas, llegamos así a un producto que solamente daba ligerísima coloración rosa con iodo por lo que lo consideramos prácticamente exento de compuestos oxigenados.

Esta esencia se ha sometido a destilación en columna de anillos Fenske, observamos que el 92 % destila entre 170 y 180° C. una pequeña fracción (el 1'5%) entre 80 y 170° C, quedando un residuo céreo del 6'5 %.

Para comprobar los componentes presentes realizamos cromatografías en fase gas de:

- a) Esencia seca y privada de oxigenados y
- b) Fracción principal de la destilación (entre 170 y 180° C).

En el cromatograma correspondiente al conjunto de la esencia (a) caracterizamos por comparación con las especies puras de terpenos α -pineno, β -pineno, β -felandreno y canfeno en un gran exceso de limoneno. Además se observa otro pico que parece corresponder a un sexquiterpeno, que de momento, no hemos conseguido identificar.

En el cromatograma de la fracción principal de la destilación (b) quedan muy reducidos los picos de los pinenos habiendo desaparecido los de β -felandreno y canfeno. Ello nos indica que el producto sometido a polimerización, contiene en pequeña proporción otros terpenos junto al principal limoneno. Este será el material del que se podría disponer en polimerización técnica y por ello no hemos procedido a nuevas purificacio-

nes, que no tendrían sentido en este trabajo, cuando además hemos estudiado las polimerizaciones de cada uno de los terpenos citados.

TERPENOS

Hemos estudiado α -pineno, β -felandreno, canfeno y limoneno, como componentes normales de la esencia de limón. De estos terpenos, los tres primeros proceden de la Casa Fluka y los otros dos de la B.D.H.

Aunque, ni en la esencia, ni en la fracción principal de la destilación, aparece el pico del octeno-1, (estará en la anterior a 170°), como se encuentra en la esencia de limón, también lo hemos sometido a la polimerización, aunque realmente ni desde el punto de vista técnico, ni científicamente tenga gran interés.

Cada uno de los hidrocarburos citados fue rectificado separando la fracción correspondiente a su temperatura de ebullición y comprobando su pureza por cromatografía gaseosa.

Como se ve en el cromatograma (c), el limonero es de pureza elevada, sólo contiene ligerísimos indicios de α y β -pinenos y canfeno, mientras que β -felandreno y β -pineno aún contienen proporción apreciable de α -pineno (cromatogramas *d* y *e*). Como al someter a la acción del catalizador el α -pineno no se observa polimerización, decidimos no purificar más intensamente β -felandreno y β -pineno por considerar que la presencia del α -pineno no influirá en sus polímeros respectivos.

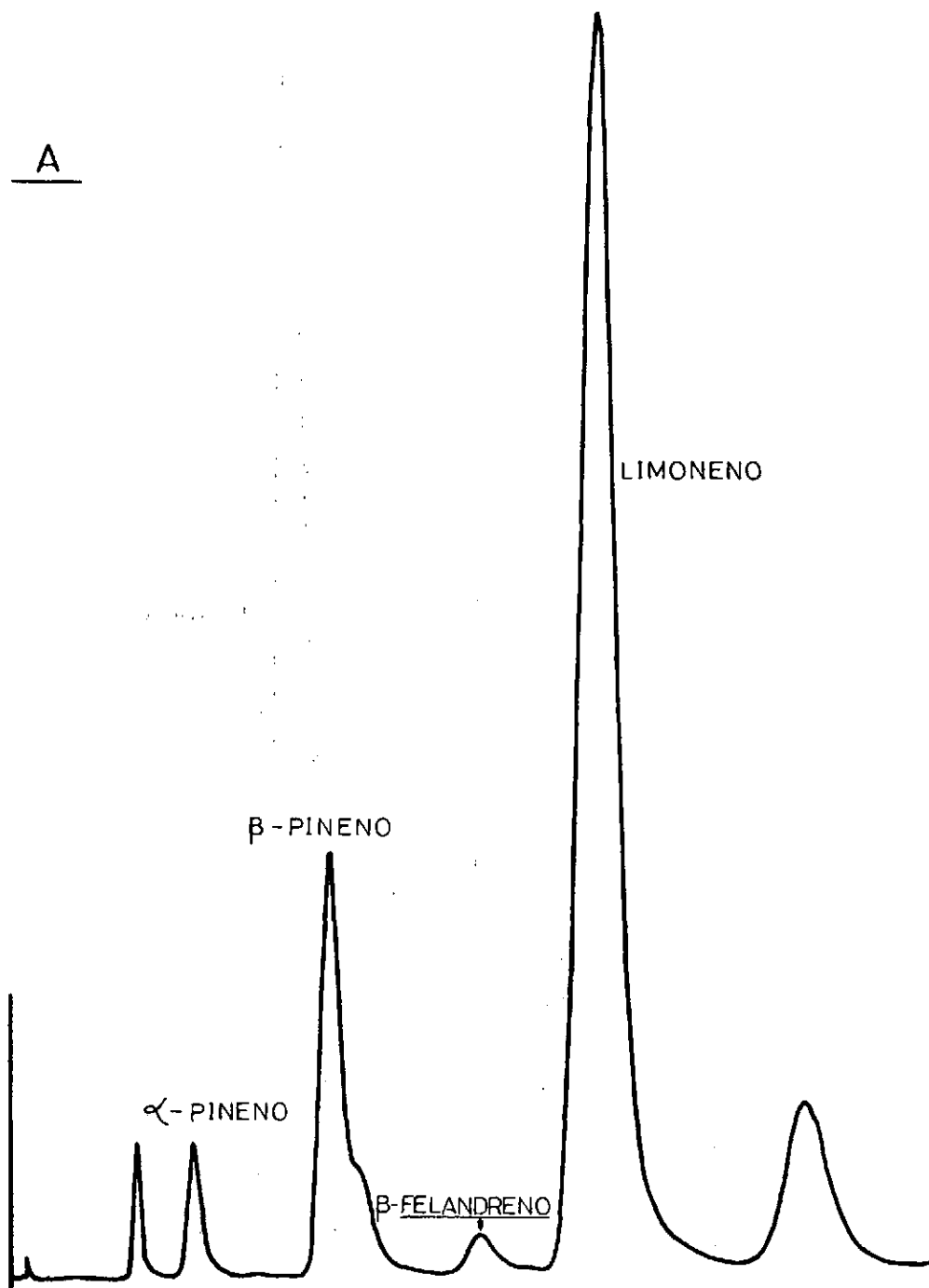
Preparación del catalizador

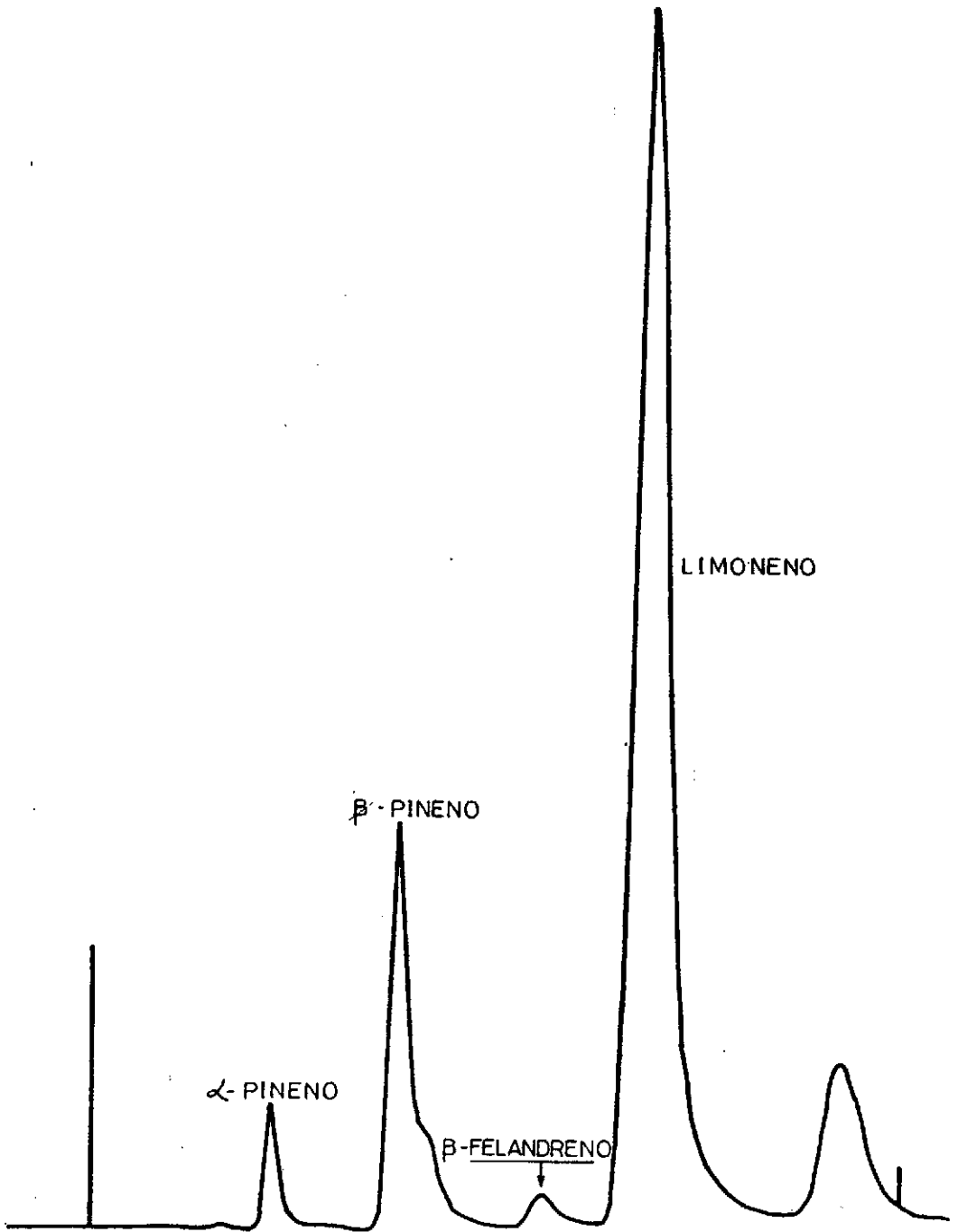
Intentamos sintetizar el trietilaluminio compuesto básico, en nuestro sistema catalítico, existen para ello dos caminos; el clásico (50) (51), a través de dietilmercurio por reacción con aluminio y el método debido a Ziegler (52) de reacción directa entre aluminio y etileno. Este último exige el empleo de un equipo de alta presión, del cual carecíamos. Otro camino de laboratorio, pero más complicado se realiza también a través del dietilmercurio, es la reacción entre aluminio y yoduro de etilo (53) en el cual se forma una combinación, que por la acción del cincdietilo pasa a trietilaluminio.

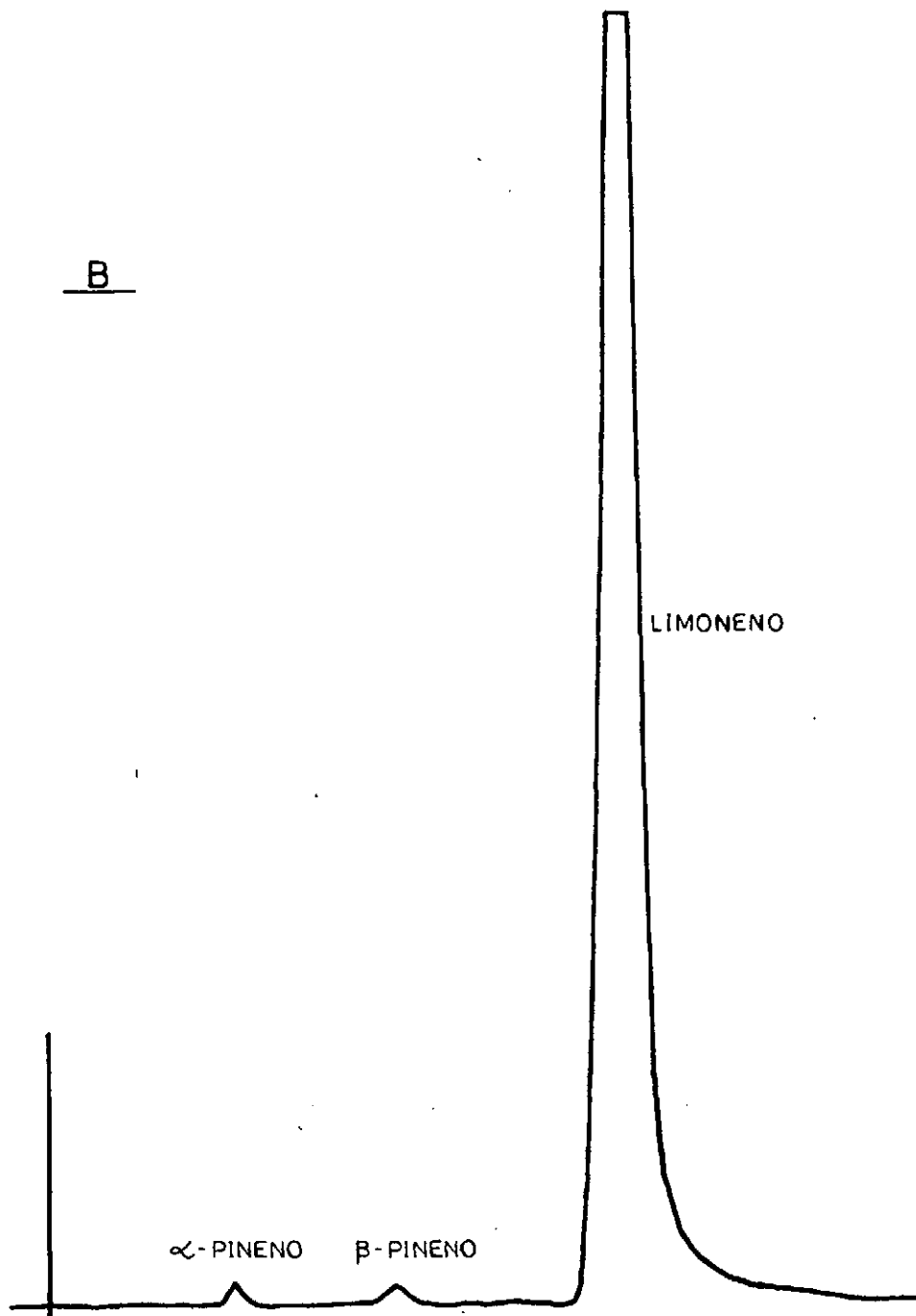
Nosotros utilizamos el clásico.

Preparación del bromuro de etilmagnesio

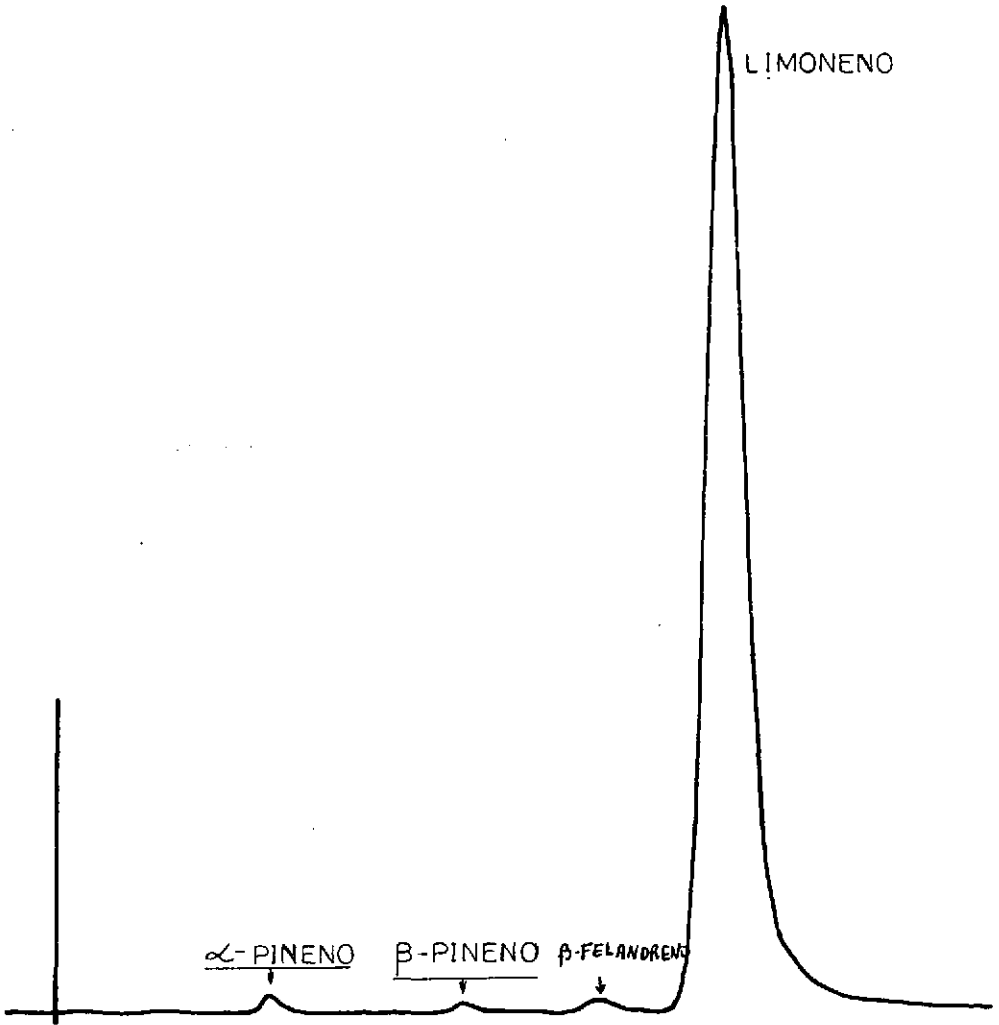




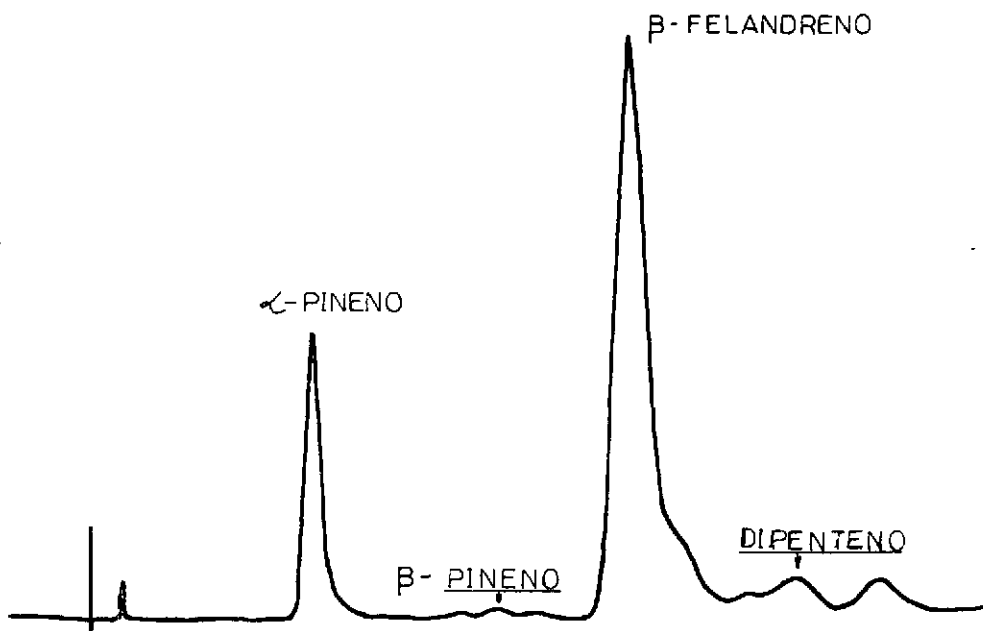


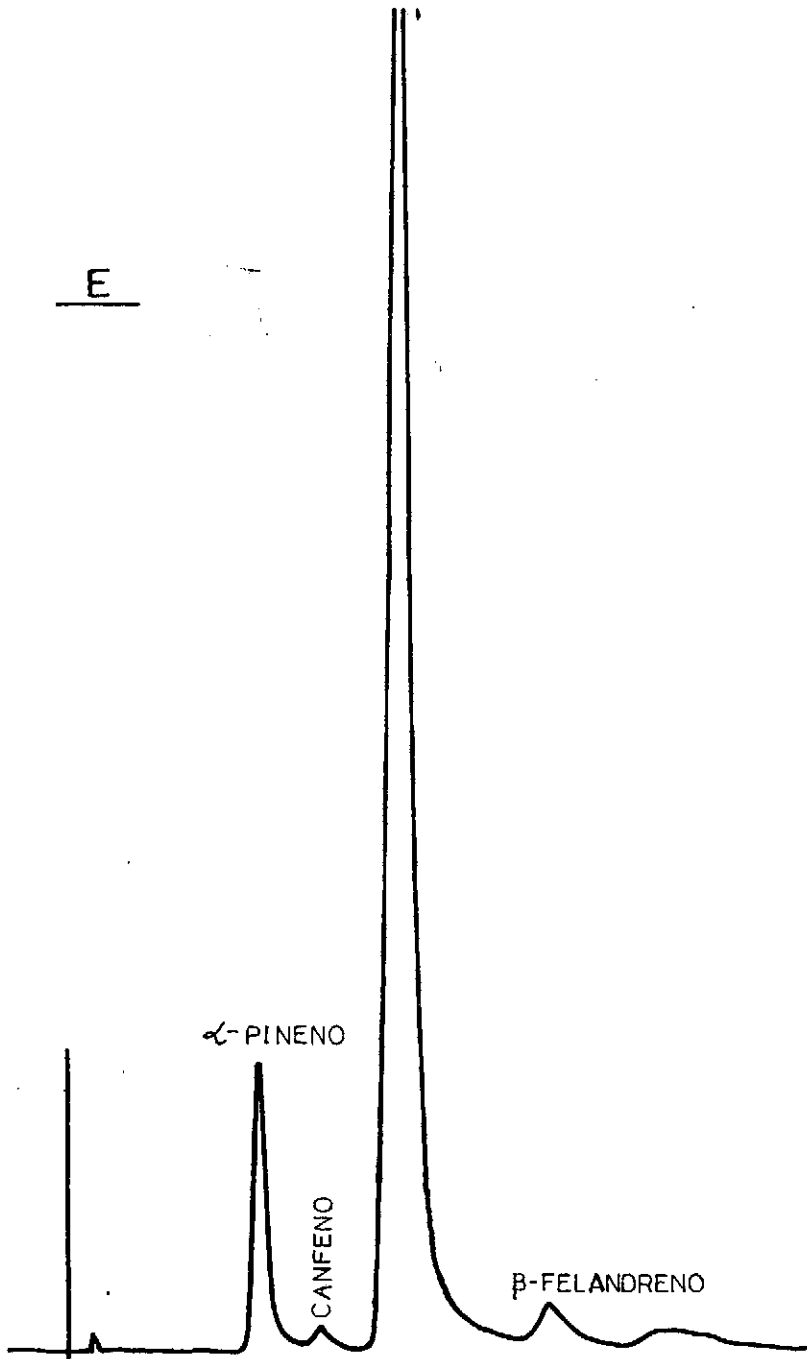


C



D

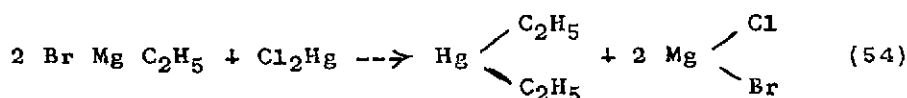




En un matraz de 1.000 ml y tres bocas provisto de agitador, refrigerante y embudo de bromo, se pusieron 12,1 g (0,5 moles) de cintas de magnesio, raspada previamente para liberarla de la capa de óxido, 57 ml de bromuro de etilo seco, 250 ml de éter anhidro y una escama de iodo, como catalizador.

Una vez cesada la reacción a la temperatura ambiente, se calentó durante dos horas y 15 minutos, hasta que se disolvió la mayor parte del magnesio, filtrándose después para separar el resto de magnesio que quedaba sin reaccionar.

Preparación del dietil-mercurio

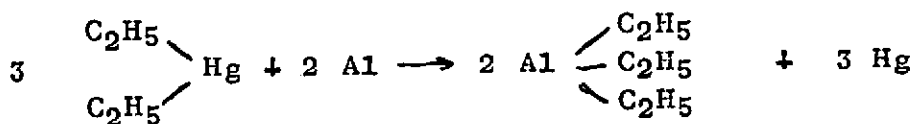


La solución etérea de bromuro de etilmagnesio anteriormente obtenida, se pone en un matraz de una boca, con un extractor Kumagawa conteniendo 36 g (0,13 moles) de Cl_2Hg seco en vacío sobre P_2O_5 y 100 ml de éter anhidro.

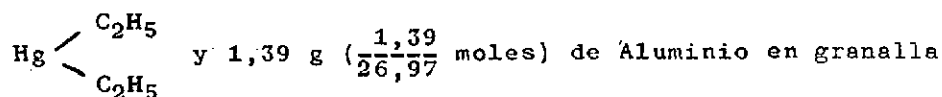
Se calentó en baño maría durante 24 horas, tiempo que tardó en disolverse todo el Cl_2Hg . Para destruir el bromuro de etil-magnesio sobrante, se hidrolizó con 250 ml de agua, separándose dos capas. La capa acuosa fue extraída dos veces con éter. La disolución etérea se destiló a presión reducida. P.E. 55-60° C / 40 mm.

Se obtuvieron 20 g. Rendimiento 58 % y 31 % calculado respecto al magnesio.

Preparación del trietilaluminio



En un tubo con atmósfera de CO_2 se ponen 20 g (0,077 moles) de



lavado previamente con NaOH concentrado, después con alcohol y

éter, se cierra el tubo a la lámpara y se calienta en estufa a 110° C, durante 45 horas. El contenido del tubo se destiló a presión reducida en atmósfera de CO₂ (P.E. 64° C/14 mm). Obtuvimos aproximadamente 0,5 g de trietil-aluminio, pequeño rendimiento, que se repitió en otras dos experiencias. En otras estalló el tubo durante la reacción.

Para disponer de suficiente catalizador utilizamos producto Fluka. Del mismo origen fue el Cl₂Ti.

TECNICA DE LOS ENSAYOS DE POLIMERIZACION

En los ensayos de polimerización de esencia de limón y sus componentes aislados, se empleó siempre la misma técnica de trabajo, la cual describiremos a continuación utilizando el aparato esquematizado en la figura 1.

Se empleó un matraz de fondo plano de 100 ml de una boca y con tubuladora lateral para termómetro sobre agitador magnético con entrada y salida de nitrógeno seco. La salida de nitrógeno iba conectada a una válvula de mercurio, para tener una ligera sobrepresión, dentro del aparato. El reactor va sumergido en un baño termostático a la temperatura del ensayo.

Se ha procedido de la forma siguiente:

Los diferentes ingredientes, se vierten en el matraz de reacción por este orden: disolvente, tetracloruro de titanio, trietilaluminio y después que se ha alcanzado la temperatura deseada se adiciona el monómero.

Para interrumpir la polimerización se añaden unas gotas de alcohol que destruyen el catalizador, se filtra la disolución, se precipita en 10 veces su volumen de etanol, se lava el precipitado con alcohol y agua y se seca a 45° C y vacío durante 8 horas.

Los disolventes que usamos fueron benceno y xileno, refluados con sodio, destilados en columna de anillos Fenske y guardados con hilo de sodio.

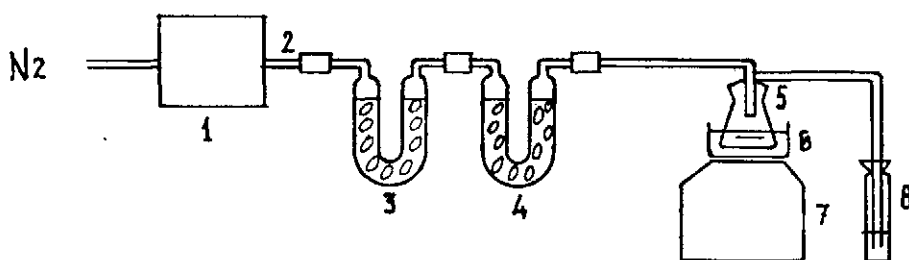


Fig. 1. - Aparato empleado para realizar las polimerizaciones

- 1.—Horno de combustión.
- 2.—Tubo de cuarzo con virutas de cobre.
- 3.—Tubo con Cl_2Ca .
- 4.—Tubo con P_2O_5 .
- 5.—Matraz de reacción.
- 6.—Baño de calefacción o refrigeración.
- 7.—Agitador magnético.
- 8.—Probeta con mercurio.
- 9.—Tubuladura lateral para termómetro.

ESTUDIO DE LOS MONOMEROS

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACION

VARIACION DE LA TEMPERATURA

En toda polimerización, ya sea por vía radical o iónica, la temperatura juega un papel muy importante, pero especialmente en las de iniciación iónica, pues experimenta menos reacciones laterales si se realiza a temperaturas extremadamente bajas -100°C (55), esto se debe al hecho de que la energía de activación para la propagación es siempre muy baja, y además porque las reacciones laterales, tales como el reticulamiento o la terminación por un disolvente, tienen energías de activación más altas, con lo que se pueden minimizar estas últimas, con bajas temperaturas. De hecho casi siempre ocurre, que cuando más baja es la temperatura de reacción, más alto resulta el peso molecular. Sin embargo en el rendimiento, sucede lo contrario, la conversión de monómero a polímero se hace en mayor proporción a medida que aumenta la temperatura.

Así, al polimerizar la esencia de limón.

Realizamos una serie de experiencias reseñadas en la Tabla I y en el gráfico de la figura 2, para ver la influencia de la temperatura de polimerización sobre el peso molecular y el rendimiento.

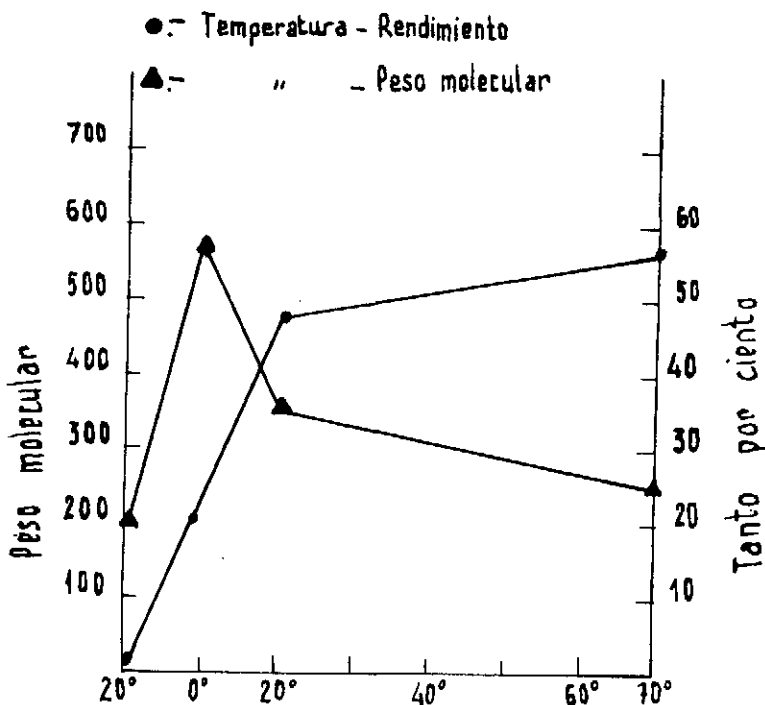
T A B L A I

Datos sobre la polimerización de esencia de limón a diferentes temperaturas de polimerización. Razón molar Al/Ti: 2,43 (moles de Cl_4Ti : $9 \cdot 10^{-3}$).
Volumen de disolvente (benceno) 40 ml.

Experiencia	Temperatura en $^\circ\text{C}$	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Temp. de blandecimiento $^\circ\text{C}$
A ^o - 1	0 ^o	1	5	20	4-5	570	81°-120°
A - 5	-20 ^o	1	0,5	2	2	200	
A ^o - 4	20 ^o	1	12	48	2-3	347	
A ^o - 3	70 ^o	1	14	58	2	240	

Observamos que a medida que disminuye la temperatura el peso molecular aumenta y el rendimiento decrece. A partir de 0°C ya no se cumple esta relación, ya que a -20°C , el peso molecular baja considerablemente. Esto también les ocurre a otros autores, en trabajos similares a los nuestros (33).

Se puede observar que el rendimiento aumenta con la temperatura y el peso molecular más alto se obtiene a 0°C .



VARIACION DE LA RELACION TRIETILALUMINIO/ Cl_4Ti

Al variar la relación de trietilaluminio/ Cl_4Ti , permaneciendo los otros factores, el rendimiento, aumenta hasta llegar a un máximo, a partir del cual va disminuyendo hasta un punto en que se hace prácticamente constante.

Con el peso molecular ocurre algo parecido, va aumentando hasta llegar a un máximo, a partir del cual empieza a disminuir.

En la tabla II y el gráfico de la figura 3, se pone de manifiesto el efecto de la relación trietilaluminio/ Cl_4Ti sobre el rendimiento y peso molecular del polímero a 0°C . Como puede observarse el peso molecular más alto se obtiene con la relación molar 4,86 (6:1) y el rendimiento máximo a la rela-

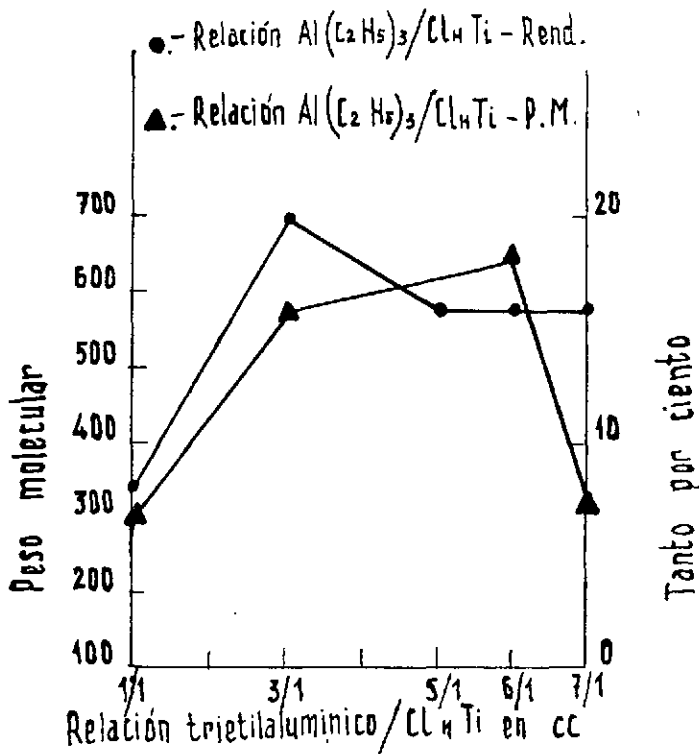
ción molar 2,43 (3:1). Estos datos están de acuerdo con los obtenidos para el etileno.

T A B L A I I

Datos sobre la polimerización de esencia de limón a diferentes relaciones molares de Al/Ti. Volumen de disolvente (benceno). 40 c.c. Temperatura de polimerización 0° C. Moles de Cl_4Ti : $9 \cdot 10^{-3}$

Experiencia	Relación molar Al/Ti	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Temp. de reblandecimiento °C
A' - 11	0,81	1	2	8	2-3	304	
A' - 1	2,43	1	5	20	4-5	570	85°-120°
A - 12	4,05	1	4	16	4-5	600	85°-130°
A' - 12	4,86	1	4	16	4-5	650	85°-130°
A - 13	5,67	1	4	16	2-3	370	

RELACION TRIETILALUMINIO/ Cl_4Ti en cc



VARIACION DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR

Normalmente el incremento en la proporción de catalizador origina un aumento de la velocidad de iniciación en las polimerizaciones, tanto por vía iónica, como radical, lo cual lleva consigo un aumento en la conversión y fenómeno de transferencia y una disminución del peso molecular.

Así vemos que en los ensayos realizados en la polimerización de esencia de limón a medida que aumenta la proporción de catalizador, permaneciendo constantes los otros factores, disminuye el peso molecular y aumenta el rendimiento.

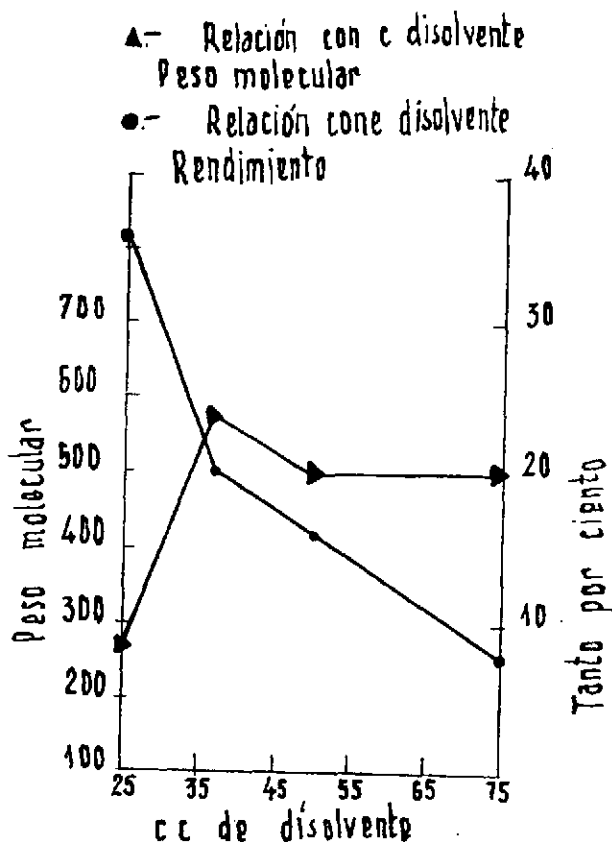
Hemos realizado una serie de experiencias reseñadas en la tabla 3 y en gráfico de la figura 4, para ver la influencia de la concentración de catalizador, sobre la conversión de monómero a polímero y la variación del peso molecular. Como puede verse todo está de acuerdo con lo dicho anteriormente, sobre este punto.

T A B L A I I I

Datos sobre la polimerización de la esencia de limón en función de la concentración de catalizador. Razón molar Al/Ti : 2,43. (moles de Cl_4Ti : 9.10^{-3}).
Temperatura de polimerización 0° C

Experiencia	Volumen de benceo en cc.	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Temperatura de reblandecimiento °C
A - 8	25	1	9	36	2	265	85°
A ² - 1	36	1	5	20	4-5	570	85°-120°
A ² - 7	50	1	4	16	3-4	502	70°-120°
A - 1	75	1	2	8	3-4	517	85°-125°

VARIACION DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR



VARIACION DEL TIEMPO

Se observa, como es natural, que al aumentar el tiempo de polimerización aumenta el rendimiento pero sin embargo, disminuye el peso molecular medio, de los polímeros formados; esto es debido a que durante la primera hora se forman las moléculas de mayor peso molecular, y a medida que el tiempo pasa se van creando nuevos núcleos de condensación que dan lugar a cadenas más cortas. Finalmente se obtiene un conglomerado de peso molecular medio cada vez más bajo.

En la tabla 4 y en el gráfico de la figura 5 se nos muestra la influencia del tiempo de polimerización sobre el rendimiento y peso molecular de los polímeros. Como puede verse, en las experiencias A-10 y A-14 el rendi-

miento aumenta, pero el peso molecular disminuye, debido a que con el tiempo, se incrementa la formación de compuestos de peso molecular más bajo, pues se crean nuevos núcleos de condensación, que dan lugar a cadenas más cortas.

TABLA IV

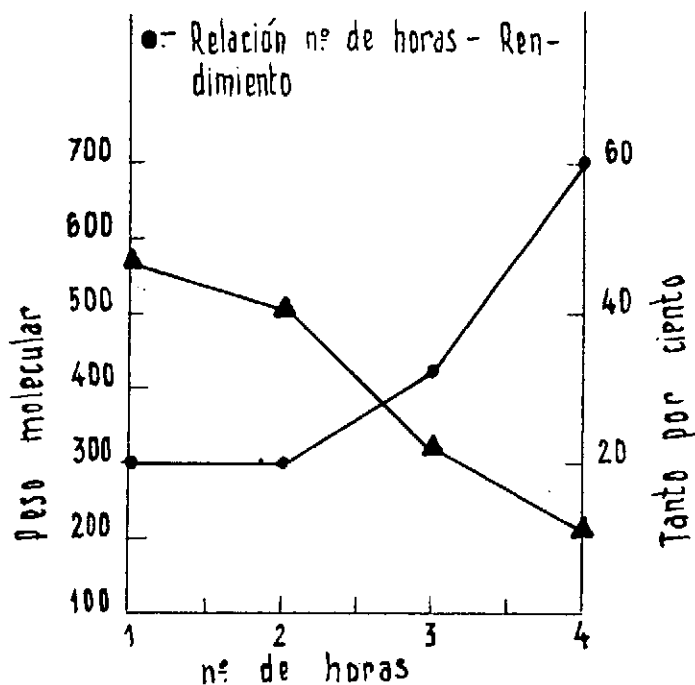
Datos sobre la polimerización de la esencia de limón, en función del tiempo de polimerización. Razón molar Al/Ti: 2,43 (moles de $Cl_4Ti: 9.10^{-3}$). Temperatura de polimerización 0° C. Volumen de disolvente (benceno) 40 cc.

Experiencia	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Temperatura de reblandecimiento °C
A ² - 1	1	5	20	4-5	570	85°-120°
A ² - 6	2	5	20	3-4	517	70°-115°
A - 10	3	8	32	2-4	322	
A - 14	4	15	60	2-3	226	

VARIACION DEL TIEMPO

▲ - Relación nº de horas - Peso molecular

● - Relación nº de horas - Rendimiento



INTENTO DE POLIMERIZACION DE ESENCIA DE LIMON. CON TRIETILALUMINIO

Intentamos polimerizar esencia de limón por vía catiónica con sólo trietilaluminio, ya que es un compuesto fuertemente aceptor de electrones, a -20°C , a 0°C y a 70°C . Los resultados fueron siempre negativos lo cual demuestra que con este catalizador catiónico este tipo de monómeros no polimeriza.

POLIMERIZACION DE LAS ESPECIES PURAS

Polimerizamos las especies puras, aisladamente, y en las condiciones óptimas. Los polímeros que obtuvimos fueron de β -pineno, β -felandreno, limoneno y octeno-1. Resultados negativos obtuvimos con el α -pineno y el canfeno.

Polimerización de β -pineno

Los datos de la polimerización de β -pineno están reseñados en la Tabla V. Como puede observarse el rendimiento y el peso molecular son más altos que los obtenidos con la esencia de limón.

Polimerización de β -felandreno

Los datos de la polimerización de β -felandreno están resumidos en la Tabla VI. Se observa un rendimiento y un peso molecular, similar al obtenido con la esencia de limón.

Polimerización de octeno-1

Los datos de la polimerización del octeno-1 se dan en la Tabla VII.

El polímero tenía aspecto gomoso, y daba un peso molecular alto, así como un rendimiento aceptable.

Polimerización de limoneno

Los datos obtenidos en la polimerización de limoneno están reseñados en la Tabla VIII. Como se ve las características del polímero son similares a las de la poliesencia de limón.

También hicimos polimerizaciones de d-limoneno y l-limoneno, obteniendo polímeros de iguales características e incluso con idéntico espectro de infrarrojo.

Intento de polimerización de α -pineno

Nos ratificamos en que el α -pineno con este tipo de catalizadores, no polimeriza (32).

Intento de polimerización de canfeno

Se intentó polimerizar canfeno a -20°C , a 0°C y 70°C no obteniéndose en ninguno de los casos el esperado polímero.

T A B L A V

Datos sobre la polimerización de β -pineno
Razón molar Al/Ti: 2,43 (moles de Cl_4Ti : $9 \cdot 10^{-3}$).
Volumen de disolvente (benceno) 40 cc.

Experiencia	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Tiempo de reblandecimiento $^{\circ}\text{C}$
A - 31	0	1	23	92	13	1762	$75^{\circ} - 125^{\circ}$

T A B L A V I

Datos sobre la polimerización de β -felandreno
Razón molar Al/Ti: 2,43 (moles de Cl_4Ti : $9 \cdot 10^{-3}$).
Volumen de disolvente (benceno) 40 cc.

Experiencia	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Tiempo de reblandecimiento $^{\circ}\text{C}$
A - 33	0	1	4,5	18	5-6	745	$75^{\circ} - 130^{\circ}$

TABLA VII

Datos sobre la polimerización de octeno-1
 Razón molar Al/Ti: 3,43 (moles de $Cl_4Ti: 9 \cdot 10^{-3}$).
 Volumen de disolvente (benceno) 40 cc.

Experiencia	Temperatura °C	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Tiempo de reblandecimiento °C
A - 34	0	1	6	24	14-14	1632	

TABLA VIII

Datos sobre la polimerización de limoneno
 Razón molar Al/Ti: 2,43 (moles de $Cl_4Ti: 9 \cdot 10^{-3}$).
 Volumen de disolvente (benceno) 40 cc.

Experiencia	Temperatura °C	Tiempo en horas	Grs. de polímero	Rend. %	Grado de polimerización medio	Peso molecular medio	Tiempo de reblandecimiento °C
A - 37	0	1	6,7	26	4-5	600	85°-130°

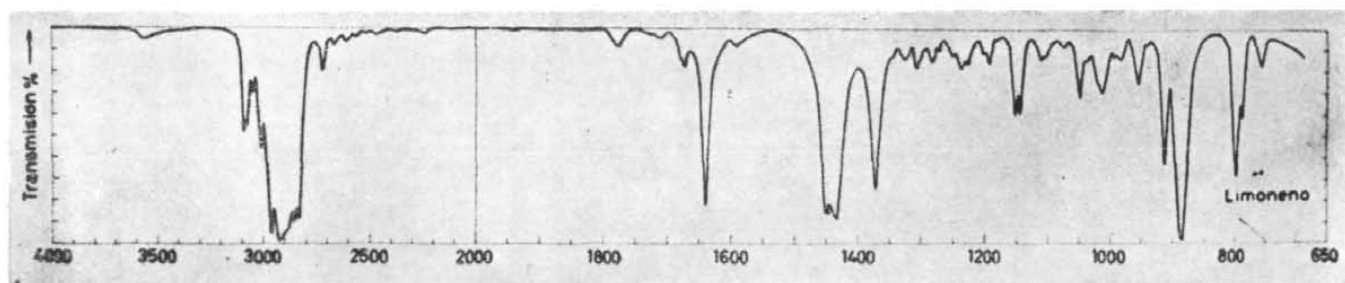
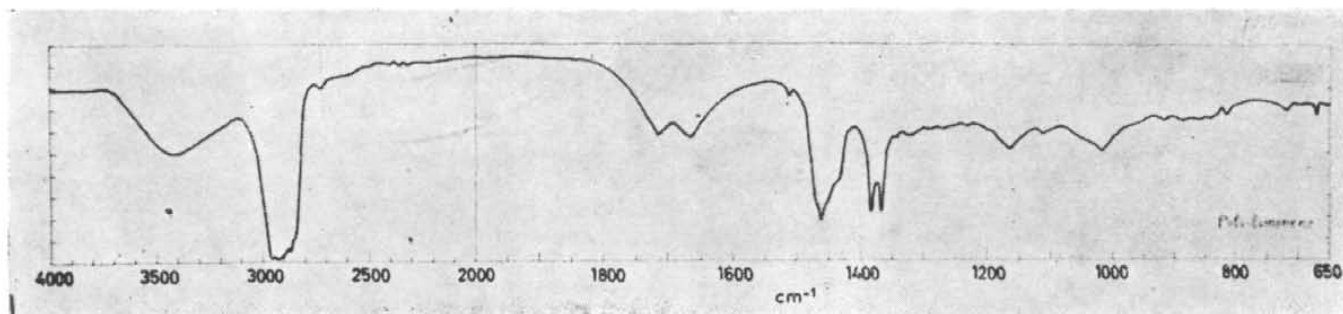
Espectros de absorción en el infrarrojo

Técnicas empleadas

Se han registrado los espectros de absorción en el infrarrojo de las muestras en estudio o sea de los monómeros y sus correspondientes polímeros, en la zona espectral, comprendida entre 4.000 y 650 cm^{-1} , utilizando un espectrofotómetro Beckman I.R.7, equipado con un doble monocromador formado por una prisma de cloruro sódico y una red.

Las células de absorción se prepararon para las sustancias sólidas, o sea los polímeros mediante la técnica de los comprimidos de bromuro potásico dispersado, alrededor de 0,6 mgrs. del producto en 320 mgrs. de BrK. También se obtuvieron los espectros de estas sustancias disueltas en sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono en una célula de 0,1 mm de espesor, compensando la absorción de los disolventes con una célula de espesor variable convenientemente ajustada.

Los monómeros líquidos se estudiaron en este estado, en una célula de 0,025 mm de espesor.



ESPECTROS DE INFRARROJO DE LIMONENO Y POLILIMONENO

Resultados:

Se ha obtenido los espectros de:

Esencia de limón

β -felandreno

β -pineno

Octeno-1

Limoneno

Polímero de esencia de limón

Polímero de β -felandreno

Polímero de β -pineno

Polímero de limoneno

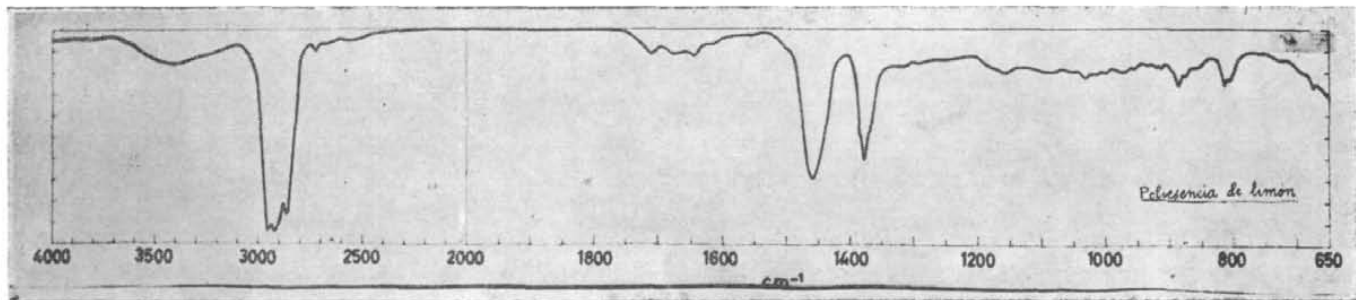
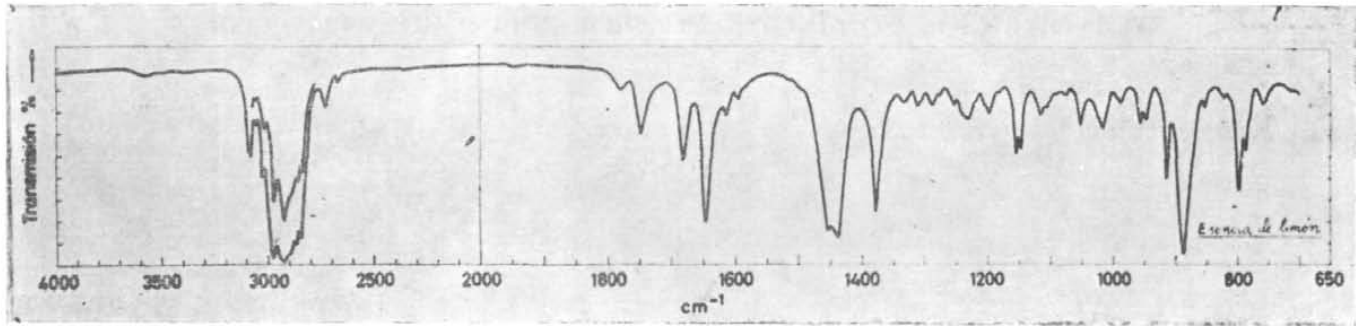
Polímero de octeno-1

Los espectros que figuran en el mismo, de los polímeros; son los obtenidos en estado sólido, por la técnica de comprimidos de BrK; no se han incluido los espectros en disolución por no aportar éstos ningún nuevo dato.

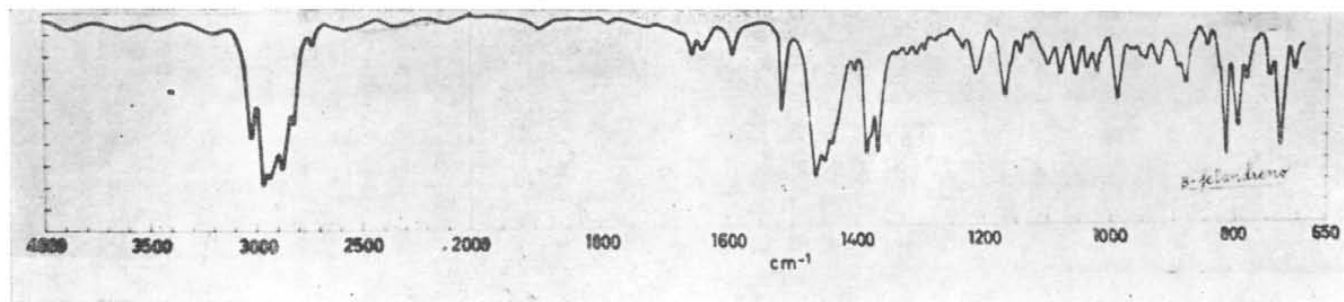
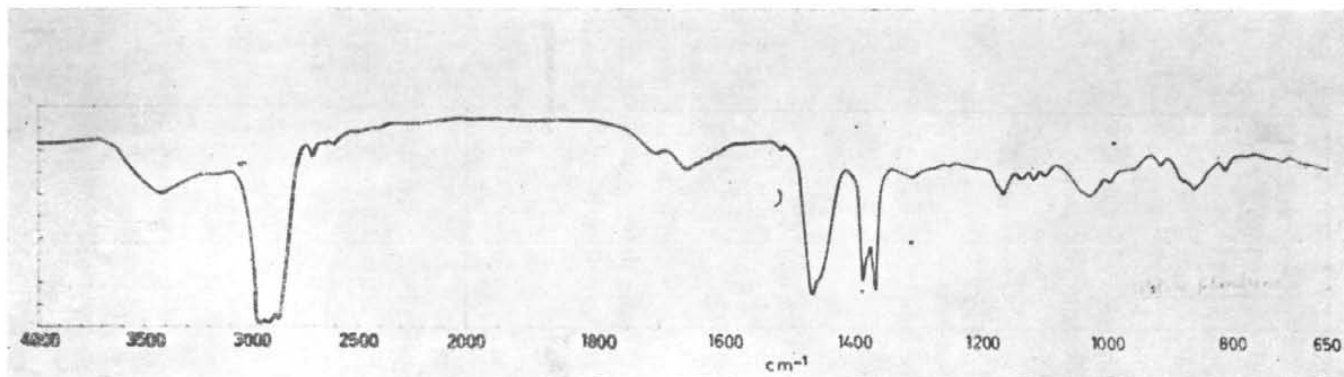
*Interpretación de resultados.**Limoneno y esencia de limón.*

El par de bandas que aparecen en el espectro del monómero a 3.087 y 3.078 cm^{-1} , corresponden a la vibración de valencia del grupo -C-H asociado a los dobles enlaces. El macizo de bandas intensas alrededor de 2.900 cm^{-1} está originado por las vibraciones de valencia antisimétricas y simétricas de los grupos metilo y metileno. La intensa banda a 1.643 cm^{-1} está originada por la vibración de valencia del doble enlace $\text{C}=\text{C}$. Las bandas a 1.452, 1.436 y 1.376 cm^{-1} están originadas por las vibraciones de deformación de los grupos -CH_3 y $\text{-CH}_2\text{-}$. La absorción intensa con máximo a 891 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del grupo -CH unido a un doble enlace situado fuera del anillo y la situada a 802 cm^{-1} a una vibración del mismo tipo pero del doble enlace del ciclo.

En el espectro del polímero han desaparecido las bandas características del doble enlace $\text{C}=\text{C}$, aunque se conservan dos débiles bandas alrededor de 887 y 815 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de deformación fuera del plano de los grupos -CH unidos a un doble enlace.



ESPECTROS DE INFRARROJO DE ESENCIA DE LIMON Y POLIESENCIA DE LIMON



ESPECTROS DE INFRARROJO DE β -FELANDRENO Y POLI β -FELANDRENO

β -felandreno

Las bandas registradas más importantes en el espectro de esta molécula, pueden asignarse como siguen

3.029 cm^{-1}	Vibración de valencia -CH unido a un doble enlace C=C.
2.964 "	Vibración de valencia -CH ₃ asimétrica.
2.937 "	Vibración de valencia -CH ₂ - asimétrica
2.875 "	Vibración de valencia -CH ₃ - simétrica.
2.827 "	Vibración de valencia -CH ₂ - simétrica.
1.659 "	Vibración de valencia -C=C, exterior al anillo.
1.643 "	Vibración de valencia -C=C - en el anillo.
1.464 "	Vibración de deformación plana asimétrica del -CH ₃ .
1.451 "	Vibración de deformación plana de los -CH ₂ - en un anillo de 6 átomos de C ² .
1.385 "	Grupo iso-propilo.
1.367 "	Grupo iso-propilo.
1.168 "	Grupo iso-propilo.
879 "	Vibración de deformación del grupo CH fuera del plano, asociado a un doble enlace exterior al anillo.
815 "	Igual a la anterior pero de un doble enlace en el anillo.

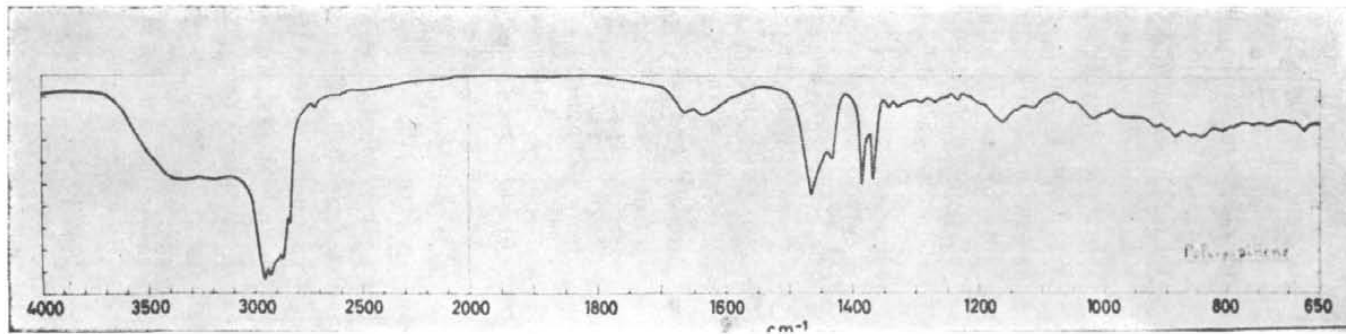
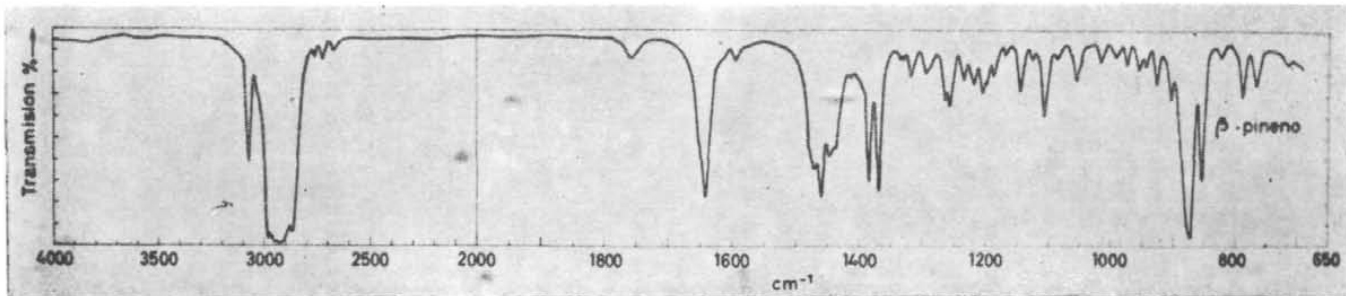
En el espectro del polímero se conservan las bandas características del grupo iso-propilo y una banda a 814 cm^{-1} que debe corresponder a las 815 cm^{-1} del monómero. Desaparecen todas las otras bandas características de los dobles enlaces C=C.

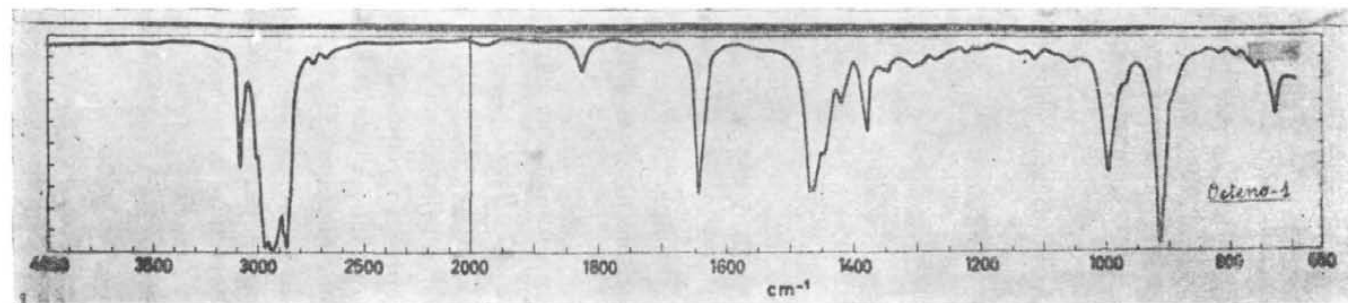
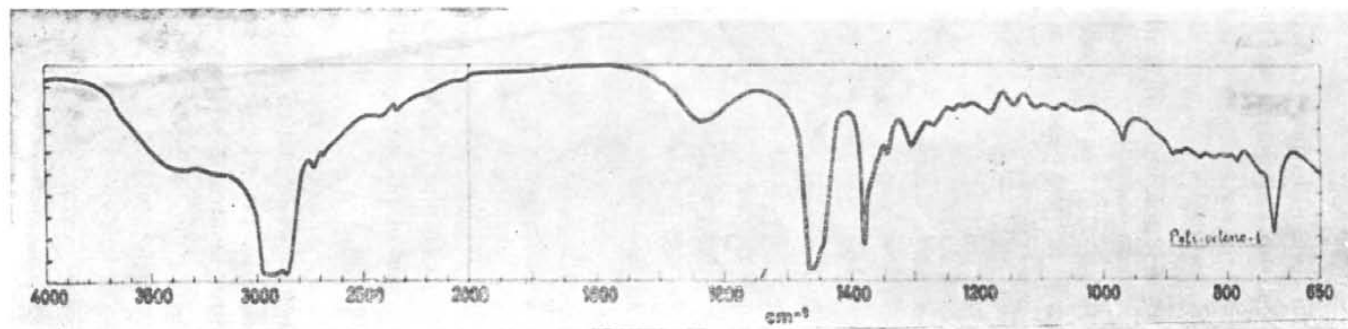
 β -pineno

Las bandas más prominentes que aparecen en el espectro del β -pineno pueden ser asignadas en líneas generales de una forma análoga a como se ha hecho en el β -felandreno.

Se distinguen claramente las bandas correspondientes al grupo iso-propilo (1.382 y 1.367 cm^{-1}) y una intensa banda que debe asignarse a la vibración de deformación fuera del plano del grupo -CH unida al doble enlace a 874 cm^{-1} .

En el espectro del polímero correspondiente se conserva el grupo iso-propilo y desaparecen todas las bandas que caracterizan el doble enlace C=C exterior al anillo. Se origina una débil banda a 840 cm^{-1} que puede ser asignada a una vibración de deformación fuera del plano de un grupo -CH unido al doble enlace en el interior del anillo.

ESPECTROS DE INFRARROJO DE β -PINENO Y POLI β -PINENO



ESPECTROS DE INFRARROJO DE OCTENO-1 Y POLIOCTENO-1

Octeno-l.

Las bandas más importantes que aparecen en el espectro del octeno-l pueden ser asignadas como sigue:

3.085 cm^{-1}	Vibración de valencia - CH unida al doble enlace C=C.
2.965 "	Vibración de valencia - CH ₃ asimétrica.
2.935 "	Vibración de valencia - CH ₂ - asimétrica
2.860 "	Vibración de valencia - CH ₂ - simétrica.
1.643 "	Vibración de valencia C=C.
1.468 "	Vibración de deformación plana - CH ₂ -
1.461 "	Vibración de deformación plana simétrica - CH ₃ .
1.380 "	Vibración de deformación plana simétrica - CH ₃ .
995 "	Vibraciones de deformación fuera del plano del cuerpo - CH unido a un doble enlace C=C.
912 "	Vibraciones de deformación fuera del plano del grupo - CH unido a un doble enlace C=C.
726 "	Vibración de deformación fuera del plano "recking" de los grupos CH ₂ .

En el espectro del polímero desaparecen todas las bandas características del doble enlace C=C.

Estructura cristalina

Para el estudio de la cristalinidad, se hizo un diagrama de Rayos X, a un polímero de esencia de limón, y a los polímeros de las especies puras. Los resultados fueron negativos.

El estudio de la estructura molecular, grado de cristalinidad, etc. tiene gran importancia en todos los polímeros, ya que está directamente relacionada con las propiedades físicas y químicas de éstos.

Cuando mayor sea el contenido en parte cristalina de un polímero, más pequeño y definido será su intervalo de reblandecimiento a la vez que más elevado ya que se necesitará mayor energía para fundir los cristales.

La cristalinidad tiene también influencia respecto al comportamiento frente a los disolventes orgánicos. Cuanto más cristalino es un polímero, tiene mayor inercia química y es más estable frente a los disolventes orgánicos.

DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

Los pesos moleculares de estos polímeros se han obtenido por crioscopia en benceno, utilizando termómetro Beckman con un sistema de agitación magnética que se describe a continuación.

Sistema de agitación: Descripción del aparato. El aparato empleado consta de las siguientes partes:

A rectificador de selenio 120 V 100 m V

C_1	Condensador	0,1 m F
C_2	"	1 "
C_3	"	2 "
C_4	"	3 "
C_5	"	4 "

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = V_5$$

L = Lámpara de gas neón

R = Relé ultrasensible

E = Electroimán

r = resistencias de 20.000

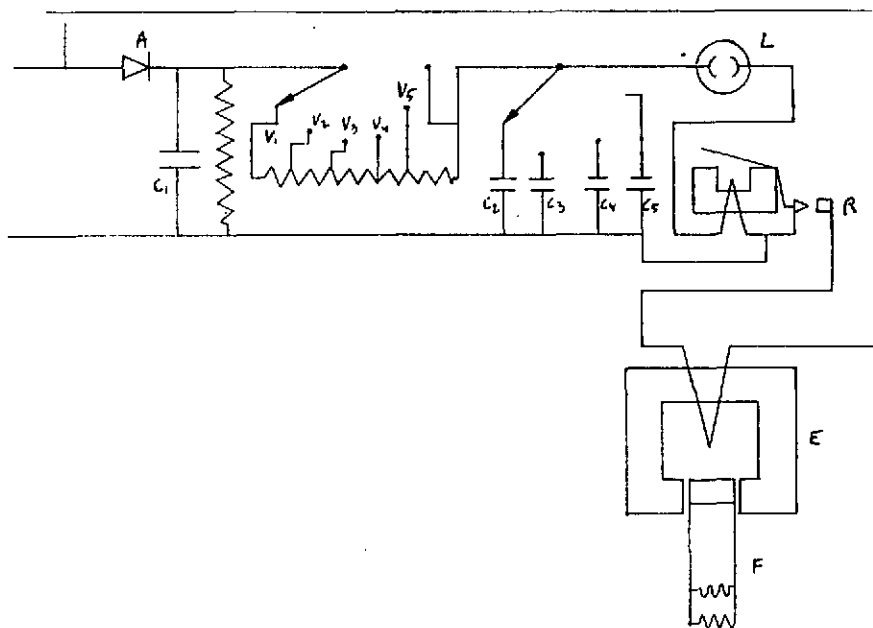
F = agitador magnético.

Este circuito funciona con corriente alterna de 120 voltios. La corriente que alimenta el circuito de tiempo, es rectificadora por el pequeño rectificador de selenio. A, pasando a través de la resistencia, V_1 , V_2 , ... a cargar los condensadores C_2 , C_3 , ...

Cuando la tensión alcanzada por los condensadores es la crítica de cebado de la lámpara, ésta establece el paso de corriente, por el relé R, cerrando el circuito del electroimán. E, produciéndose la atracción del agitador metálico F, y, por tanto, la agitación, cada vez que esto se verifica.

El electroimán E, es suficientemente potente para lograr una agitación enérgica.

El tiempo que tarda el agitador en subir y bajar puede variarse, moviendo la clavija S de las resistencias.



DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES

EXPERIENCIAS REALIZADAS

	Peso disolvente benceno	Temp cong benceno	Temp cong mezcla	Descenso	P molecular
Poli- β -pineno	16,1 g	4,48	4,37	0,11	1762
Poli- β -felandreno	17,8 g	4,48	4,34	0,14	745
Poliesencia de limón	17,45	4,48	4,22	0,26	570
Poliocteno	15,18	4,48	4,41	0,07	1632
Polilimoneno	18,4	4,48	4,35	0,13	600

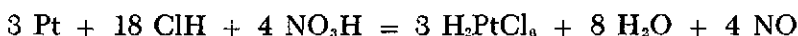
HIDROGENACION

Las hidrogenaciones se realizaron en aparato semimicro (57) descrito en el apéndice n.º 3, utilizando como catalizador óxido de platino inicialmente y en experiencias posteriores Pt sobre carbón activo. El primero lo preparamos a partir de lámina de platino comercial y de residuos de otras operaciones según el método (58) que describimos a continuación. El Pt sobre carbón activo procedía del comercio.

a) *Preparación del óxido de Pt partiendo de lámina de platino:*

Se trata una parte de platino lo más desmenuzado posible con una o dos partes de NO_3H Q.P. del 25 % colocados ambos en un matraz que sometemos al baño maría, al cabo de un cierto tiempo (15 minutos) decantamos el ácido nítrico (eliminando así metales tales como Fe, Cu, Ag, etc. que envenenarían el catalizador), lavamos varias veces con agua destilada el platino residual y al residuo seco le adicionamos una mezcla de seis partes de ClH y dos de NO_3H ambos al 25 %, calentando en el rango de $30\text{-}40^\circ\text{C}$ hasta que el Pt esté disuelto.

La ecuación que tiene lugar es:

b) *Partiendo de residuos de Platino:*

Para el aprovechamiento de residuos de platino calentamos los mismos durante algunas horas en baño de maría hirviendo con ClH diluído puro, lavando después con agua caliente hasta que el líquido filtrado no se enturbie con nitrato de plata, disolviendo finalmente los residuos, eliminados de impurezas, por tratamiento con agua regia.

Si el ácido cloroplatínico lo queríamos obtener sólido, disolvíamos el platino purificado en agua regia, concentrando en baño maría hasta consistencia de jarabe, adicionando ClH puro y eváporando a sequedad, repitiendo esta operación hasta que no se desprendan vapores nitrosos, entonces se disuelve el residuo en 10 ó 20 partes de agua regia y se filtra.

Si se tenían óxidos de platino impurificados, se pasan éstos por fuerte calentamiento a platino y así se puede seguir el proceso a).

Si queremos obtenerlo en estado sólido cristalino y también privado de NO_3H , evaporamos en baño maría agitando hasta que separada una pequeña parte se solidifica enseguida al enfriarse dando una masa cristalina. La solución así concentrada se deja enfriar y desecar sobre ácido sulfúrico.

PREPARACION DEL OXIDO A PARTIR DEL ACIDO CLOROPLATINICO

En una cápsula de porcelana, se prepara una solución de 3,5 g de ácido cloroplatínico obtenido anteriormente, en 10 ml de agua (si se desea obtener gran cantidad de catalizador, debe prepararse en varias veces, ya que su actividad varía con el tiempo de preparación), adicionando a esta solución 35 g de NO_3Na reactivo (las impurezas afectan grandemente a la



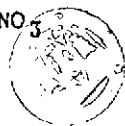
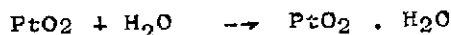
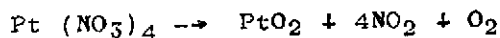
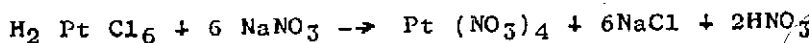
UNIVERSIDAD DE MURCIA
51

velocidad de reducción del catalizador). La mezcla se evapora a sequedad por calentamiento mientras se agita con una varilla de vidrio el conjunto. La temperatura sube alcanzando aproximadamente los 350° C al cabo de los diez minutos. El producto funde desprendiéndose óxidos de nitrógeno al mismo tiempo que se va separando gradualmente el precipitado de óxido de platino. Durante esta fase se produce a menudo espuma, para evitarla la masa debe de agitarse vigorosamente dirigiéndose una llama adicional hacia la parte superior de los productos de reacción, no separando el mechero si esta llama adicional se emplea, pues la parte más alta de la masa fundida podría solidificar pudiendo salir la espuma por los lados de la vasija de reacción. Al cabo de 15 minutos en los que se habrán alcanzado aproximadamente los 400° C la formación de gas decrece grandemente. A los 20 minutos la temperatura será si se mantiene la misma llama del orden de 500-550° C, cesando el desprendimiento vigoroso de los óxidos de nitrógeno y apreciándose sólo una suave emisión de gas. La temperatura se mantiene en este punto por 30 minutos más, obteniéndose al final de los mismos la fusión completa. Esta temperatura de 550° C es la más indicada para un catalizador de actividad máxima y período de inducción mínimo. El período de inducción es el tiempo que tarda el óxido de platino en actuar como catalizador.

La masa se deja enfriar, tratándola a continuación con 50 ml de agua, formándose un precipitado en el fondo, que se puede lavar por decantación 1 ó 2 veces en principio, caso de que el filtrado de reacción dé nitratos se seguirán los lavados hasta que esté libre de los mismos.

Si la fusión se hizo bien no habrá inconvenientes, pero si la temperatura de fusión no fue suficientemente alta el precipitado tiende a la forma coloidal con la adición de agua y por tanto no filtra bien. En estas condiciones el rendimiento y actividad del catalizador son bajos. En algunos casos el precipitado pasa a coloide cuando se han eliminado los nitratos. En el momento en que empiece la formación de coloide es mejor detener los lavados, pues pequeñas trazas de NO₃⁻ no afectan a la eficacia del catalizador. El óxido de platino lo utilizamos directamente o se deja en un desecador tomando porciones pesadas posteriormente del material. El rendimiento es de 1,57 a 1,65 g (95-97 %).

Las reacciones que tienen lugar en este proceso son:



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA



HIDROGENACIONES SOBRE OXIDO DE Pt.

a) Consumo de hidrógeno por el catalizador

Experiencia 1)

Tiempo	Temperatura	Presión	Volumen de H ₂ inicial
0 min.	13,8°C	760 mm	9,66 ml
15 "	13,7 "	" "	8,10 "
35 "	13,7 "	" "	5,70 "
55 "	13,5 "	" "	5,36 "
65 "	13,0 "	" "	5,06 "
75 "	13,3 "	" "	5,00 "
85 "	13,3 "	" "	5,00 "

Se pusieron 4 ml/ de Cl₃CH; 0,0234 g de catalizador. Se consumieron 4,66 ml/de hidrógeno, que en condiciones normales equivalen a 4,43 ml/ de hidrógeno y a 189,3 ml/g.

Experiencia 2)

Tiempo	Temperatura	Presión	inicial Volumen de H ₂
0 min.	13,0° C	765 mm	9,66 ml
10 "	13,1 "	" "	8,10 "
25 "	13,3 "	" "	6,50 "
40 "	13,3 "	" "	5,38 "
55 "	13,3 "	" "	5,26 "
70 "	13,5 "	" "	5,26 "
85 "	13,4 "	" "	5,26 "

Se pusieron 0,0222 g de catalizador; 4 ml de Cl₃CH. Se consumieron 4,4 ml de hidrógeno que en condiciones normales equivalen a 4,23 ml y a 190,5 ml/g.

Experiencia 3)

Tiempo	Temperatura	Presión	inicial Volumen de H ₂
0 min	13,70° C	765 mm	9,96 ml
10 "	13,8 "	" "	7,45 "
25 "	13,9 "	" "	6,30 "
40 "	13,9 "	" "	5,48 "
55 "	13,9 "	" "	5,00 "
70 "	13,9 "	" "	5,02 "
85 "	13,8 "	" "	5,00 "

Se pusieron 4 ml de Cl_2CH ; 0,0244 g de catalizador. Se consumieron 4,96 ml de hidrógeno que en condiciones normales equivalen a 9,75 ml y a 194,6 ml/g.

Pasamos a continuación a hidrogenar los monómeros con el fin de comprobar la eficacia del proceso y después los polímeros obtenidos, empezando con el poli- β -pineno. Los resultados obtenidos con ellos eran algo bajos para los monómeros y muy bajos para los polímeros excepto en el caso del poliocteno, lo que parece ligado a impedimentos estéricos en las estructuras polímeros. No damos estos resultados por su poca aplicación.

Ante esto decidimos usar otros catalizadores tales como:

Platino sobre ácido silícico.

Platino al 10 % de bario.

Platino al 5 % sobre carbón activo.

Con ninguno de ellos observamos consumo de hidrógeno, lo que nos confirma la ausencia de óxidos. Los dos primeros catalizadores daban también resultados bajos de hidrogenación, sin embargo con el 3.º los obteníamos bastante correctos para los monómeros β -pineno, β -felandreno, limoneno octeno-1 y esencia de limón.

De los polímeros sólo el poliocteno era también correcto a nuestro juicio, pero los restantes polímeros seguían dando resultados bajos, aunque más altos que con los restantes catalizadores.

Los ml consumidos de hidrógeno por 100 g de muestra y por peso molecular (medio en el caso de los polímeros) fueron los siguientes:

Monómero o polímero	Por 100 g	Por mol
β -pineno	17552 ml	23872 ml
β -felandreno	35436 "	48193 "
limoneno	33266 "	45243 "
octeno-1	19859 "	22242 "
esencia de limón	35514 "	48300 "
poli- β -pineno	6869 "	121039 "
poli- β -felandreno	6285 "	46828 "
polilimoneno	13676 "	95736 "
poliocteno-1	1339 "	21855 "
poliesencia de limón	7866 "	44840 "

Resultados en cada caso:

β-pineno

Se toma de muestra 0'022 ml; de catalizador 0,100 g consumo de hidrógeno en condiciones normales = 3,3 ml.

El peso molecular de 136 consumiría

$$X = \frac{136 \cdot 3,3}{0,022 \cdot 0,8582} = 23872 \text{ ml}$$

que equivalen a $23872 : 22400 = 1,06$ dobles enlaces y a un % de hidrogenación de 106 %.

β-felandreno

Se toma de muestra 0,020 ml; de catalizador 0,103 g consumo de hidrógeno en condiciones normales = 6,01 ml.

El peso molecular de 136 consumiría

$$X = \frac{136 \cdot 6,01}{0,02 \cdot 0,8479} = 48173 \text{ ml}$$

que equivalen a $48173 : 22400 = 2,14$ dobles enlaces y a un % de hidrogenación del 107 %.

Limoneno

Se toma de muestra 0,024 cc. 0,8431 (densidad) = 0,0202 g.

De catalizador 0,100 g.

Consumo de hidrógeno 6,72 cc en condiciones normales.

El peso molecular de 136 consumiría pues

$$X = \frac{136 \times 6,72}{0,024 \times 0,8431} = 45243 \text{ cc}$$

que equivalen a $\frac{45243}{22400} = 2,02$ doble enlaces y a un % hidrogenación

hidrogenación de 101 %.

Octeno 1

Se toma de muestra 0,02 cc x 0,72 (densidad) = 0,0142 g.

De catalizador 0,098 g.

Consumo 2,82 cc de H₂ en condiciones normales.

El peso molecular de 112 consumiría pues

$$X = \frac{112 \times 2,82}{0,02 \times 0,72} = 22242 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{22242}{22400} = 0,993$ dobles enlaces y a un % de hidrogenación del 99,3 %.

Esencia de limón

Se toma de muestra 0,022 ml;

De catalizador 0,100 g.

Consumo de hidrógeno en condiciones normales = 6,57 ml.

El peso molecular de 136 (monoterpenos) consumiría

$$X = \frac{136 \cdot 6,57}{0,022 \cdot 0,8429} = 48300 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{48300}{22400} = 2,15$ dobles enlaces y a un rendimiento de hidrogenación del 107,5 %.

Poliβ-pineno

Se toma de muestra 0,0247 g;

De catalizador 0,100 g.

Consumo de hidrógeno = 1,64 ml en condiciones normales.

El peso molecular crioscópico medio es de 1762 y consumiría

$$X = \frac{1762 \cdot 1,64}{0,0247} = 121039 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{121039}{22400} = 5,4$ dobles enlaces.

Considerando que el polímero pueda tener un doble enlace por unidad monomérica más uno al final, o sea $\frac{1762}{136} + 1 = 14$. El % de dobles enlaces hidrogenados sería $\frac{5,4}{14} \cdot 100 = 38,5 \%$.

Polioceno

Se toma de muestra 0,0687 g;

De catalizador 0,0981 g.

Consumo de hidrógeno en condiciones normales 0,92 ml.

El peso molecular crioscópico medio de 1632 consumiría

$$X = \frac{1632 \cdot 0,92}{0,0687} = 21855 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{21855}{22400} = 0,97$ dobles enlaces.

Considerando que el monómero no tiene más que un doble enlace y por él deben realizarse las uniones, no quedaría entonces más que el doble enlace final, con lo que el % de dobles enlaces hidrogenados sería del

$$0,97 \cdot 100 = 97 \%$$

Poliesencia de limón

Se toma de muestra 0,03 g;

De catalizador 0,100 g.

Consumo de hidrógeno en condiciones normales 2,36 ml.

El peso molecular crioscópico medio de 570 consumiría

$$X = \frac{570 \cdot 2,36}{0,03} = 44840 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{44840}{22400} = 2$ dobles enlaces.

Siendo el n.º de unidades monoméricas del polímero $\frac{570}{136} = 4,19$ y suponiendo el doble enlace final, el % de dobles enlaces hidrogenados sería

$$\frac{2}{5,19} 100 = 38 \%$$

Poli-β-felandreno

Se toma de muestra 0,021 g;

De catalizador 0,106 g.

Consumo de hidrógeno en condiciones normales 1,32 ml.

El peso molecular crioscópico medio de 745 consumiría

$$X = \frac{745 \cdot 1,32}{0,021} = 46828 \text{ ml}$$

que equivalen $\frac{46828}{22400} = 2,09$ dobles enlaces.

Considerando que el polímero pueda tener un doble enlace por unidad monomérica más uno al final, o sea $\frac{745}{136} + 1 = 5,47 + 1 = 6,47$ dobles enlaces, en total el % de dobles enlaces hidrogenados sería

$$\frac{2,09}{6,47} 100 = 32,3 \%$$

Polilimoneno

Se toma de muestra 0,0319 g;

De catalizador 0,1007 g.

Consumo de hidrógeno en condiciones normales 4,09 ml.

El peso molecular crioscópico medio de 600 consumiría

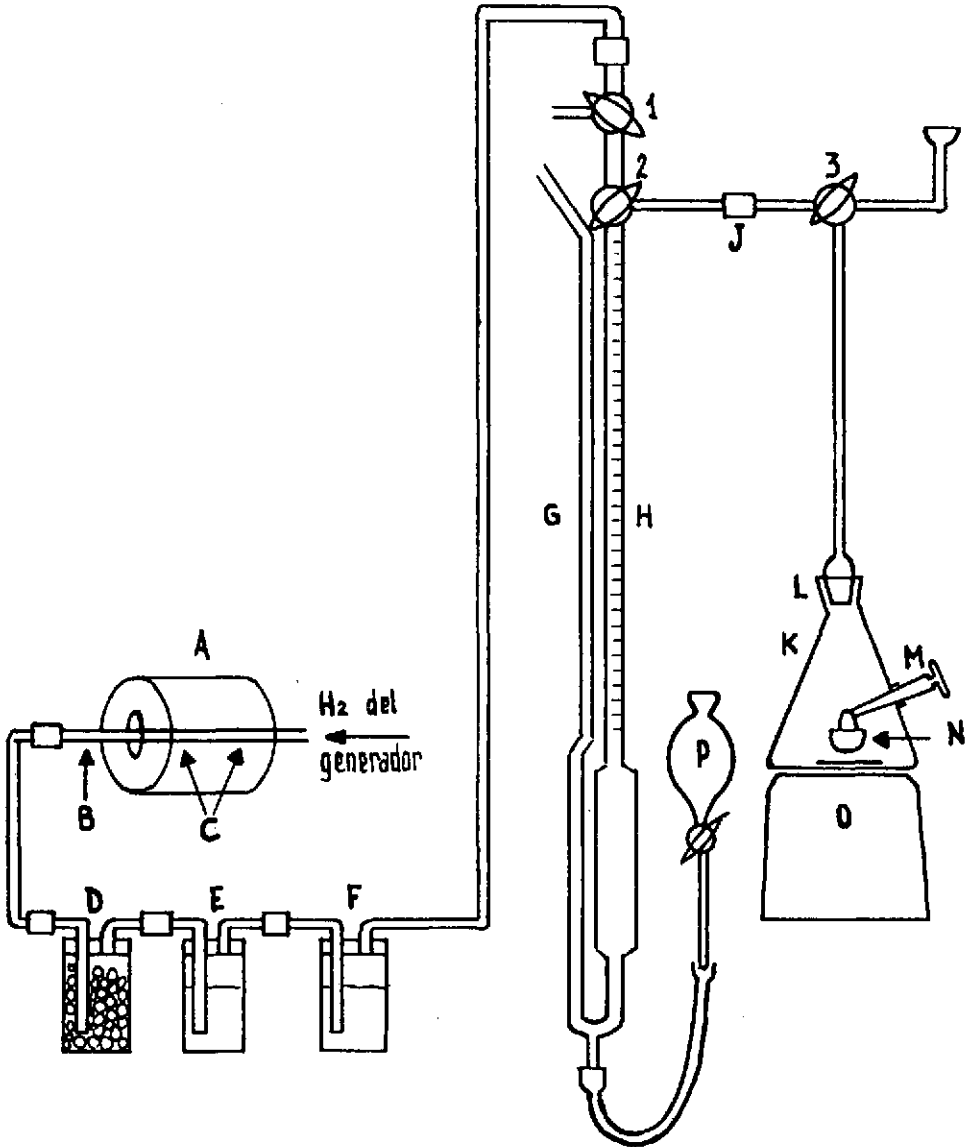
$$X = \frac{600 \cdot 4,09}{0,0319} = 95736 \text{ ml}$$

que equivalen a $\frac{95736}{0,0319} = 4,2$ dobles enlaces.

Considerando que el polímero pueda tener un doble enlace por unidad monomérica más uno al final, o sea

$$\frac{4,2}{5,41} + 1 = 5,41 \text{ el \% de dobles enlaces hidrogenados}$$

DESCRIPCION DEL APARATO DE HIDROGENACION CATALITICA



Esquema:

- A) Horno de combustión.
- B y C) Tubo cuarzo con catalizador platino.

- D) absorbente.
- E) y F) frasco lavadores con disolvente.
- G) bureta.
- H) manómetro.
- P) cubeta.
- K) reactor.
- L) junta esmerilada.
- M) tapón para sujetar la canastilla.
- N) cestilla para depositar el problema.
- O) agitador magnético 1, 2 y 3 llaves de tres pasos.

Antes de la operación el hidrógeno pasa por un sistema purificador constituido por:

Un tubo de cuarzo, situado en el interior de un horno de combustión, el cual puede adquirir una temperatura de 750°C , su misión es hacer reaccionar con hidrógeno el oxígeno que pueda acompañarla, gracias a la acción de un catalizador de contacto constituido por estrella de platino. El agua que pueda formarse es absorbida en un tubo de absorción D) colocado a continuación. Como es posible que el hidrógeno tenga algo de humedad en la bala, es conveniente colocar otro tubo absorbente antes del horno, (como absorbente usamos Cl_2Ca).

E y F son dos torres, la E contiene el mismo disolvente que se ha de usar luego en la hidrogenación, la F lana de vidrio, para evitar el arrastre material del disolvente por el hidrógeno.

Si la naturaleza de H_2 usado lo requiere se debe aumentar el tren de purificación.

Todas las juntas esmeriladas están selladas con grasa de silicona de alto vacío.

El tren de purificación se une a la llave 1, la cual puede poner el tren bien en comunicación con el ambiente, bien con la llave 2; esta llave 2 puede conectarse en serie con el tren de purificación hora con la bureta y manómetro o ya con la llave 3, y esta última es capaz de comunicar todo el sistema anterior, ya con el ambiente, ya con el matraz de reacción.

La bureta G y el manómetro H tienen graduaciones paralelas y coincidentes con intervalos de 0,02 ml y desde 0 a 7 ml.

La cubeta P está unida al sistema G-H por una goma y tiene como fin el enrasar el mercurio en G y H para lo cual se sube o baja la misma.

Las llaves 1, 2 y 3 son de tres pasos.

El matraz de reacción K va unido a la llave 3 por medio de una junta esmerilada. Este matraz tiene otra salida lateral, con su tapón M. Este tapón se prolonga por el interior de K terminando en una especie de gancho, del que se cuelga una pequeña cestilla de vidrio que contiene la sus-

tancia problema. Al girar el tapón M la cestilla de vidrio cae al matraz de reacción. Dentro de este matraz de reacción se coloca el disolvente y un agitador.

Todas las llaves, juntas y tapón se engrasaron cuidadosamente para evitar pérdidas de hidrógeno, antes de cada operación.

Indices de bromo

En la determinación de los índices de bromo usamos el método que indicamos a continuación (59).

Disoluciones

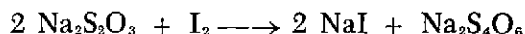
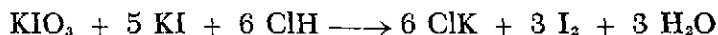
1) *Disolución de bromuro-bromato de potasio 0,2 N.*

Para obtener esta disolución, tomamos 5,5 g de bromato potásico reactivo análisis y 20 g de bromuro potásico también R.A. diluyendo a 1.000 ml en matraz aforado, valoramos la disolución acidificando 10 ml de la misma con ácido sulfúrico normal, (empleamos frascos de iodo a fin de no tener pérdidas de vapores de bromo), adicionamos 5 ml de disolución de ioduro potásico al 10 % y valoramos el iodo liberado con disolución de tiosulfato de normalidad y factor conocido, empleando un ml de disolución de almidón cerca del punto final. Cuando se hace simultáneamente la determinación del blanco, no es precisa la valoración anterior pero nosotros la realizábamos para una mejor comprobación de los resultados. La reacción que tiene lugar en este caso es la siguiente:



2) *Disolución de tiosulfato 0,1 N.*

Disolvíamos 25 g de tiosulfato sódico cristalizado R.A. en 1.000 ml de agua destilada hervida, valorando la disolución obtenida con iodato potásico reactivo. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



3) *Disolución de sulfato mercúrico 0,2 N*

Disolvemos 15 g de sulfato mercúrico Q.P. en una disolución preparada que contenga 15 ml de sulfúrico concentrado y 475 ml de agua.

Proceso

Introducimos un volumen conocido de muestra disuelta en tetracloruro de carbono en un frasco de tapón esmerilado de 250 ml. adicionamos un exceso calculado de la solución bromuro-bromato (el exceso será aproximadamente de un 15 %) y 20 ml de ácido sulfúrico al 10 %, agitamos el frasco por 5 minutos, que es tiempo suficiente para que el bromo pueda ser liberado. Agregamos a continuación 10 ml de disolución de sulfato mercúrico a fin de evitar las reacciones de sustitución, mezclamos, agitamos primero fuertemente y después de vez en cuando hasta que hayan transcurrido de 7 a 10 minutos. Al cabo de este tiempo adicionamos 15 ml de disolución de cloruro sódico 2 N (de esta forma se libera el bromo de los complejos que forma con el sulfato mercúrico), y a continuación 20 ml de disolución de yoduro potásico al 10 %. Agitamos el frasco alrededor de 30 segundos y a continuación valoramos el yodo liberado con disolución factorada de tiosulfato, adicionando finalmente un ml de disolución de almidón en el punto final.

Hacemos una determinación en blanco con la mitad o tercera parte de la disolución bromuro-bromato, usada en el análisis en las mismas condiciones experimentales de la muestra.

Cálculos

La pureza de la muestra y el n.º de bromo de la misma los calculamos partiendo de las fórmulas siguientes:

$$\% \text{ de pureza} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_1 \cdot M \cdot 100}{W \cdot B \cdot 2.000}$$

siendo:

V_1 = Volumen en ml de la solución de tiosulfato consumida por el blanco.

V_2 = Volumen en ml de la solución de tiosulfato consumida por la muestra.

N_1 = Normalidad de la disolución de tiosulfato.

M = Peso molecular de la muestra.

W = Peso en gramos de la muestra.

B = Núm. de moles de bromo absorbido por un mol del compuesto que se está determinando.

$$\text{N.º de bromo} = \frac{(\text{ml de KBrO}_3\text{-KBr} \cdot \text{N}_1) - (\text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2) \cdot 7,992}{\text{Peso en gramos de la muestra}}$$

siendo:

N_1 = Normalidad de la solución bromato-bromuro.

N_2 = Normalidad de la solución de tiosulfato.

Hicimos ensayos de bromación empleando distintos disolventes de nuestros monómeros y polímeros siendo el que nos daba mejores resultados de los diversos utilizados el tetracloruro de carbono.

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Monómeros	Dobles enlaces por mol deducidos del valor experimental	Índices de bromo
β -pineno	1,90	223,3
β -felandreno	2,10	246,8
Octeno-1	0,96	223,0
Esencia de limón	2,12	248,0
Limoneno	2,00	235,0

Polímeros	Dobles enlaces por mol deducidos del valor experimental	Índices de bromo
Poli- β -pineno	17,4	157,6
Poli- β -felandreno	6,5	139,4
Poli-octeno	0,92	9,02
Poli-esencia de limón	4,5	126,2
Polilimoneno	6,1	162,0

Si comparamos estos valores considerando en los polímeros un doble enlace por unidad de repetición, más uno formado al final de la cadena polimérica, tal y como lo hemos hecho en las hidrogenaciones tendremos; los tantos por ciento de dobles enlaces bromados que serán:

Monómeros	%	Polímeros	%
β -pineno	95	Poli- β -pineno	124,6
β -felandreno	105	Poli- β -felandreno	100,5
Octeno-1	95	Poli-octeno-1	92,0
Esencia de limón	106	Poli-esencia de limón	112,9
Limoneno	100	Poli-limoneno	86,9

Los resultados encontrados, como bien puede observarse, no los podemos considerar correctos en los casos de los polímeros de β -pineno y

esencia de limón, ya que en ellos se producirán seguramente reacciones de sustitución, además de las de adición al doble enlace. En cuanto al polilimoneno, el resultado bajo parece ser debido al hecho de que el compuesto tenga menos dobles enlaces que los calculados. Los restantes podemos considerarlos correctos, aunque no del todo en el caso de la esencia de limón y β -felandreno.

INDICES DE IODO

El método empleado para la determinación de los índices de iodo (60) se reseña a continuación:

1) *Solución de monobromuro de iodo Hanus*

a) 13,6 g de iodo químicamente puro se disuelve en 825 ml de ácido acético glacial con agitación y calentamiento. La solución se enfría y 25 ml de la misma se pipetea en 200 ml de H_2O y se titulan con tiosulfato 0,1 N de factor conocido.

b) 3 ml de bromo químicamente puro se adicionan desde una bureta a 200 ml de ácido acético glacial, se mezclan bien y 5 ml de esta solución se diluyen con 150 ml de agua, adicionando posteriormente 10 ml de solución de ioduro potásico al 15 %. El iodo liberado se valora con solución 0,1 N de tiosulfato sódico. El consumo para los 5 ml de la solución de bromo deberá ser aproximadamente el 80 % del consumido para los 25 ml de la solución de iodo.

La cantidad de solución de bromo que se ha de adicionar a los restantes 800 ml de solución de iodo se calcula como sigue:

$$y = 800 \frac{\text{consumo de } S_2O_3Na_2 \text{ por la solución de iodo} / 25}{\text{consumo de } S_2O_3Na_2 \text{ por la solución de bromo} / 5} =$$

$$= \frac{\text{consumo de solución de iodo} \cdot 160}{\text{consumo de solución de bromo}}$$

Se mezclan a continuación, se diluye a 1 litro con ácido acético y se cierra la botella color ambar con un tapón de vidrio. Hacemos un ensayo en blanco en cada determinación o con cada serie de determinaciones simultáneas de una muestra al mismo tiempo.

- 2) Solución valorada de tiosulfato 0,1 N.
- 3) Solución de yoduro potásico al 15 %.
- 4) Solución indicadora de almidón.

Proceso:

Tomamos una muestra cuya valoración consuma al menos el 60 % del blanco. Si la valoración de la muestra da menos de 60 % del blanco esto indica que no hay bastante reactivo presente para que se verifique la reacción, en este caso repetimos el análisis con una muestra más pequeña.

La muestra disuelta en cloroformo o tetracloruro de carbono, en un frasco de iodo se calienta, si es necesario para disolverla, se enfría hasta la temperatura ambiente y adicionamos a continuación 25 ml de la solución de Hanus. Colocamos el mismo volumen de disolvente en otro frasco al que le agregamos también los 25 ml de la solución de Hanus, agitando los frascos para una segura homogeneización. Las muestras se dejan por 30 minutos agitándolas ocasionalmente; al cabo de este tiempo adicionamos de 50-100 ml de agua y 15 ml de solución de yoduro potásico. El iodo liberado se titula con solución 0,1 N de tiosulfato hasta que el color haya casi desaparecido, entonces se agregan unos ml de solución de almidón y se continúa la valoración hasta que el color azul se pierde. Los frascos deben de agitarse completa y vigorosamente cuando la reacción está cerca del punto final, para tener la seguridad de que todo el iodo de la capa clorofórmica ha sido extraído.

Cálculos

$$\begin{aligned}
 \text{N.º de iodo} &= \frac{\text{A.N. del tiosulfato} \cdot 126,9 \cdot 9.100}{\text{gramos de muestra} \cdot 1000} = \\
 &= \frac{\text{centígrados de iodo}}{\text{gramos de muestra}}
 \end{aligned}$$

A = ml de tiosulfato consumidos para el blanco — ml de tiosulfato consumidos por la muestra.

Para compuestos insaturados, no bien definidos, no es completamente necesario hacer uso del peso molecular. Cuando se determinan compuestos definidos, el peso molecular del compuesto debe sustituir el valor

126,9 dividiendo por 2 tantas veces como dobles enlaces estén presentes ya que dos equivalentes de iodo equivalen a un doble enlace. En este caso la ecuación vendría dada en % del compuesto.

D E N S I D A D E S

β-felandreno

Peso pignómetro de 10 cc + <i>β</i> -felandreno.	18,3945
Peso pignómetro.	8,4856
	9,9089
Peso pignómetro con H ₂ O destilada	20,1731
Peso pignómetro vacío	8,4856
	11,6895
Densidad: <i>β</i> -felandreno	$\frac{9,9089}{11,6895} = 0,8479$

Esencia de limón

Peso pignómetro + esencia de limón.	18,3365
Peso pignómetro	8,4852
	9,8513

Densidad de la esencia de limón:

$$\frac{9,8513}{11,6875} = 0,8429$$

Limoneno

Peso pignómetro + limoneno	18,3394
Peso pignómetro	8,4850
	9,8544

Densidad limoneno: $\frac{9,8544}{11,6875} = 0,8431$

β-pineno

Peso pignómetro + <i>β</i> -pineno	18,5150
eso pignómetro	8,4848
	10,0302

$$\text{Densidad: } \frac{10,0302}{11,6875} = 0,8582$$

CALCULOS PARA LA IODACION

Si *M* es el peso molecular de la sustancia problema y por el *N* es el n.º gramos o fracción que se toman de la misma se tendrá:

$$\frac{(A-B) 0,1 \cdot f \cdot M}{N} = X \text{ ml de tiosulfato}$$

- A = ml de tiosulfato consumido por blanco.
- B = ml de tiosulfato consumido por la muestra.

Como cada doble enlace equivale a dos átomos de yodo se tendrá que el n.º de yodos adicionados por peso molecular *M* de la muestra problema serán *2n* (siendo *n* = n.º dobles enlaces).

$$\text{Luego } \frac{2n \cdot 22400 \text{ ml}}{X \text{ ml}} = \frac{100 \%}{Y}$$

Y será el % de iodación de la muestra valorada

También a partir del *X* anterior tendremos:

$$\frac{X \text{ ml}}{2000} = n.º \text{ dobles enlaces} = H$$

$$\frac{M}{M'} = \frac{Pm \text{ del polímero}}{Pm \text{ del monómero}} = n.º \text{ de unidades monoméricas} = P$$



considerando un doble enlace por unidad monomérica se tendrá

$$P = 100 \%$$

$$Z \% \text{ de Iodación} = \frac{100 H}{P}$$

$$H = Z \%$$

Manera de hacer el cálculo sin necesidad de acudir al conocimiento del Pm.

$$Z \% \text{ Iodación} = \frac{100 H}{P} = \frac{100 \frac{X}{2000}}{P} = \frac{X}{20P} = \frac{X}{20 \frac{M}{M'}} = \frac{M'X}{20M} \text{ y como}$$

$$X = \frac{(A-B) 0,1 \cdot fM}{N}$$

M = peso molecular de la muestra.

M' = peso molecular del monómero.

tendremos

$$Z \% \text{ iodación} = \frac{M' (A-B) 0,1 fM}{20 M} = \frac{M'(A-B) 0,1 f m}{20 MN} = \frac{M'(A-B) f}{200 N}$$

Hicimos numerosas experiencias a fin de poder determinar cuáles serían las condiciones más óptimas para que la fijación del iodo tuviese lugar; en el caso concreto del monómero β -pineno, preparamos solución que contenía 5 ml del monómero en 100 ml de solución, tomando posteriormente 5 ml, 4 ml, 2 ml, 1,6 ml, 1,0 ml, 0,8 ml, y finalmente 0,4 ml que equivalían respectivamente a 0,25 ml, 0,20, 0,10, 0,08 0,06, 0,05, 0,04 y 0,02 ml de pineno. Cada uno de estos ensayos los hicimos por duplicado, así como también los blancos correspondientes a cada toma de la solución madre. Los tantos por ciento de consumo de tiosulfato 0,1 N de la muestra respecto al blanco aumentaban conforme crecían los % anteriores. Cuando la relación de consumo muestra-blanco era superior al 75 % los resultados de la iodación para este monómero eran bastantes correctos. La literatura indica que esta

relación debe ser superior al 60 %, sin embargo nosotros para valores del 60 al 73 % los resultados obtenidos eran más bien bajos oscilando las iodaciones entre el 90 % al 96 % y siendo superiores a este último valor cuando la relación era también superior al 73 %.

El cuadro que a continuación se indica, expresa todo cuanto decimos. Como se ve en el mismo se consigue adicionar iodo no sólo al doble enlace sino también abrir el endociclo completando sus valencias con iodo, es decir, consumiendo cuatro átomos de iodo por peso molecular.

Se repitieron estas experiencias para β -felandreno, preparando solución del monómero en las mismas condiciones que las del β -pineno pero tomando muestras tan sólo de 2 ml, 1,6 ml, 1,2 ml, 0,8 ml y 0,4 ml. Los valores de consumo en ml de tiosulfato, para la muestra y blanco y su relación en %, así como los ml de iodo adicionado por peso molecular y % de iodación de las muestras, son como se indica en la tabla de la página siguiente. Se observa que son un poco más altos que en el caso del β -pineno.

A la vista de los resultados anteriores decidimos tomar para los restantes monómeros y polímeros, muestras comprendidas dentro de esos rangos y no verificar nuevas series de experiencias.

Así realizadas, los resultados obtenidos fueron buenos para los monómeros restantes, limoneno, esencia de limón y octeno-1. En el caso de los polímeros son bajos para el poli β -pineno, poliesencia de limón y poli β -felandreno, bastante bajo para el polilimoneno y bastante bueno para el poliocteno. Estos resultados son:

EXPERIENCIAS DE IODACION CON β -PINENO ($d = 0,8582$)

Peso en gramos	ml tomados del solución al 5 %		ml equivalentes de pineno	Consumo en ml de disulfato 0,1 N f - 1			Relección Prob/blanco en %	ml de iodo adicionado por P. Mol.	dobles enlace adicionado por P. Mol.	N.º de iodo ó eq de iodo/9 de muestra
				Blanco	Muestra	Diferencia				
0,21455	5	ml	0,25 ml	56,16	23,03	33,13	41,00	2100	1,05	195,93
0,21455	5	"	0,25 "	56,53	23,24	32,99	41,11	2091	1,044	195,12
0,17164	4	"	0,20 "	56,53	25,74	30,79	45,53	2439	1,22	227,70
0,17164	4	"	0,20 "	56,53	25,69	30,84	45,44	2443	1,222	228,00
0,08582	2	"	0,10 "	56,53	34,70	21,83	61,38	3459	1,730	322,78
0,08582	2	"	0,10 "	56,53	34,80	21,73	61,56	3441	1,720	331,31
0,06866	1,6	"	0,08 "	56,16	37,41	18,75	66,51	3713	1,856	346,54
0,06866	1,6	"	0,08 "	56,16	37,25	18,91	66,32	3745	1,872	349,50
0,05149	1,2	"	0,06 "	56,27	41,11	15,16	73,05	4004	2,00	373,63
0,05149	1,2	"	0,06 "	57,27	41,11	15,16	73,05	4004	2,00	373,63
0,04291	1,0	"	0,05 "	56,27	43,61	12,66	77,50	4012	2,01	374,40
0,04291	1,0	"	0,05 "	56,27	43,56	12,71	77,41	4028	2,014	375,88
0,03433	0,8	"	0,04 "	56,16	45,95	10,21	81,81	4044	2,022	377,40
0,03433	0,8	"	0,04 "	56,16	46,00	10,16	81,90	4024	2,012	375,56
0,01716	0,4	"	0,02 "	56,27	51,16	5,11	90,91	4049	2,025	377,88
0,01716	0,4	"	0,02 "	56,27	51,27	5,00	91,11	3962	1,981	369,75

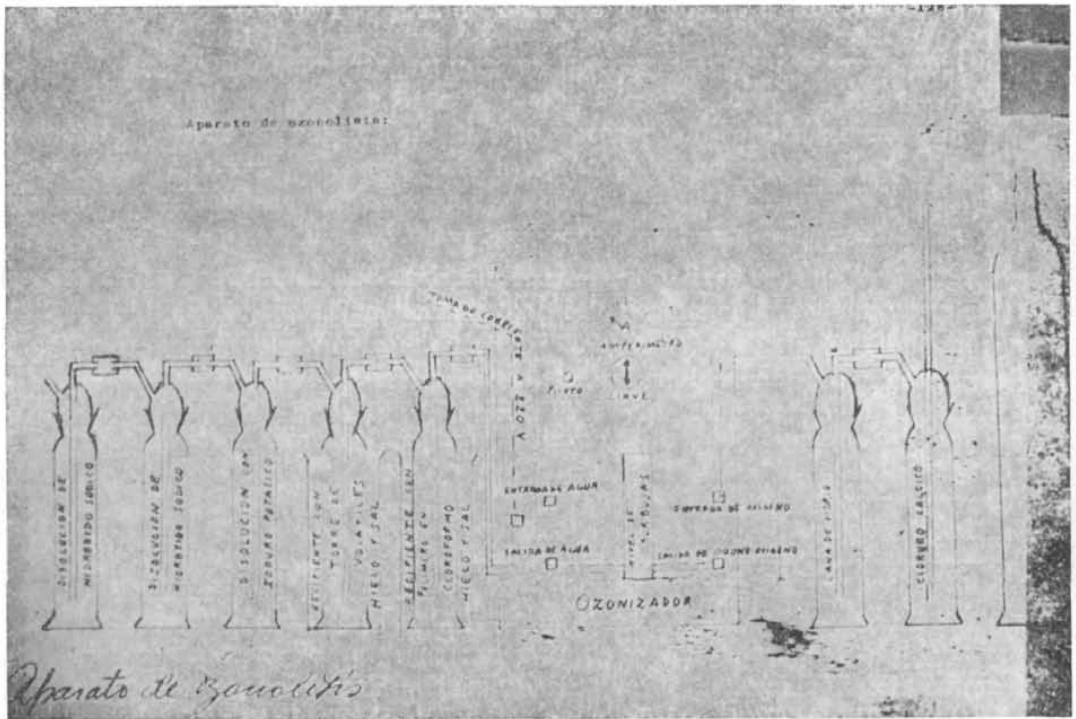


EXPERIENCIAS DE IODACION DE β -FELANDRENO ($d = 0,8479$)

Peso en gramos	ml tomados de solución al 5 %	ml equivalentes de β -felandreno	Consumo en ml de Iosulfato 0,1 N f = 1			Relación Prob:blanco en %	ml de Iodo adicionado por P. Mole.	dobles enlaces adicionados por Peso molecular	N.º de Iodo 6 cg de Iodo/g de muestra
			Blanco	Muestra	Diferencia				
0,08479	2,00 ml	0,10 ml	54,20	33,60	20,60	61,99	3304	1,65	308,30
0,08479	2,00 "	0,10 "	54,20	33,50	20,80	61,81	3320	1,66	309,80
0,06783	1,60 "	0,08 "	54,20	36,10	16,10	66,60	3629	1,664	338,60
0,06783	1,60 "	0,08 "	54,20	36,10	16,10	66,60	3629	1,664	338,60
0,05087	1,20 "	0,06 "	54,10	39,20	14,90	72,45	3983	1,99	371,70
0,05087	1,20 "	0,06 "	54,10	39,10	15,00	72,27	4010	2,00	374,20
0,03392	0,80 "	0,04 "	54,10	43,85	10,25	81,05	4109	2,06	383,40
0,03392	0,80 "	0,04 "	54,10	43,70	10,30	80,96	4129	2,065	385,30
0,01696	0,40 "	0,02 "	54,10	48,90	5,20	90,38	4170	2,085	389,00
0,01696	0,40 "	0,02 "	54,10	48,90	5,20	90,38	4170	2,085	389,00

gas presente y en consecuencia conociendo el tiempo de la experiencia relacionar la indicación dada por el nivel de burbujas con el volumen desplazado, así pudimos comprobar este nivel para diferentes posiciones siendo los resultados que obtuvimos bastante correctos, ni que decir tiene que en el cálculo de estos resultados tuvimos en cuenta la presión de vapor de agua a la temperatura de la experiencia.

APARATO DE OZONOLISIS



OZONIZACION

Un peso de 0,5 g de polímero lo disolvíamos en 100 ml de cloroformo colocándolo a continuación en la torre n.º 3.

En la torre n.º 5 poníamos disolución de yoduro potásico al 10 % en cantidad suficiente al objeto de retener el ozono no utilizado en la ionización.

	ml de iodo adicio- nado por P.M.	Dobles enla- ces/Pm
limoneno	3944	1,972
esencia de limón	3880	1,94
octeno-1	1978	0,989
poli- β -pineno	21678	10,84
poliesencia de limón.	7816	3,91
poli- β -felandreno	9832	4,92
polilimoneno	8822	4,40
poliocteno	1882	0,99
β -pineno	2000	2,00
β -felandreno.	2000	2,00

OZONOLISIS

Para calcular el número de dobles enlaces existentes en los polímeros obtenidos, seguimos el método debido a Whitmores (56). Este se basa en una ozonolisis del polímero obtenido y destilación posterior del compuesto. Según la cantidad de ozono retenido, se conoce el número de dobles enlaces. Los resultados obtenidos, tanto para los polímeros como para los monómeros, fueron correctos. El aparato de obtención de ozono se reseña a continuación.

DESCRIPCION DEL APARATO DE OZONOLISIS

El ozonizador utilizado era del tipo STAGE KG el cual funciona a 220 V. En él se tienen las siguientes partes:

- Una entrada y salida de agua para la refrigeración del mismo.
- Una entrada de oxígeno y salida de la mezcla oxígeno-ozono.
- Un nivel de burbujas a fin de poder graduar el volumen de gas que circula por el sistema, dosificable a voluntad, por el simple hecho de abrir o cerrar la llave de salida de oxígeno de la bala, con lo que la concentración en % de ozono en la corriente gaseosa circulante por el aparato es a su vez variable.
- Una llave de dos posiciones (abierto y cerrado) con piloto, para su puesta en funcionamiento.
- Una toma para la corriente a 220 V.
- Una salida para el aspirador.
- Una toma para tierra a fin de que las descargas que puedan producirse no afecten al operador.

Anexos a este Ozonizador se tiene:

- A) Bala de oxígeno.
- B) Bala de nitrógeno.
- D) Torre n.º 1 con cloruro cálcico.
- E) Torre n.º 2 con lana de vidrio.
- F) Torre n.º 3 como torre de reacción.
- G) Torre n.º 4 ó torre de recogida de volátiles.
- H) Torre n.º 5 que contiene disolución de yoduro potásico.
- I) Torre 6 y 7 con disolución de hidróxido sódico, destructoras de ozono residual.

El funcionamiento del todo es el siguiente:

El oxígeno procedente de la bala pasa por las torres núms. 1 y 2 para entrar en el ozonizador, del mismo sale la mezcla oxígeno-ozono, con un tanto % variable de ozono, según la altura del nivel de burbuja, altura que a su vez está en razón directa de la velocidad de salida de oxígeno por la bala.

La mezcla oxígeno-ozono que sale del ozonizador, entra en la torre n.º 3 dentro de la cual se ha colocado la disolución del polímero en el disolvente, en nuestro caso, cloroformo; la torre n.º 4, está destinada a recoger los volátiles que puedan producirse como consecuencia del arrastre de la corriente oxígeno-ozono. Ambas torres, tanto la 3 como la 4, se colocan en el interior de dos recipientes con hielo y sal, al objeto de tener temperaturas por debajo de los 0° C del orden de -5 a -15° C.

La torre n.º 5 que contiene disolución de yoduro potásico, puede cumplir dos fines: a) destruir el ozono por liberación de yodo o también b) aprovechar este yodo liberado para valorándolo con tiosulfato poder determinar la cantidad de ozono que no se utilizó en la reacción en un tiempo determinado y con un flujo también determinado, valor que restado del producto en otra experiencia en las mismas condiciones (blanco), sólo que sin disolución de polímero, nos da la cantidad de ozono consumido por la disolución polimérica y de aquí determinar % de dobles enlaces de la sustancia problema.

Las torres núms. 5 y 6 sirven para retener ozono que haya podido pasar a través del sistema anterior y de esta forma no afectar al operador.

Al objeto de comprobar el contador de burbujas instalamos en la experiencia en blanco y a continuación de la torre n.º 4 un sistema cerrado en él se medía la corriente gaseosa por desplazamiento de agua y así cuando todo un volumen grande de agua había sido desplazado, midiendo la temperatura y presión dentro de ese recipiente, sabíamos el volumen de

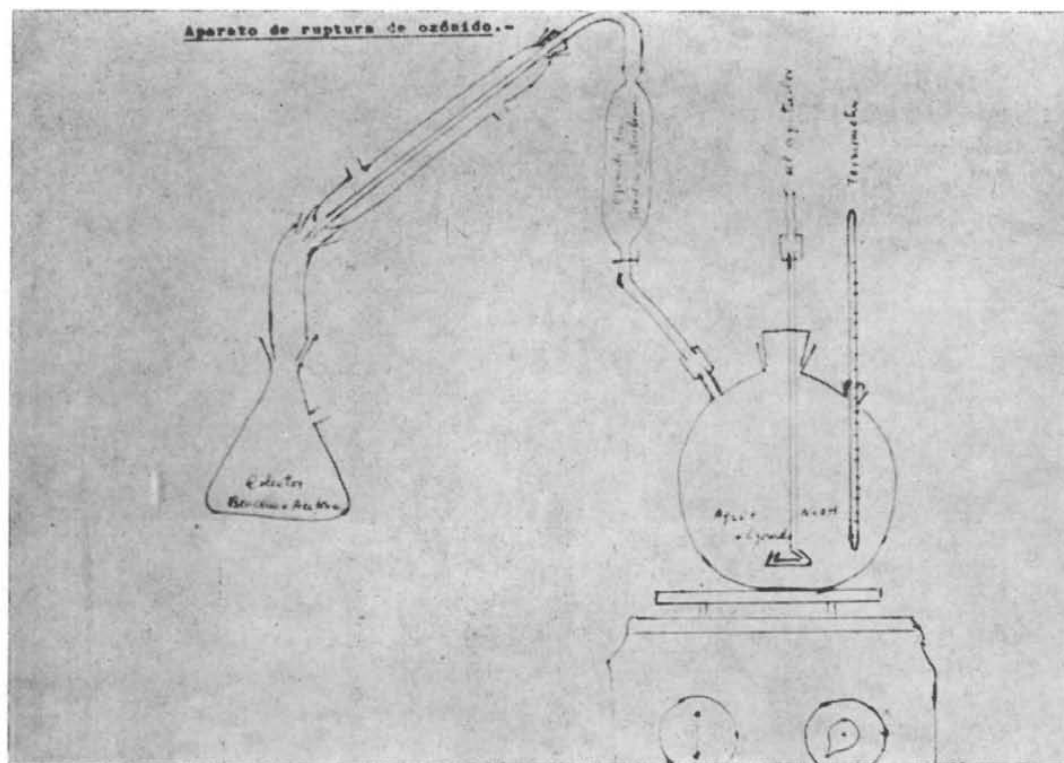
En las torres 6 y 7 colocábamos disolución de hidróxido sódico al 5 %.

Cerrando el sistema, abríamos la llave de la bala de oxígeno, haciéndolo pasar a través de todo el conjunto por unos minutos, a continuación poníamos el ozonizador en funcionamiento y mediante llaves de tres pasos adecuadas hacíamos pasar la corriente ozonizadora en principio no regular, por una derivación del sistema que iba a las torres 6 y 7 y de ahí al exterior, al cabo de un par de minutos cambiamos la dirección de la corriente ozonizadora haciéndola entrar por las torres de reacción, a partir de este momento manteníamos una velocidad de corriente gaseosa constante, contábamos el tiempo de ozonización que solía ser de aproximadamente una hora, ya que en experiencias realizadas observamos que al cabo de los 30 minutos todo el polímero se había ozonizado. Para realizar esta comprobación, tomamos dos pesos iguales de polímeros disueltos en la misma cantidad de cloroformo y los ozonizamos pero dando distintos tiempos 30 y 60 minutos respectivamente, destilamos el disolvente observando que el peso del ozónido obtenido era el mismo, con lo cual determinamos que 60 minutos era un tiempo suficiente para la ionización total.

Al cabo de este tiempo recogíamos la disolución de ozónido en cloroformo observando siempre una tonalidad de color más o menos intensa de la disolución al mismo tiempo que una capa aceitosa superficial; destilamos a vacío de (unos mm de Hg), colocando a continuación el matraz que contenía el ozónido en desecador hasta peso constante. Como los polímeros, retienen algún cloroformo, en cada caso, hacíamos un ensayo en blanco, consistente en poner igual cantidad de polímero y disolvente, que en la muestra original, destilándola también hasta peso constante. El disolvente retenido en el ensayo en blanco, era deducido del peso incrementado, en la muestra ionizada. Teniendo en cuenta el peso de monómero o polímero ozonizado y el peso de ozónido obtenido, calculamos en cada caso el de ozono absorbido, los moles de ozono absorbidos por peso molecular así como los moles de ozono por unidad de repetición. Los resultados fueron los siguientes:

Monómero	% en peso de ozono absorbido	Moles calculados/ moles de sustancia
β -pineno	70,63	2,00
β -felandreno	72,70	2,06
Octeno-1	42,21	0,985
Esencia de limón	71,98	2,04
Limoneno	73,09	2,07

APARATO DE RUPTURA DE OZONIDO



METODO DE OBTENCION DE OAg_2

Se mezclan dos soluciones de nitrato de plata e hidróxido sódico, preparadas ambas con agua exenta de carbónico y en proporciones equimoleculares, el precipitado que se forma se separa por decantación, lavándose repetidas veces con agua exenta de carbónico, se filtra y a continuación se seca a temperatura comprendida entre 85-88° C, en corriente de aire exenta también de carbónico.

Para realizar esto último, colocamos el óxido de plata humedecido en un frasco lavador, dentro de una estufa graduable de temperatura. Por una parte el frasco lavador comunica con la bomba de vacío a fin de hacer circular aire por el mismo. por la otra parte estaba en comunicación con dos torres, la primera que contenía disolución de NaOH al 10 % y la segunda (que es la que se unía directamente al frasco lavador que contenía

Pm	Polímeros	% en peso ozono absorbido	moles de O ₃ absor- bido/Pm	moles calcula- dos/unidad de repetición
1762	Poli-β-pineno	43,96	15,13	1,15
745	Poli-β-felandreno	41,0	6,35	1,14
600	Polilimoneno	27,82	3,47	0,78
570	Polímero de la esen- cia de limón	35,78	4,27	1,02
1632	Polioceno	2,93	0,99	0,068

Teniendo en cuenta por una parte que según el mecanismo de polimerización era lógico suponer que se produciría en la ruptura de los ozónidos ácido fórmico y por otra parte que el cloroformo en medio alcalino es capaz de dar este ácido según la reacción



es por lo que convenía enrasar el ozónido a un volumen determinado, a la mitad de ese volumen vaporizarle el cloroformo y el residuo resultante disolverlo en benceno. Someter ambas fracciones bencénica y clorofórmica al proceso de ruptura que se indica a continuación, de esta forma teníamos la seguridad de que si posteriormente encontrábamos ácido fórmico en el proceso mencionado en la fracción bencénica es porque, un grupo = CH₂ estaba presente en la sustancia antes de ser ionizada.

Profeso de ruptura

Hemos utilizado el método de Assinger (61) que precisa suspensión alcalina de óxido de plata.

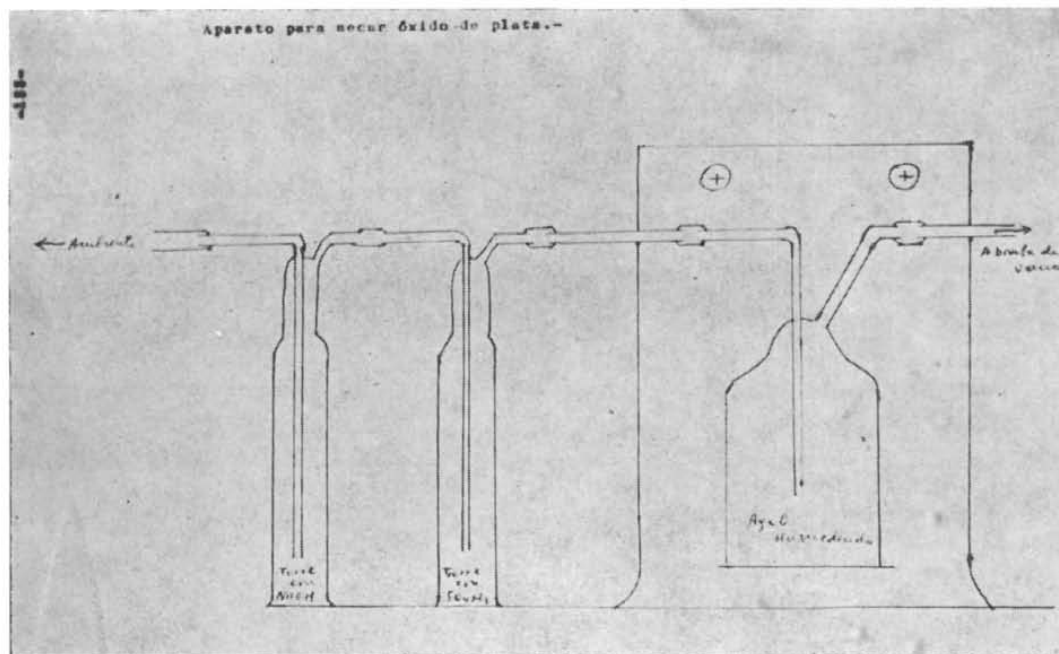
En un matraz de tres bocas, la central para el agitador y en las laterales pusimos termómetro y embudo de bromo, respectivamente, colocamos una cantidad pesada de óxido de plata (que obteníamos se indica a continuación de este proceso) triple a la del ozónido calculado y una disolución de NaOH al 10 %, en cantidad suficiente para poder efectuarse la agitación. Una resistencia eléctrica eleva la temperatura de la reacción a 90° C. Con agitación constante, se deja caer gota a gota, la disolución de ozónido, sin que la temperatura baje de 80° C a fin de que el disolvente benceno se vaya evaporando a la misma velocidad que cae al reactor.

Acoplábamos en la parte superior del tubo de bromo codo con refrigerante y colector para recoger el benceno y la acetona que se haya podido formar en este proceso de ruptura.

el OAg_2 humedecido) que contenía ácido sulfúrico concentrado. Es decir el sistema se forma así:

Torre de sosa-torre de ácido sulfúrico-estufa (dentro de la cual está el producto a secar) bomba de vacío, (para establecer la corriente de aire).

APARATO PARA SECAR OXIDO DE PLATA



ENSAYOS CUALITATIVOS

Detección de reductores

Utilizamos para esta detección permanganato potásico en medio alcalino.

El método es el siguiente:

A 2 ml de agua o etanol adicionamos 0,1 g (0,2 ml) del compuesto a examinar, a continuar y gota a gota solución de $MnO_4^- K$ al 2 % con agitación hasta que un color púrpura del permanganato persiste.

Si el color no desaparece al cabo de 0,5 a 1 minuto esperamos por cinco minutos, agitando de vez en cuando. Caso de que al cabo de este tiempo

Durante este proceso, el ozónido se rompe y los aldehidos que se obtienen, se oxidan a ácidos dando lugar a las sales correspondientes a los mismos. El tiempo de reacción, varía entre 30-40 minutos. Después de evaporado todo el disolvente se agita durante unas 3 horas más, para tener la seguridad de que la ruptura y oxidación del ozónido ha sido completa.

La disolución alcalina se filtra, separamos así la plata metálica y sus compuestos, enrasando a continuación el filtrado a un volumen determinado.

De esta disolución alcalina tomábamos muestras medidas que después acidificamos para la determinación cualitativamente de

- A) Reductores.
- B) Cromatografía sobre papel.
- C) Acidos hidroxámicos (previa obtención de los mismos).
- D) Cetonas.
- E) Aldehidos.
- F) Acido fórmico.
- G) Metil cetonas.

y cuantitativamente de:

Acido fórmico
metil-cetonas
grupos carbonilo
acetona
equivalentes de neutralización.

po desaparezca el color púrpura dejamos caer más gotas de MnO_4K . El color debe de persistir por 5 minutos.

Cromatografía sobre papel

Preparamos cromatogramas frente a fórmico testigo. El disolvente que nos fue mejor, entre los varios empleados, fue una mezcla de butanol : acético : agua en la proporción 4 : 1 : 1 respectivamente; el tiempo de desarrollo puede oscilar de 12 a 18 horas.

Revelados los mismos se observó en todos ellos manchas débiles tanto del problema como del fórmico testigo, la causa hay que suponerla originada en la posible vaporización del fórmico dentro de la cámara cromatográfica.

Pensamos que el hidroxámico del fórmico, sería menos volátil por su mayor peso molecular; obtuvimos éste y efectivamente utilizando el mismo disolvente encontramos manchas claras y perfectamente definidas.

A la vista de este resultado decidimos obtener los hidroxámicos de todos los filtrados al objeto de poder detectar con seguridad si en los mismos, estaba o no presente el ácido fórmico.

El método seguido (62) para la obtención y detección cromatográfica de ácidos hidroxámicos es el siguiente:

Reactivos

- 1) Obtención del éster del ácido problema.
- 2) Solución saturada de clorhidrato de hidroxilamina en alcohol metílico.
- 3) Solución de alcoholato sódico.

Proceso

Un volumen del problema, se evapora a sequedad en medio alcalino y una vez frío se dejan caer sobre él 40 ml de alcohol absoluto, neutralizando a continuación con SO_3H_2 conc. alcanzando este punto se adicionan 2 ml más del ácido, procediéndose seguidamente a la esterificación por un tiempo no inferior a 7 horas (tiempos menores producen manchas cromatográficas débiles), al cabo de las cuales se deja enfriar el matraz de reacción y seguidamente se neutraliza cuidadosamente con alcoholato sódico hasta $\text{pH} = 7$.

Se mezclan a continuación 75 ml de disolución 2, con 50 ml de la 3, filtramos, obtenemos un eluido claro.

50 ml de este eluido se adicionan al éster anterior obtenido, se agita el conjunto, se filtra si hay turbidez y del líquido obtenido se toman muestras para cromatografía sobre papel.

Los resultados cromatográficos obtenidos con este sistema fueron correctos. El Rf de las manchas detectadas coinciden con el ácido hidroxámico del fórmico testigo.

Detección de ácido fórmico

La detección de ácido fórmico también se hizo con el ensayo del Cl_3Fe , como especificamos seguidamente

Pusimos en un tubo de ensayo disolución de ácido fórmico, le adicionamos NH_3 diluido en exceso y después calentamos hasta expulsión del exceso, esto ocurría cuando el pH era de aproximadamente 5; en este punto enfriamos la disolución, dejando caer sobre la misma unas gotas de Cl_3Fe , así obtuvimos la coloración rojiza que justamente desaparecía al adicionar ClH diluido.

La reacción era sensible hasta 0,05 %; a la concentración de 0,005 por mil la tonalidad rojiza era muy dudosa.

Obtuvimos los siguientes resultados:

<i>S u s t a n c i a</i>	<i>R e a c c i ó n</i>
Poli- β -pineno.	Positivo
Poli- β -felandreno.	Positivo
Poli-limoneno	Positivo
Poli-esencia de limón	Positivo
Poli-octeno-1	Positivo
β -pineno	Positivo
β -felandreno	Positivo
Limoneno	Positivo
Esencia de limón	Positivo
Octeno-1.	Positivo

Estos valores demuestran que está presente el fórmico, lo cual coincide con la prueba de reductores.

Detección de grupos carbonilos

Se ha utilizado el método 2-4-dinitro-fenil-hidracina, el proceso es el siguiente:

1 ó 2 gotas del compuesto se colocan en un tubo de ensayo con 2 ml de alcohol etílico al 95 %, se mezclan bien y a continuación se adicionan sobre 3 ml de solución de 2-4-dinitrofenil-hidracina. Se agita fuertemente y se espera por 15 minutos, caso de que el precipitado no se forme inmediatamente.

Los resultados obtenidos son:

<i>S u s t a n c i a</i>	<i>Reacción</i>
Poli- β -pineno	Positiva
Poli- β -felandreno.	Positiva
Poli-limoneno	Positiva
Poli-esencia de limón	Positiva
Poli-octeno-1	Positiva
β -pineno.	Positiva
β -felandreno.	Positiva
Limoneno	Positiva
Esencia de limón	Positiva
Octeno-1	Negativo

Detección de aldehidos

Se ha utilizado el reactivo Fuchsin-aldehido (63), el método es el siguiente:

Reactivo

Se disuelve 0,5 g de Fuchsin pura (clorhidrato de pararosanilina) en 500 ml de agua destilada se agita y se filtra la solución. Se satura 500 ml de agua destilada con dióxido de azufre y se mezcla con la solución filtrada anterior, dejando en reposo el conjunto por doce horas.

Proceso

Colocamos 2 ml del reactivo en un tubo de ensayo adicionando a continuación 1 ó 2 gotas del compuesto a ensayar, se espera 3 ó 4 minutos si antes no se forma color. El color puede variar de azul a púrpura.

Los resultados han sido siempre negativos en todos los casos, lo que demuestra que los procesos de oxidación en el desdoblamiento de los ozónidos fueron correctos.

Detección de metil-cetonas

Este método, llamado del iodoformo (64), se emplea para la determinación de metil-cetonas, y consiste en lo siguiente:

Colocamos cuatro gotas de líquido ó 0,1 g de sólido en un tubo de ensayo de 15 mm de diámetro. Adicionamos 5 ml de dioxano y agitamos hasta que la muestra esté bien disuelta. Agregamos 1 ml de hidróxido de sódico al 10% y a continuación solución de iodo-ioduro de sódico con agitación hasta que un ligero exceso dé un color oscuro de iodo. Si consumimos menos de 2 ml de solución de iodo, colocamos el tubo de ensayo en un baño de agua manteniendo la temperatura constante a 60° C, adicionando solución de iodo con agitación hasta que un ligero exceso del mismo dé un definitivo color moreno a la solución del tubo de ensayo, no debiendo desaparecer el color en el transcurso de 2 minutos, si ello ocurre, debemos seguir adicionando disolución de iodo hasta conseguirlo. Este exceso de iodo desaparece por adición de unas gotas de solución de hidróxido sódico al 10%. Llenamos el tubo con agua y esperamos 15 minutos. Si el compuesto es un sólido es aconsejable recojamos el iodoformo sobre un filtro y determinar el punto de fusión, como así lo hicimos siendo éste de 119,5° C. Si el iodoformo es rojizo disolvemos en 3-4 ml de dioxano y adicionamos 1 ml de NaOH al 10% agitando hasta que un ligero color limón permanecía. Entonces diluíamos con agua, filtrábamos y en el sólido determinábamos el punto de fusión.

Reactivo

La solución iodo-ioduro sódico se obtiene adicionando 200 g de ioduro sódico y 100 g de iodo a 800 ml de agua destilada agitando hasta que la solución sea completa.

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

<i>S u s t a n c i a</i>	<i>R e a c c i ó n</i>
β -pineno	Positivo
β -felandreno	Negativo
Limoneno	Positivo
Esencia de limón	Positivo
Octeno-1	Negativo
Poli- β -felandreno	Negativo
Poli- β -pineno	Positivo débil
Polilimoneno	Positivo
Poliesencia de limón	Positivo
Polioceno-1.	Negativo

Detección de acetona

Los ensayos se hicieron en la fracción bencénica dando el siguiente resultado:

<i>Sustancia</i>	<i>Reacción</i>
β -pineno	Negativo
β -felandreno	Negativo
Limoneno.	Negativo
Esencia de limón	Negativo
Octeno-1	Negativo
Poli- β -pineno	Positivo
Poli- β -felandreno	Negativo
Poli-limoneno	Negativo
Poli-esencia de limón	Indicios despreciable
Poli-octeno-1.	Negativo

Determinación de ácido fórmico

Se han hecho las determinaciones cuantitativas siguiendo el método dado por Villavechia (65) que a continuación indicamos.

Método

Tomamos un volumen de disolución correspondiente aproximadamente a 0,1 g del ácido en examen, neutralizamos exactamente a $\text{pH} = 7$ con disolución de NaOH y diluimos a un litro. A esta disolución adicionamos cloruro mercúrico en proporción en peso 15 veces superior a la del ácido. El cloruro mercúrico viene disuelto en 200 ml de agua. Calentamos al baño maría durante 30 á 45 minutos hasta que el precipitado de cloruro mercurioso se ha sedimentado. Agregamos después poco a poco y agitando una disolución diluida de hidróxido sódico hasta que el precipitado amarillo-pardo que se forma al principio ya no desaparece, en este punto el pH viene a ser de aproximadamente 6. Calentamos, durante otra media hora en baño maría, neutralizando a continuación otra vez hasta $\text{pH} = 7$; cuando el precipitado se ha separado bien desapareciendo prácticamente la coloración del líquido sobrenadante, añadimos unos 10 ml de ClH concentrado, siguiendo el calentamiento media hora más. Finalmente, recogemos el precipitado en un crisol Gooch previamente tarado, lavamos cuidadosamente con agua caliente, secamos a 100°C durante 6 horas y finalmente, después

de estar un cierto tiempo en un desecador a vacío, lo pesamos. 1 g de cloruro mercurioso equivale a 0,0975 de ácido fórmico.

Poli-β-pineno

De una solución que contenía 0,4964 g en 125 ml tomamos 50 ml, o sea 0,1985 g y al precipitar en ella el cloruro mercurioso, según el método descrito obtenemos un peso de cloruro mercurioso de 0,0492 g y para el peso molecular del polímero que es 1762 tendríamos

$$(1762 \cdot 0,0492 \text{ g}): 0,1985 = 436,72 \text{ g de Cl}_2\text{Hg}_2$$

como 1 g de cloruro mercurioso equivale a 0,0975 g de ácido fórmico los 436,71 equivaldrán a 42,58 g o a $42,58 : 46 = 0,925$ moles de HCOOH/peso molecular.

Poli-β-felandreno

De una solución que contenía 0,2255 g en 100 ml tomamos 25 ml que equivalen a (0,2255 : 4) g obteniendo un precipitado de Cl₂Hg₂ de 0,037 g lo que para el peso molecular habría dado

$$(745 \cdot 0,037): \frac{0,2255}{4} \text{ g} = 489,0 \text{ g de Cl}_2\text{Hg}_2$$

que equivalen a $489 \cdot 0,0975 = 47,67$ g de ácido fórmico o sea $47,67 : 46 = 1,036$ moles de HCOOH/peso molecular.

Poli-octeno-1

Tomamos 20 ml de una solución que en 100 ml contenía 0,745 g del polímero o sea 0,149 g, dándonos un precipitado de Cl₂Hg₂ de 0,047 g y para el peso molecular del polímero que es de 1632 nos daría un valor de precipitado de 514,7 g que equivaldrían a $514,7 \cdot 0,0975 = 50,18$ g de ácido fórmico, es decir, 1,09 moles de HCOOH/peso molecular.

Polilimoneno

Partimos de 20 ml de una solución que en 100 ml contenía 0,52 g por lo que tomamos una muestra de 0,104g la cual nos dió un precipitado de Cl₂Hg₂ de 0,0965 g y para el peso molecular de 600 nos habría dado

553,84 g lo que equivaldría a 54 g de ácido fórmico o lo que es igual a 1,17 moles/peso molecular.

Poliesencia de limón

Tomamos 25 ml de una solución que en 125 ml contenía 1,0042 g o lo que es igual partimos de 0,2008 g los cuales dieron un precipitado de 0,17 g. De haber tratado el peso molecular habríamos obtenido 465,8 g de Cl_2Hg_2 que equivalen a $465,8 \cdot 0,0975 = 45,41$ g, es decir a $45,41 : 46 = 0,98$ moles de ácido fórmico por peso molecular del polímero.

Resumen:

Poli- β -pineno	contiene	0,925 moles/Pm
Poli- β -felandreno	"	1,036 " "
Polioceno-1	"	1,09 " "
Polilimoneno	"	1,17 " "
Poliesencia de limón	"	0,98 " "

METIL-CETONAS

Resumen de resultados obtenidos:

Poli- β -pineno	0,229 grupos metil-cetona/Pm
Poli-limoneno	2,46 " " /Pm
Poli-esencia de limón	2,79 " " /Pm
Poli- β -felandreno	(Despreciable)
Poli-octeno-1	0,00 grupos metil-cetona/Pm

Determinación de metil-cetonas

Empleamos el método del yodoformo (64), el mismo que para las determinaciones cualitativas.

Poli- β -pineno Pm = 1762

40 ml de muestra que contenía 0,4964 g en 125 ml le adicioné 40 ml de yodo 0,1 N de factor 1,153 que equivalen a $1,153 \cdot 40 = 46,12$ ml de yodo 0,1 N.

Después del proceso consumí 45,15 ml de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N f = 0,994 que equivalen a $45,15 \cdot 0,994 = 44,88$ ml de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N f = 1.

Por tanto los 125 ml o sea los 0,4964 g de polímero consumirían

$$(46,12 - 44,88) \frac{125}{40} = 3,37 \text{ ml y el Pm}$$

$$\frac{3,37 \cdot 1762}{0,4964} = 13755 \text{ ml } 0,1 \text{ N} \quad 1375,7 \text{ ml } 1 \text{ N}$$

$$\text{y por tanto a } \frac{1375,7}{6} = 0,229 \text{ grupos metil cetona}$$

Las reacciones que tienen lugar son:



Poli-octeno

Se ha partido de 0,744 g que se llevan a 100 cc.

Se toman 5 ml de muestra de los 100 ml que se llevó la muestra de 0,744 g los que consumen 37,8 ml de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N f = 0,994; a la muestra se había adicionado 40 ml iodo 0,1 N f = 0,93933.

Cálculo

$$\begin{array}{r} 37,8 \times 0,994 = 37,5732 \\ 40 \times 0,03033 = 37,5732 \\ \hline 0,-- \end{array}$$

Es decir, no se producen en la ozonolisis ni acetona ni metilcetonas.

Polilimoneno

Se toman 5 cc de la muestra que fue llevada a 100 ml, se adicionaron 40 ml de iodo 0,1 N f = 1,15304, se consumieron 39,95 ml de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N f = 0,994.

Cálculos

$$1,153 \times 40 = 46,12 \text{ ml}$$

$$0,994 \times 39,95 = 39,71 \text{ "}$$

$$6,41 \text{ ml}$$

Luego los 100 ml consumirían:

$$6,41 \times 20 = 128,2 \text{ ml } 0,1 \text{ N} \text{ ————— } 12,82 \text{ ml } 1 \text{ N}$$

$$\text{Por tanto: } \begin{array}{r} 12,82 \\ \times \\ \hline \end{array} \begin{array}{r} \text{—————} \\ 0,52 \text{ grs polímero} \\ 600 = \text{Pm polímero} \end{array}$$

$$X = \frac{600 \times 12,82}{0,52} = 14792 \text{ ml}$$

$$\frac{14792}{6.000} = 2,46 \text{ equivalentes de metil-cetonas}$$

Poli-β-felandreno

5 ml de muestra que contenía 0,2255 g de polímero en 100 ml consumieron 46,35 ml de $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ 0,1 N $f = 0,994$, previamente a la muestra se le había adicionado 40 ml de iodo 0,1 N $f = 1,153$.

$$40 \times 1,153 = 46,12 \text{ ml}$$

$$46,35 \times 0,994 = 46,07$$

$$\text{Diferencia } 46,12 - 46,07 = 0,05 \text{ ml}$$

para los 0,2255 g tendríamos

$$\frac{100}{5} \times 0,05 = 1 \text{ ml de tiosulfato } 0,1 \text{ N}$$

el peso molecular consumiría

$$\frac{745}{0,2255} = 3303 \text{ ml } 0,1 \text{ N} \longrightarrow 330,3 \text{ ml } 1 \text{ N}$$

$$\text{que equivalen a } \frac{330,3}{6.000} = 0,055 \text{ ml de metil cetonas por peso molecular}$$

Prácticamente Cero

Poliesencia de limón

Tomo 5 ml de la muestra que en 125 ml contenían 1,0042 de polímero.

Consumen 34,50 ml de $S_2O_8Na_2$ 0,1 N f = 0,994.

Adicioné previamente 40 ml de iodo 0,1 N f = 1,153.

$$\begin{array}{rcl} 40 \times 1,153 & = & 46,12 \text{ ml} \\ 34,50 \times 0,994 & = & 34,29 \text{ "} \end{array}$$

$$11,83 \text{ ml}$$

Los 125 ml consumirían $11,83 \times 25 = 295,75$ ml y el peso molecular de 570

$$\frac{295,75 \times 570}{1,0042} = 167870 \text{ ml } 0,1 \text{ N} \longrightarrow 16787 \text{ ml } 1 \text{ N}$$

$$\text{que equivalen a } \frac{16787}{6.000} = 2,700 \text{ Eq de metil cetonas/Pm}$$

Determinación de grupos carbonilo

Usamos el método debido a K. G. Stone (67). El fundamento y realización del mismo es el siguiente:

Empleamos clorhidrato de hidroxilamina que al reaccionar con el grupo carbonilo da la cetoxima correspondiente, liberándose agua y ClH , el cual es valorado con disolución de hidróxido sódico alcohólico. Los reactivos que empleamos son los siguientes:

A) Disolvemos 35 grs de clorhidrato de hidroxilamina en 160 ml de agua enrasando a un litro con alcohol etílico del 95 %. Ajustamos el pH de esta disolución a 2,5 con ácido clorhídrico 0,02 N.

B) Disolución de hidróxido sódico alcohólico 0,02 N.

Proceso

Tomamos 100 ml de reactivo A), añadimos muestra pesada o volumen determinado de la misma de una concentración adecuada, mezclamos bien y al cabo de 15 minutos valoramos potenciométricamente hasta que el pH sea de 2,5. A partir del número de ml consumidos de hidróxido para alcanzar el mencionado pH, calculamos la riqueza en grupos carbonilo según se desprende de las reacciones que tienen lugar.

Poli-β-pineno

Partimos de 40 ml de muestra que en 125 ml contenía 0,4964 g y después de sometida al proceso mencionado nos consumió 53,3 ml de NaOH 0,02 N de factor 1,08 que equivalen a 1,151 ml N por lo que los 0,4964 g nos consumirían $(1,151 \cdot 125) / 40 = 3,598$ ml N y el peso molecular de 1762 habría gastado 12700 ml N, o sea, que en este peso molecular habrían 12,77 grupos carbonilo.

Poli-β-felandreno

Partimos de 40 ml de muestra que en 100 ml contenía 0,2255 g de polímero. Esta muestra consumió 30,5 ml de NaOH 0,02 N, $f = 1,08$ que equivalen a 32,94 ml 0,02 N $f = 1$ y a 0,659 ml N. Luego para los 0,2255 g de polímero se habrían consumido $(0,659 \cdot 100) / 40 = 1,647$ ml N y para el peso molecular de 745 se consumirán $(745 \cdot 1,647) / 0,2255 = 5441$ ml N. Es decir, en el peso molecular habrían contenidos 5,44 grupos carbonilo.

Poli-esencia de limón

Se parte de 1,0042 g de polímero que se llevaron a 125 ml y de los cuales se han tomado 25 ml que consumen 2,9 ml 0,02 N de factor 1,08 que equivalen a 1,566 ml N. Luego para los 125 ml se consumirían $1,566 \cdot 5 = 7,83$ ml; por lo que el peso molecular consumiría $(570 \cdot 7,83) / 1,0042 = 4445$ ml que corresponden a 4,45 grupos carbonilo por peso molecular.

Polioceno

Se parte de 0,744 g que se llevan a 100 ml, 20 ml consumen 4,5 ml de NaOH 0,02 N $f = 1,08$ que equivalen a $4,5 \cdot 1,08 = 4,86$ ml 0,02 N = 0,0972 ml 1 N, luego los 100 ml consumirían $0,0972 \cdot 5 = 0,486$ ml y finalmente el peso molecular de 1632 debería consumir

$$\frac{1632 \cdot 0,486}{0,744} = 1066 \text{ ml 1 N o sea } 1,06 \text{ equivalentes}$$

de grupos carbonilos por peso molecular.

Polilimoneno

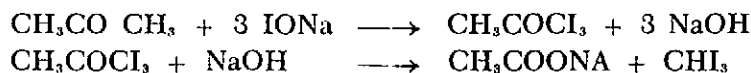
Partimos de 0,52 g de polímero que llevo a 100 ml de los que tomo 20 ml, los cuales se consumen 27,73 ml de NaOH 0,02 N de f 1,08, o sea $27,73 \cdot 1,08 = 29,05$ ml 0,02 N por lo que los 0,52 g de muestra consumirían 149,75 ml 0,02 N $f = 1$ que equivaldrían a 2,995 ml 1 N y el peso molecular gastaría

$$\frac{600 \cdot 2,995}{0,52} = 3456 \text{ ml o sea el polímero}$$

contendría 3,46 grupos carbonilo/peso molecular.

Determinación de acetona

Para la determinación de acetona se siguió el método del hipiodito (66), las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



La acetona es oxidada a triiodoacetona por el hipiodito y este compuesto se hidroliza a acetato y iodoformo por el hidróxido presente.

Proceso

A 30 ml de hidróxido sódico 1 N puestos previamente en un frasco con tapón esmerilado dejamos caer una muestra que contenga del orden de 20-25 mg de acetona y a continuación disolución valorada 0,2 N de iodo gota a gota, con agitación rotatoria, hasta aproximadamente 25 ml. Cerramos y esperamos alrededor de 15 minutos acidificando entonces con ClH. Valoramos el iodo liberado con tiosulfto sódico 0,1 N de factor conocido, empleando almidón en el punto final.

Resultado

Poli- β -pineno	0,103 Equiv./Pm
Poli- β -felandreno	Negativo
Polioceno-I	Negativo
Polilimoneno	Negativo
Poliesencia de limón	Negativo

EQUIVALENTES DE NEUTRALIZACIÓN

Un volumen medido del enrasado de la fracción clorofórmica, lo acidificábamos con ClH hasta pH ligeramente ácido, en estas condiciones obteníamos un precipitado que filtrábamos sobre placa filtrante y después de lavar varias veces con agua destilada, lo arrastrábamos por lenta disolución con varias porciones de éter, evaporábamos el éter y a la masa resultante de carácter claramente ácido le determinábamos el equivalente de neutralización.

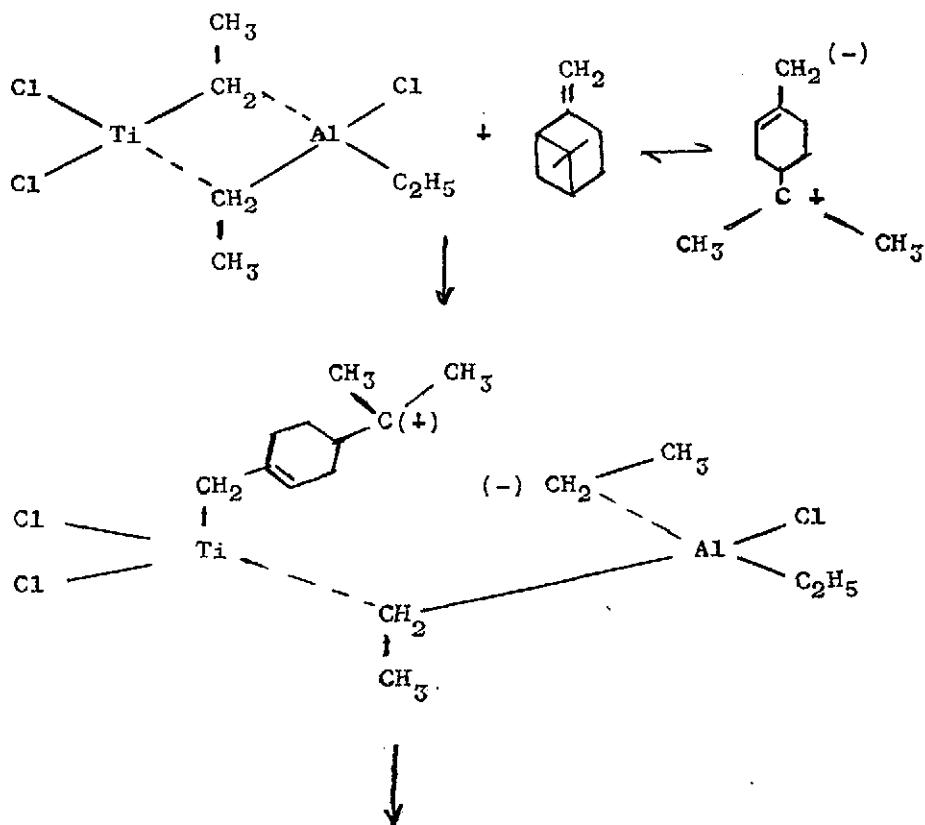
Los resultados han sido los siguientes:

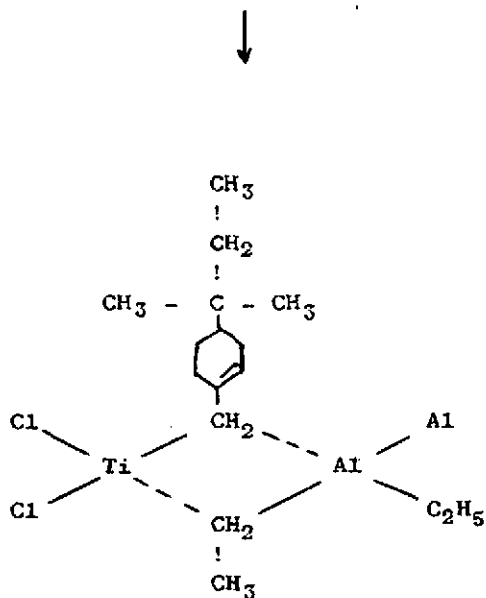
	<i>Equivalente de neutralización</i>
Poli-β-pineno	201
Poli-β-felandreno	190
Poli-limoneno	194
Poliesencia de limón	203
Poli-octeno	0
β-pineno	184
β-felandreno	104
Limoneno	186
Esencia de limón	174
Octeno-1	0

Aplicando el mecanismo de polimerización a los monómeros, tendremos para cada uno de ellos las estructuras siguientes:

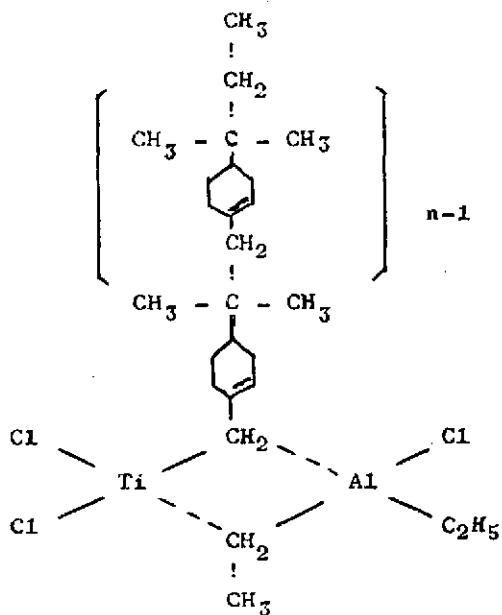
Caso del poli-β-pineno

A)

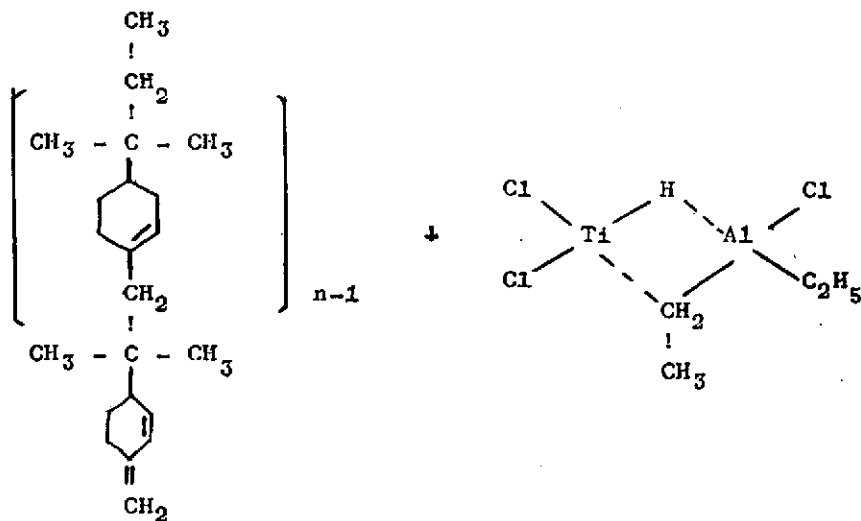




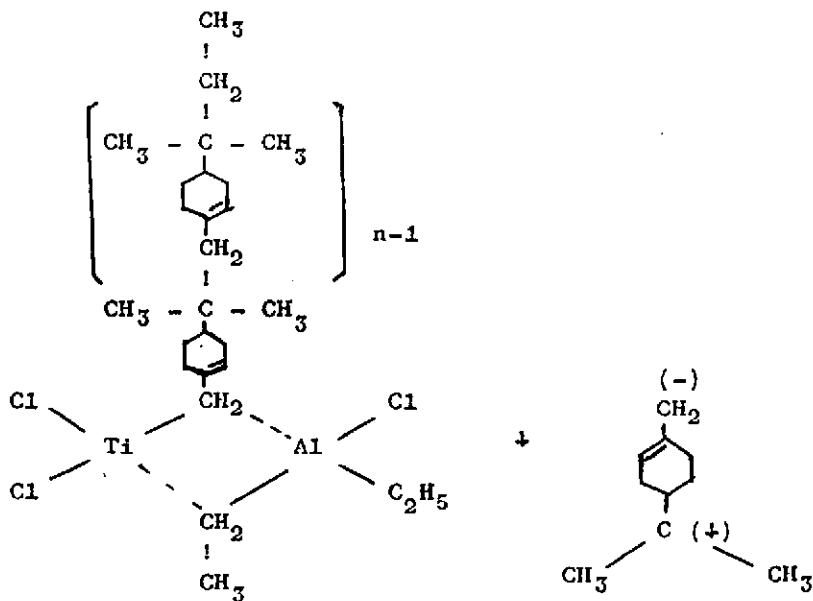
y para n adiciones se tendrá finalmente la estructura



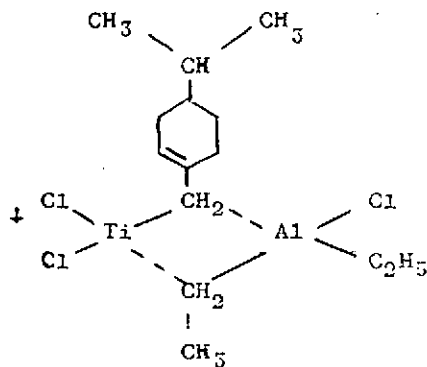
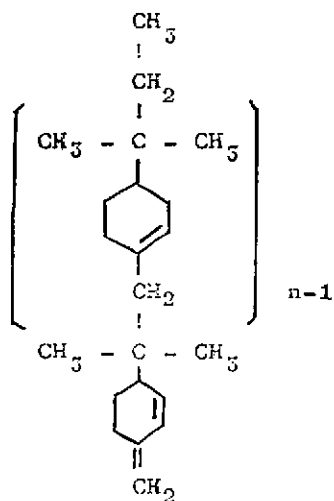
dando finalmente por desproporcionamiento



o por adición de una nueva molécula de monómero

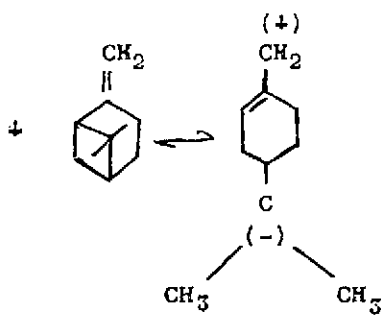
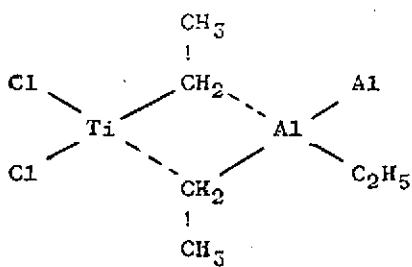


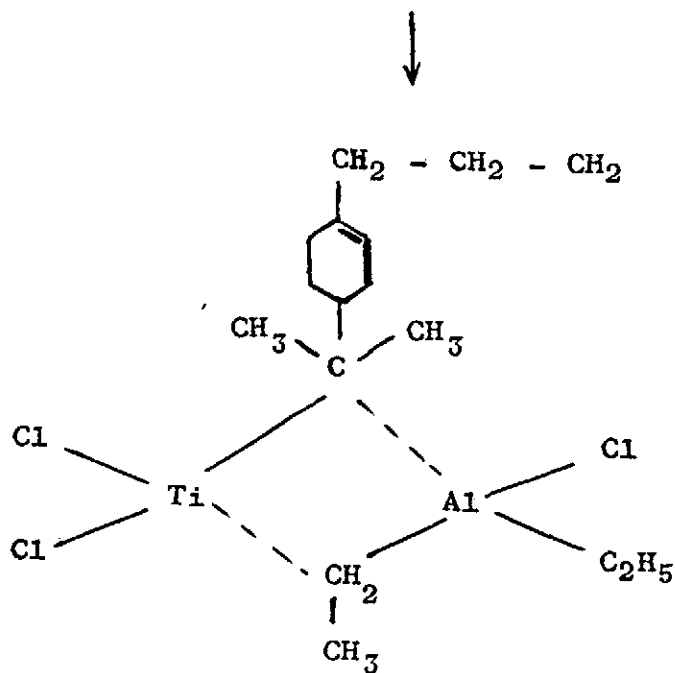
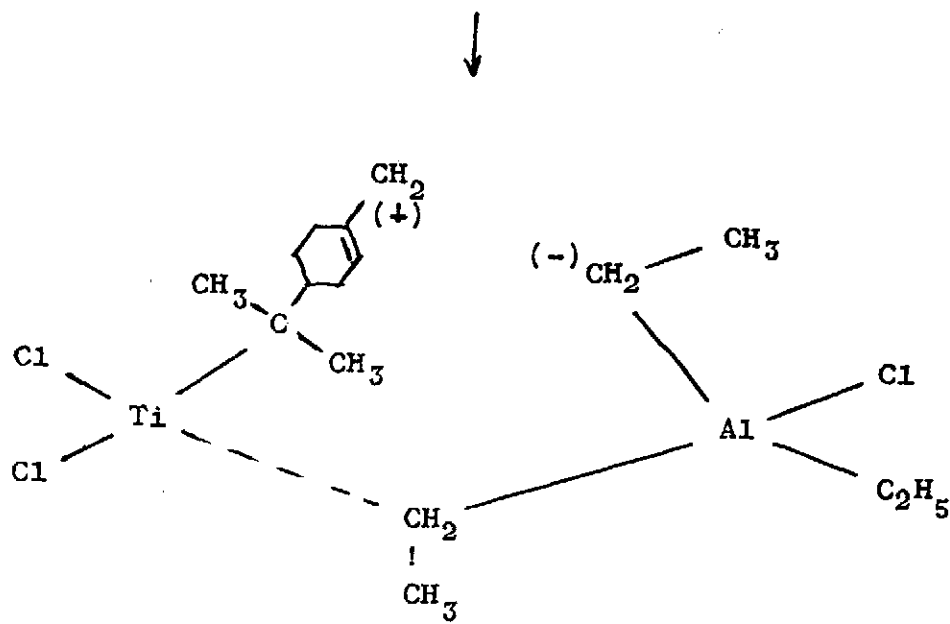
dando finalmente



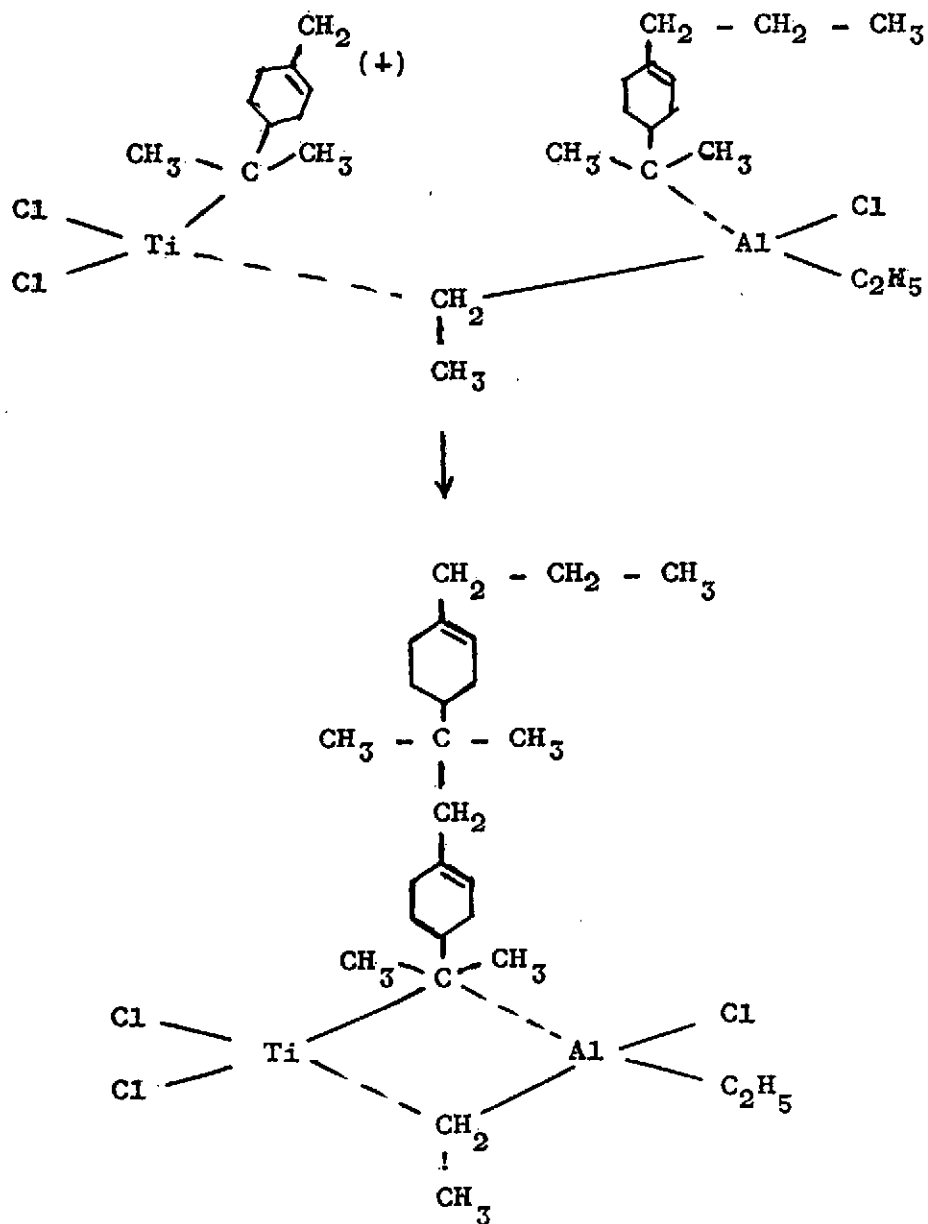
B)

También puede ocurrir que

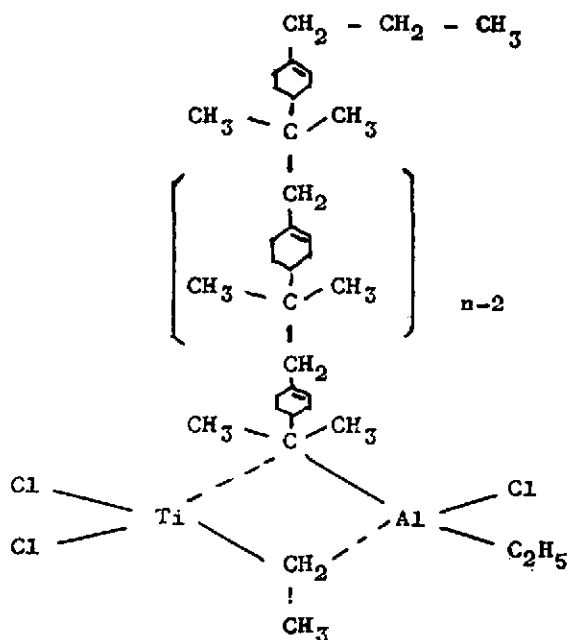




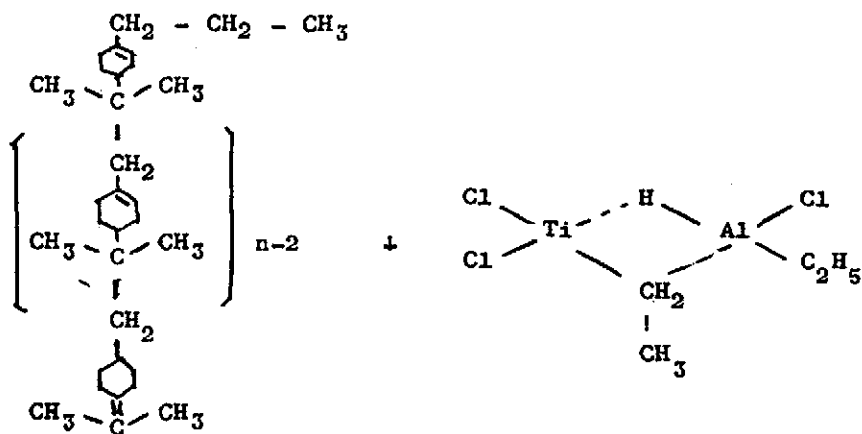
para una segunda adición

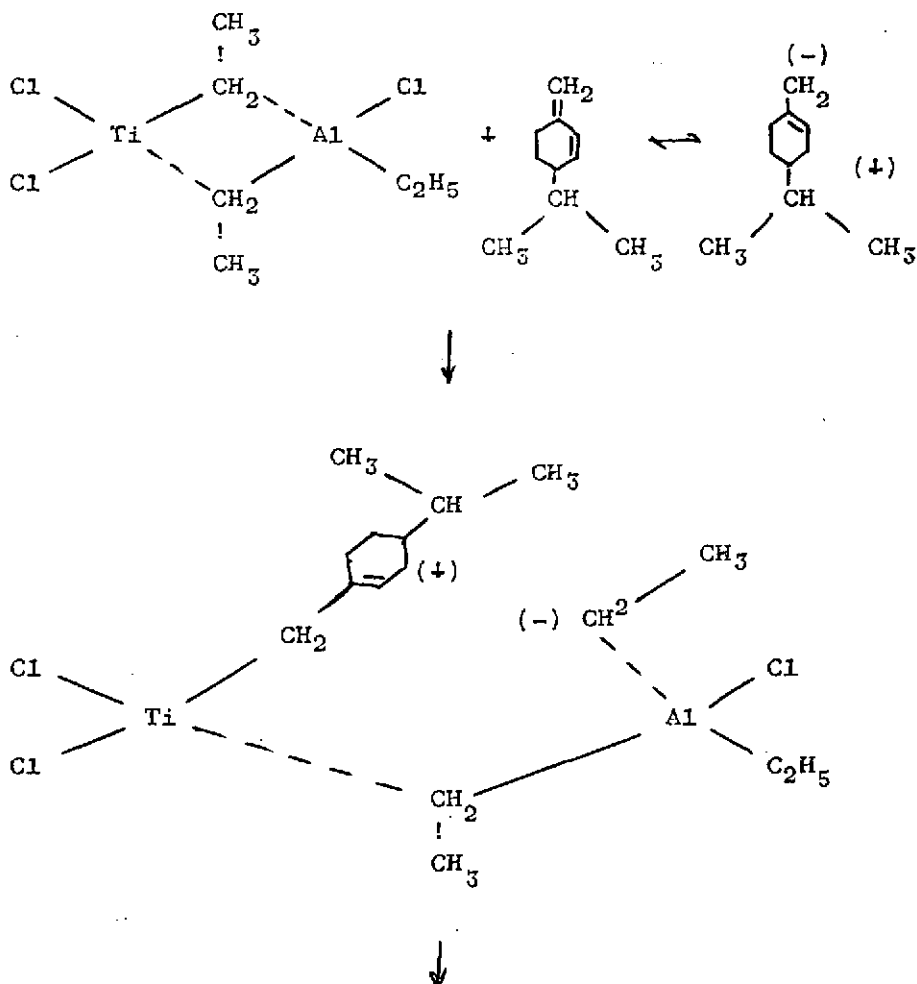


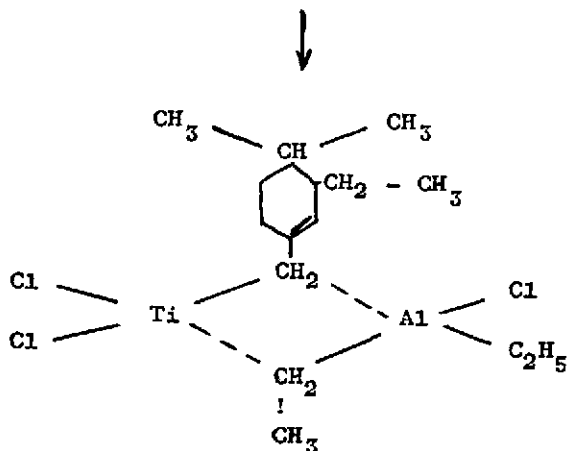
para n adiciones, tendremos



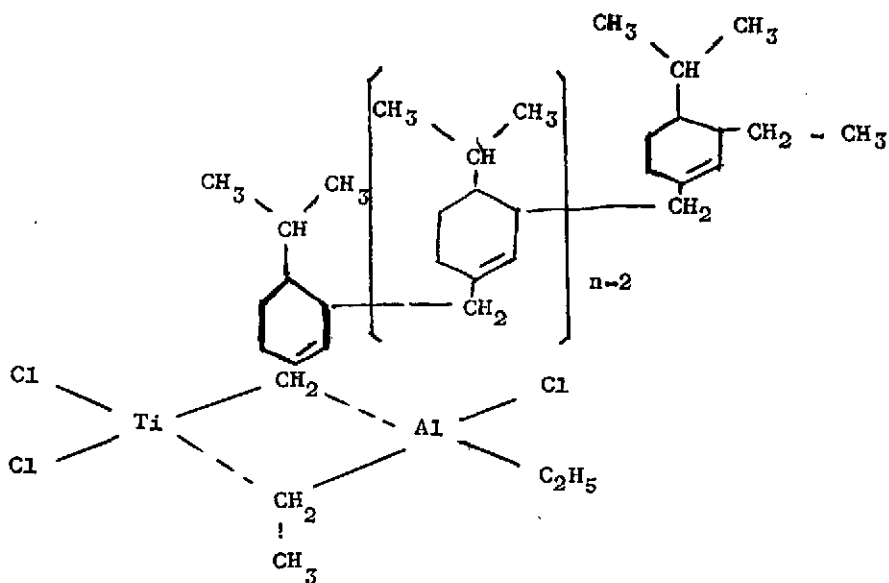
teniendo finalmente



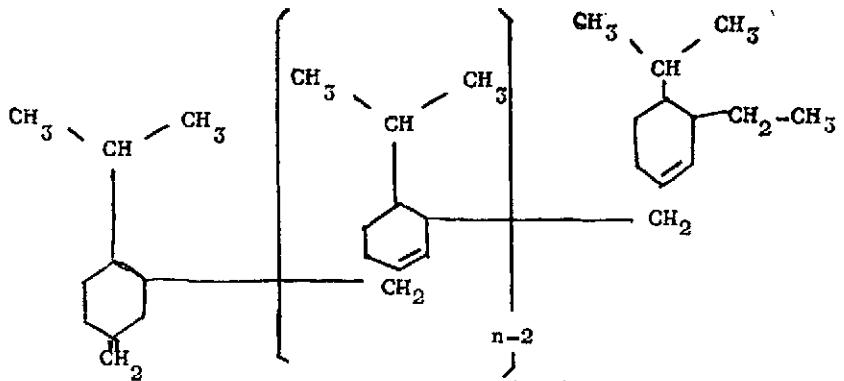
Caso del poli- β -felandreno



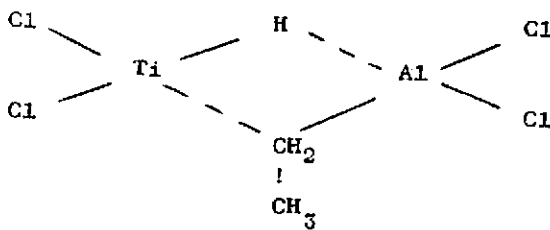
para n adiciones se tendrá:



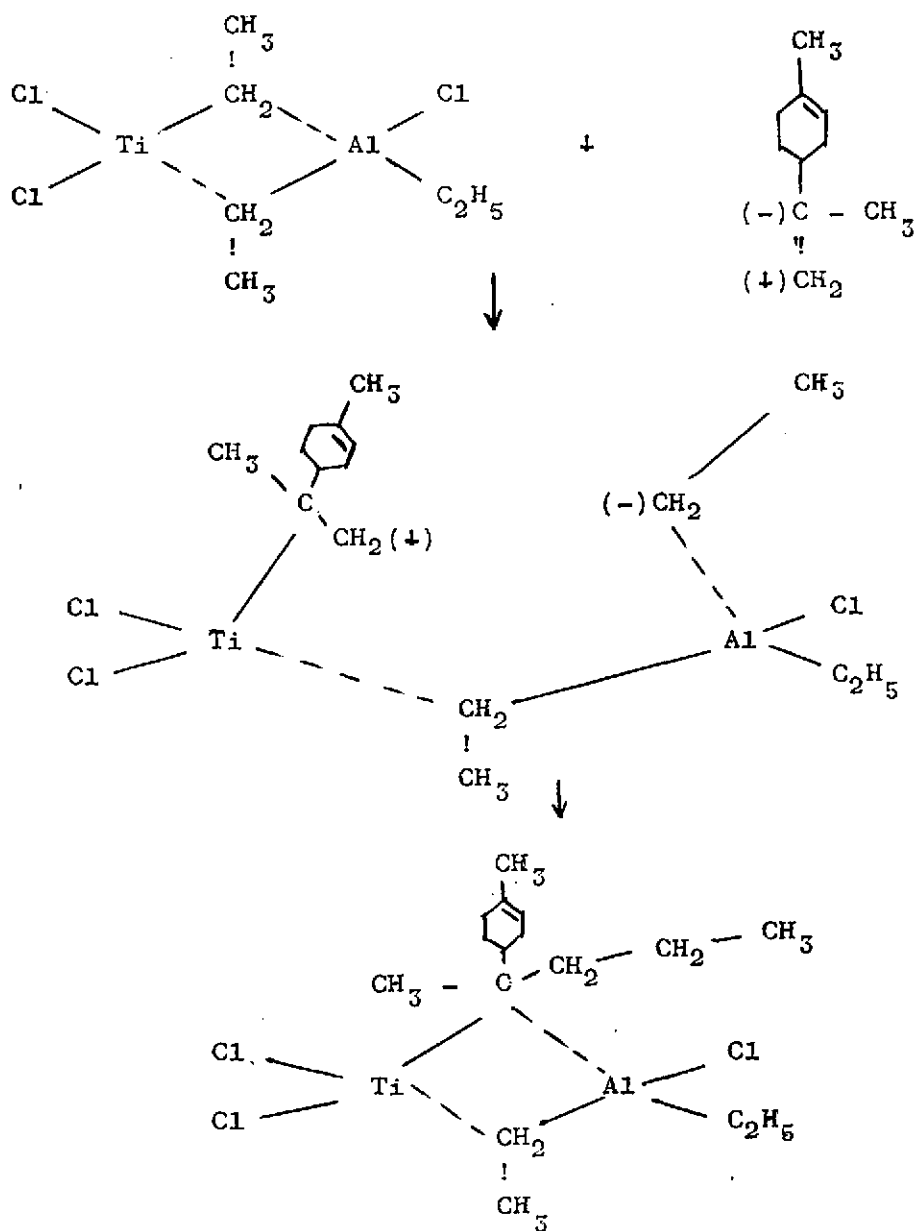
que por desproporcionamiento daría



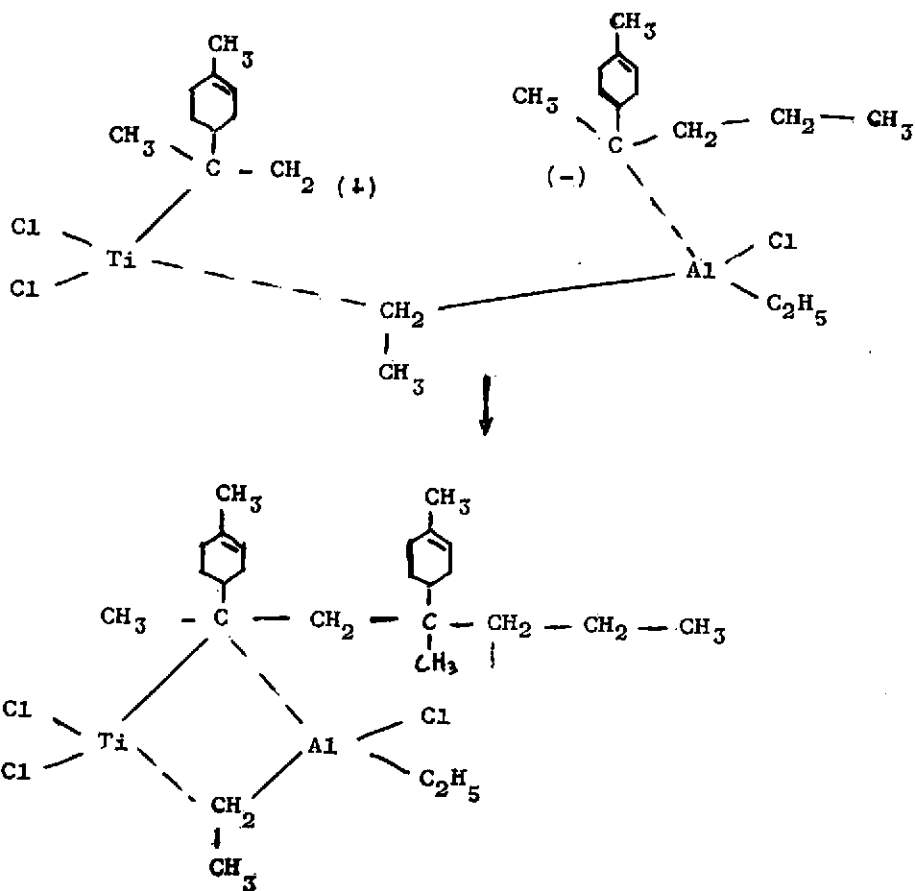
+



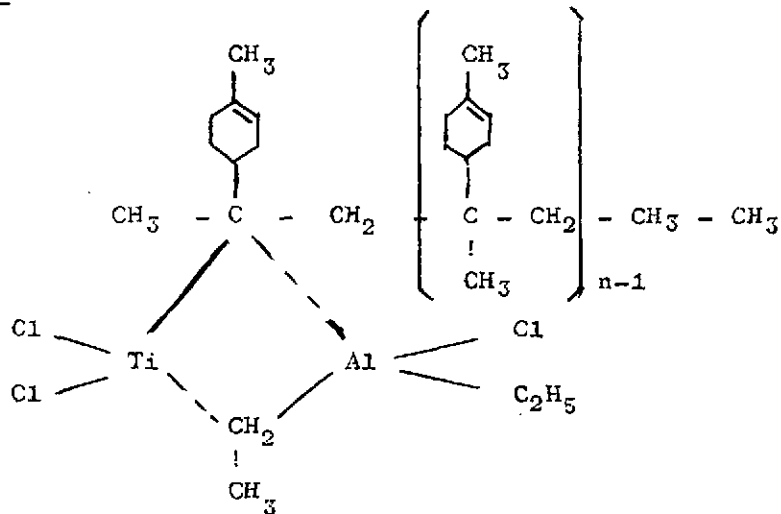
Caso de Limoneno



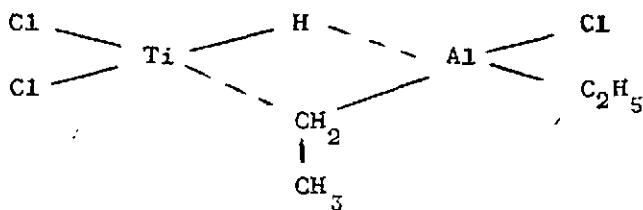
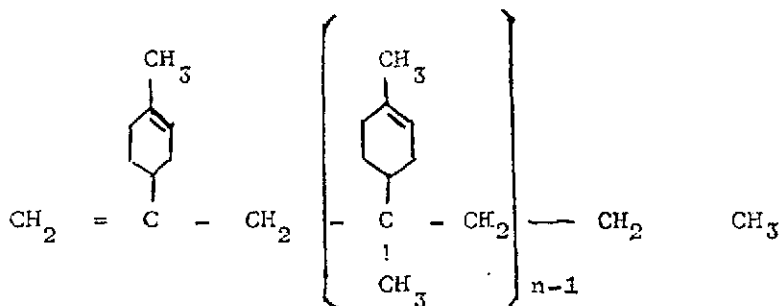
para una 2ª adición

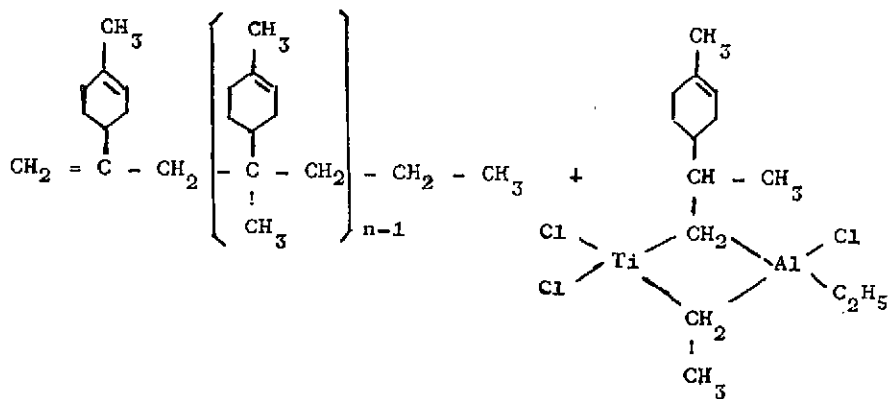
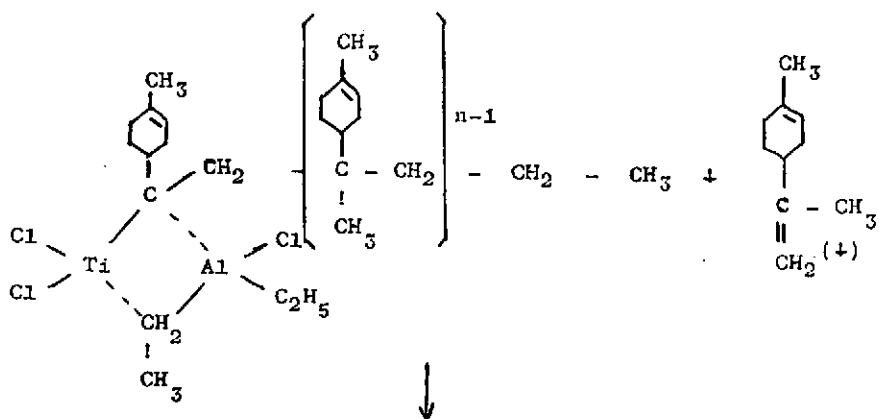


y para n adiciones

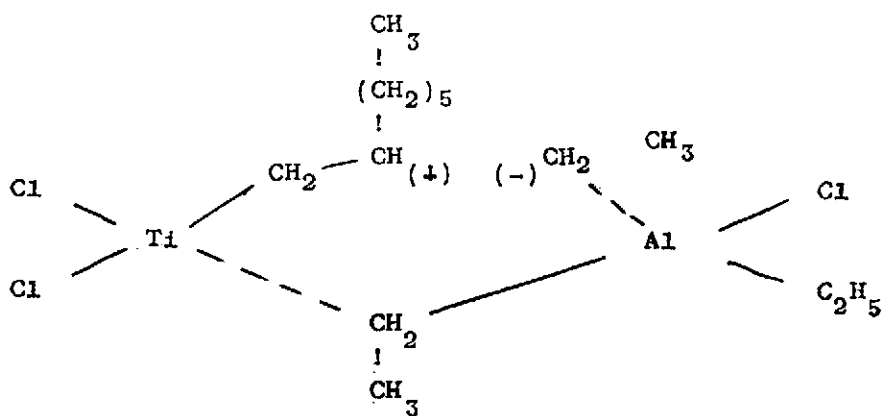
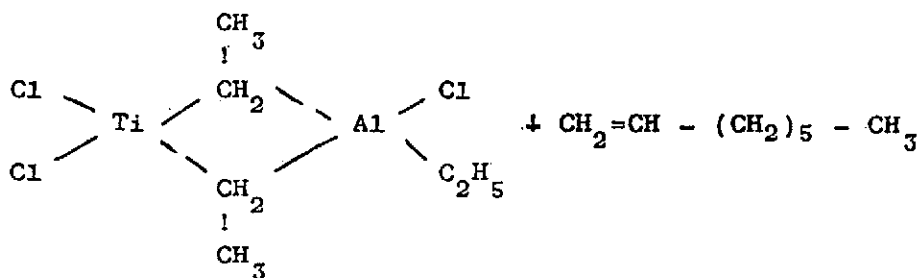


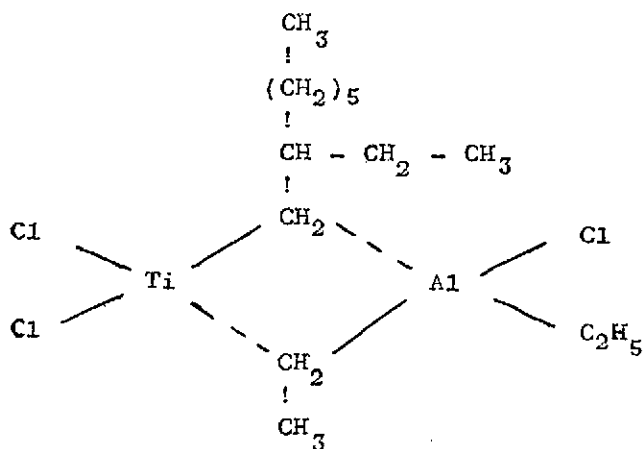
dando finalmente por desproporcionamiento



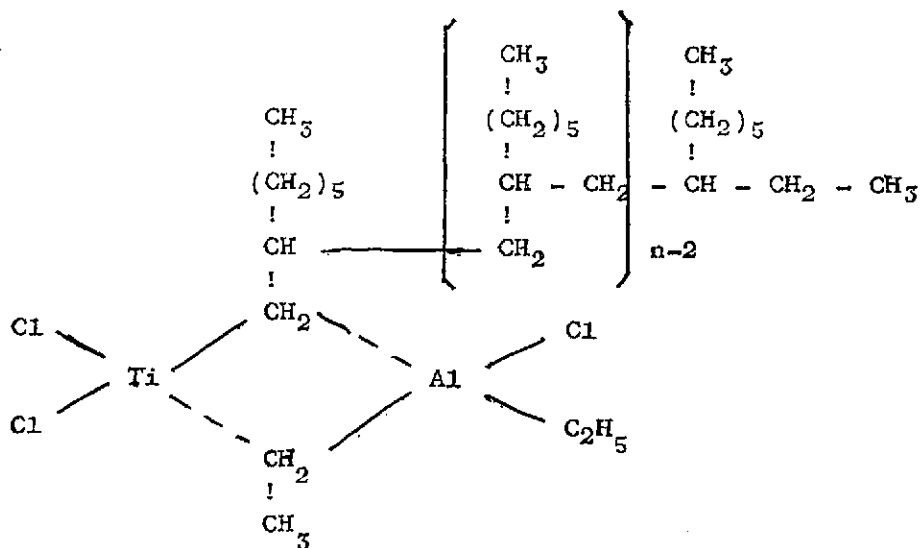


Caso de Octeno-1

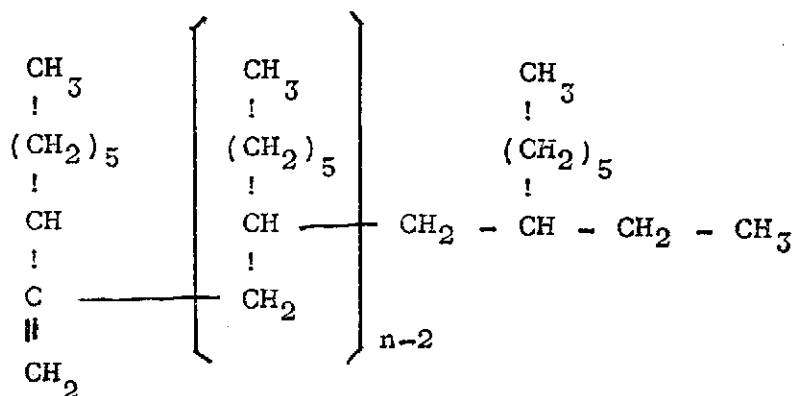




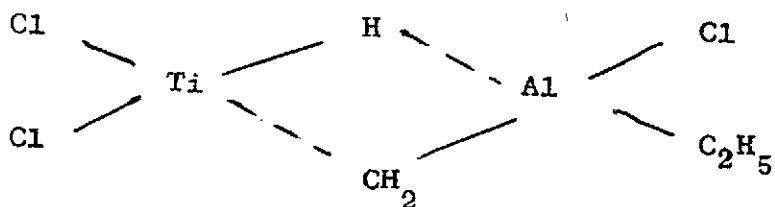
y en general para n adiciones



obteniéndose finalmente



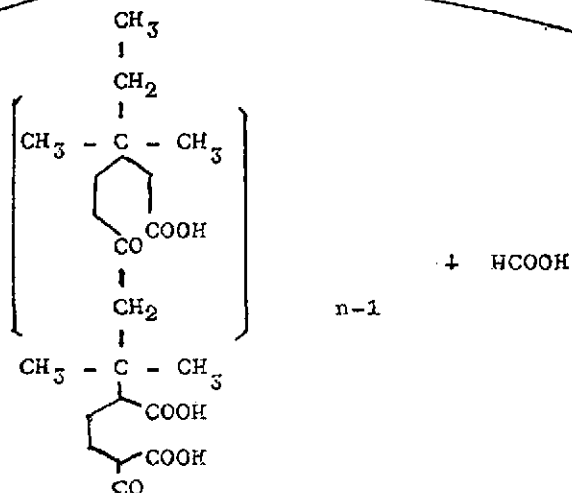
+



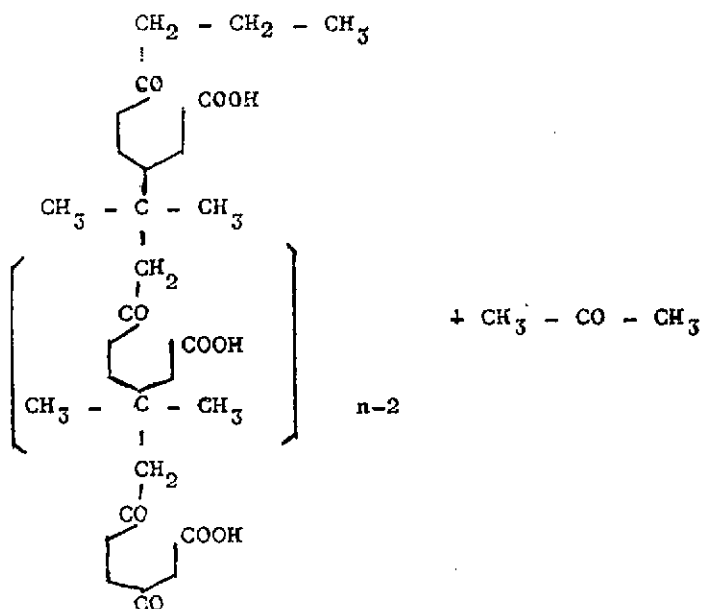
Los productos resultantes de la ruptura del ozónido serán en cada caso los siguientes:

Poli-β-pineno

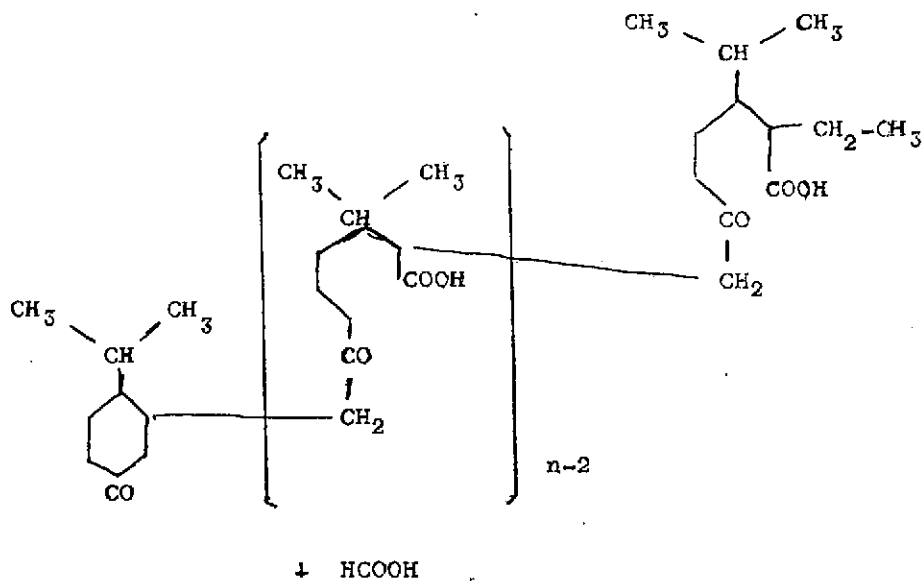
A)

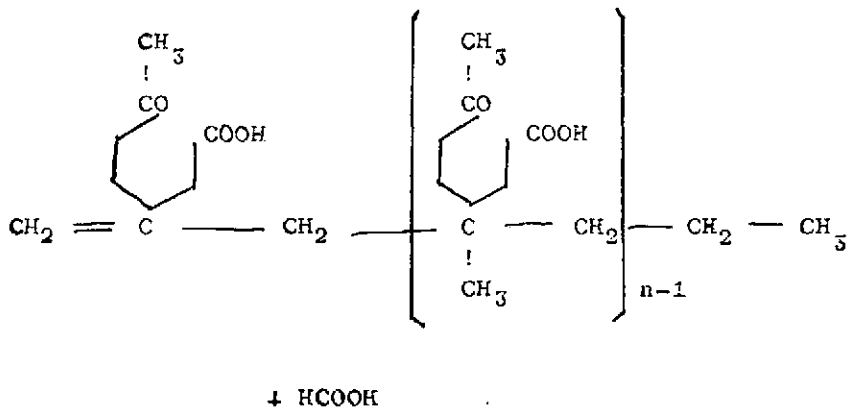


B)



Ruptura del ozónido del poli- β -felandreno



Ruptura del ozónido de limoneno

Comparación entre las estructuras propuestas para los polímeros y los datos analíticos.

Caso del poli- β -pineno

Se han ropuesto dos estructuras según que en la fase inicial se produzca el ión carbonio sobre el carbono isopropílico en la fórmula intermedia abierta o que la carga positiva se localice sobre el $-\text{CH}_2-$ en cadena lateral. Naturalmente parece más lógica la primera posibilidad por la estabilidad del efecto hiperconjugativo sobre el carbono en posición isopropilica, aunque la segunda podría venir beneficiada por el sistema resonante del ión carbonio-alilo.

Espectro de infrarrojo

El espectro de infrarrojo del polímero confirma la desaparición del doble enlace exterior, que en los polímeros tanto A como B queda limitado a una proporción muy pequeña en los extremos de ambas estructuras. También se confirma la aparición de la banda 840 cm^{-1} ligada al grupo CH unido a doble enlace en el interior del anillo.

Reacciones de adición al doble enlace.

Para un grado de polimerización medio aproximadamente 13 se encuentra que solamente se adiciona en valor medio 5,4 moles de hidrógeno/mol. Este resultado que también aparece en otros polímeros creemos explicado por la fuerte protección estérica del doble enlace en el interior del ciclo que dificulta la hidrogenación.

Por el contrario la bromación, superior al calculado (17,4 moles/mol) es explicable por reacciones de sustitución en carbonos contiguos al enlace etilénico que se superpone a la adición propiamente dicha.

La iodación aunque algo por defecto (10,8 moles/mol) coincide bastante con el valor correspondiente a la estructura propuesta.

También dentro del error experimental del método de ozonización empleado, consideramos buena coincidencia entre los valores experimental 15,15 moles/mol y esperado.

Productos de la ozonolisis

La presencia de 0,9 moles de ácido fórmico y sólo 0,1 mol de propanona confirma nuestra hipótesis de que la estructura A predomina sobre la B.

El dato de grupos carbonilo (12.8 grupos/mol) es coincidente con ambas estructuras y la presencia en los productos de ozonolisis de 0,2 grupos metil-cetona puede explicarse a partir de la descarboxilación de la estructura de ácido β -cetónico en el producto de ozonolisis del polímero B.

El equivalente de neutralización del poliácido 201 coincide con el valor teórico de 187-196.

En resumen creemos que son admisibles ambas estructuras con predominio de la que hemos llamado A.

Caso del poli- β -felandreno

Espectro de infrarrojo

Se mantienen las bandas correspondientes al grupo isopropilo y las debidas al grupo de $-\text{CH}-$ unido a un doble enlace en el interior del anillo, mientras que prácticamente desaparece la banda correspondiente a un grupo $-\text{CH}-$ unido a un doble enlace exterior al anillo, igual ocurre con las vibraciones de valencia $-\text{C}=\text{C}-$ interior y exterior al anillo.

Reacciones de adición al doble enlace

Para un grado de polimerización medio 5,5 encontramos una hidrogenación muy incompleta 2,1 moles/mol y buenos resultados en la bromación (6,5 moles/mol) y iodación (5 moles/mol) y ozono adicionado (6,3 moles/mol) y coincidentes con los errores admisibles en el tercer proceso y con la posibilidad de bromación sustituyente.

En los productos de ozonolisis, la aparición de un mol de ácido fórmico/mol, 5,4 grupos carbonilo y el equivalente de neutralización del poliácido 190 frente al valor teórico de 189 coinciden con los correspondientes a la estructura propuesta, como así mismo la ausencia de propa nona y de metilcetona.

Caso del poli-limoneno

El espectro de infrarrojo como en los casos anteriores resulta mucho más sencillo en el polímero que en el monómero y se reduce también en intensidad desapareciendo prácticamente las bandas de 800 cm^{-1} debidas a la unión de un grupo $-\text{CH}-$ a dobles enlaces.

Productos de adición al enlace etilénico

En este caso las tres reacciones de hidrogenación, bromación y yodación dan resultados en buena coincidencia con los teóricos. Es el único de los polímeros estudiados que manifiesta una hidrogenación prácticamente cuantitativa, ligada a la menor protección del doble enlace del interior del anillo.

Únicamente observamos algo menos absorción de ozono, 3,5 moles frente a 4,4 teóricos.

Productos de ozonolisis

La presencia de 1,1 mol de ácido fórmico coincide con lo esperado. Ahora bien el número de grupos carbonilo (3,5) y de estructuras metil-cetona (2,5) así como el equivalente de neutralización (194) frente al teórico 201 hace pensar junto con el valor también más pequeño de ozono absorbido en que el proceso de adición de ozono está disminuido por causas que de momento no podemos explicarnos, de todas formas creemos que la mayoría de los datos obtenidos llevan a la estructura propuesta.

Caso del poliocteno

La polimerización del octeno se ha realizado más bien como control de los métodos utilizados que por su importancia como componente de la esencia de limón.

En todos los casos los valores de adición al doble enlace y de productos de ozonolisis coinciden con la presencia en el polímero de un solo enlace etilénico por mol.

Caso de poliesencia de limón

Como es de esperar dada la proporción dominante del limoneno en la fracción terpénica de la esencia de limón, los espectros de infrarrojo del polilimoneno y del polímero obtenido sobre dicha fracción son prácticamente idénticos.

Respecto de los datos químicos de adición al enlace etilénico y de ozonolisis se encuentra buena coincidencia excepto en el resultado de la hidrogenación y una mejor que en los productos de ozonolisis que en el caso del polilimoneno.

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio general sobre las polimerizaciones y estructuras de los polímeros obtenidos. Solamente obtuvimos resultados favorables, empleando el sistema catalítico, trietilaluminio/ Cl_4Ti , aplicado a la esencia de limón y a sus componentes aislados.

1.º La polimerización de la esencia de limón con el catalizador indicado, se realiza en fase heterogénea, mediante un mecanismo iónico, tipo aniónico. Dichos catalizadores originan polímeros de esencia de limón, dispares, diferenciados por su peso molecular, intervalos de reblandecimiento, etc.

2.º Cuatro factores influyen en la polimerización de la esencia de limón, con catalizadores Ziegler-Natta, a saber:

a) Variación de la temperatura.—Cuanto más baja es la temperatura, más lineal es el polímero y el rendimiento decrece, hasta llevar a un punto de partida del cual ya no se cumple este axioma.

b) Variación de la relación trietilaluminio/ Cl_4Ti .—A medida que aumenta la relación trietilaluminio/ Cl_4Ti , el peso molecular aumenta hasta llegar a un máximo. La variación del rendimiento transcurre de forma similar.

c) Concentración de catalizador.—El aumento de la concentración de catalizador origina una disminución en el peso molecular y un crecimiento en el rendimiento.

d) Variación del tiempo.—A medida que aumenta el tiempo, el rendimiento crece aunque el peso molecular medio disminuye.

3.º Se intentó polimerizar la esencia de limón, en fase homogénea, con trietilaluminio, usando como catalizador de polimerización un mecanismo catiónico, con resultado negativo.

4.º Se polimerizaron aisladamente los componentes de la esencia de limón, α -, β -pineno, limoneno, canfeno, β -felandreno y octeno-1, con el catalizador Ziegler-Natta mencionado anteriormente, viendo que:

- a) El α -pineno aislado no polimeriza.
- b) Del β -pineno se obtiene un polímero de buen peso molecular y con un alto rendimiento.
- c) El limoneno también polimeriza, obteniendo un producto de bajo peso molecular y rendimiento intermedio.
- d) El canfeno, tampoco polimeriza.
- e) El β -felandreno, da un polímero de peso molecular intermedio y rendimiento bajo.
- f) Del octeno-1, conseguimos un polímero de peso molecular relativamente elevado y una conversión media.

5) Se realizaron una serie de ensayos encaminados a la determinación de estructuras de los polímeros obtenidos; determinándose pesos moleculares, intervalos de reblandecimiento, ozonolisis, hidrogenación catalítica, índices de bromo, índices de yodo, espectros de infrarrojo, estructura cristalina, etc.

6.º) Se rompieron los ozónidos obtenidos haciendo determinaciones cuali y cuantitativas, en los productos resultantes.

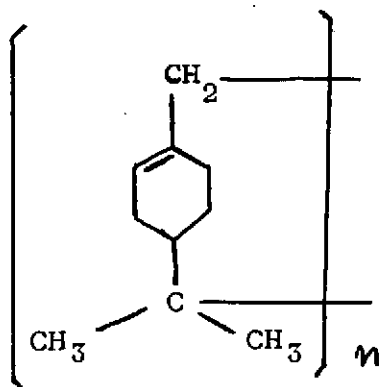
a) Ensayos cualitativos.

- 1) Determinación de reductores.
- 2) Cromatografía
- 3) Determinación y obtención de ácido hidroxámicos.
- 4) Determinación de ácido fórmico.
- 5) Determinación de cetonas.
- 6) Determinación de aldehidos.
- 7) Determinación de metil-cetonas.

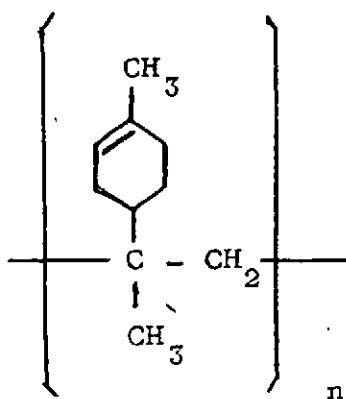
b) Ensayos cuantitativos.

- 1) Determinación de ácido fórmico.
- 2) Determinación de metil-cetonas.
- 3) Determinación de acetona.
- 4) Determinación de Equivalentes de neutralización.

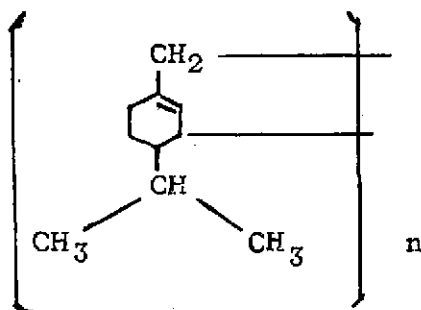
7.º) De acuerdo con nuestros datos experimentales, podemos postular, que la polimerización del β -pineno, ocurre por adición del catalizador al grupo metilo con posterior isomerización a terpeno monocíclico, por tanto la unidad de repetición sería:



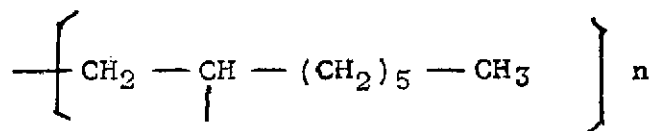
8.º) El limoneno polimeriza por intermedio del doble enlace exterior al núcleo, sin embargo a partir de los datos experimentales y de acuerdo con otros autores, se observa que el doble enlace exterior al núcleo también participa en la reacción. Por tanto la unidad de repetición sería:



9.º) El poli- β -felandreno polimeriza como una clásica adición 1-4, por tanto la unidad de repetición sería:



10.º) La estructura del poliocteno, es clara pues solamente puede ocurrir la unión por el doble enlace de la cadena lineal, por tanto, la unidad de repetición será:



11.º) La estructura del polímero obtenido a partir de la fracción terpénica de la esencia de limón suponemos que debe ser muy similar a la del polilimoneno, aunque al no tratarse de una sustancia pura, existe posibilidad que se incluyan en la cadena eslabones de otros componentes terpénicos distintos del limoneno.

BIBLIOGRAFIA

- (1) U.S. 2, 567, 918, Sept. 18, (1951).
- (2) U.S. 2, 568, 217, Sept. 18, (1951).
- (3) U.S. 2, 567, 916, Sept. 18, (1951).
- (4) U.S. 2, 567, 916, Sept. 18, (1951).
- (5) U.S. 2, 567, 917, Sept. 18, (1951).
- (6) Brit 872, 452, Oct. 14, (1958).
- (7) Fr. 1, 204, 860, Jan. 28, (1960).
- (8) U.S. 2, 319, 386, May. 18, (1948).
- (9) U.S. 2, 471, 455, May. 31, (1949).
- (10) U.S. 2, 471, 453, May. 31, (1949).
- (11) U.S. 2, 471, 454, May. 31, (1949).
- (12) U.S. 2, 471, 455, May. 31, (1949).
- (13) U.S. 2, 606, 886, Ang. 12, (1952).
- (14) Fr 973, 288, Febr. 9, (1951).
- (15) Ger 929, 448, June 27, (1955).
- (16) U.S. 2, 658, 901, Nov. 10, (1953).
- (17) A.M. Rozhkov, S.R. Rafikov I.G. Anudina.—Izverst, Sibir, Otdel, Akad, Nauk, S.S.S.R. (1959) n.º 5, 48-54.
- (18) Ger 1, 082, 361, May. 25, (1960).
- (19) U.S. 3, 058, 930, Oct. 16, (1962).
- (20) J.A. Miliotis y A.G. Galinos.—Prakt. Akad. Athenon 31, 218-23 (1956).
- (21) U.S. 2, 264, 774, Dic. 2, (1941).
- (22) U.S. 2, 952, 631, Apr. 12, (1960).
- (23) A.M. Rozhkov.—Izvest. Sibir, Otdel. Akad, Nauk, S.S.S.R. n.º 7, 23-8 (1958).
- (24) A. Deschamps.—Verse silicates ind 13, 57-62 86-90 (1948).
- (25) Dupont, Dolon y Fhust.—Bull. Soc. Chim. 8, 931-7, (1941).
- (26) U.S. 2, 483, 124, Sep. 27 (1949).
- (27) Fr. 977, 998, Apr. 9, (1951).
- (28) W.J. Roberts y A.R. Day; J. Am. Chem. Soc. 72, 1226 (1950).
- (29) S.I. Certkova, W.G. Plijuskin y E.P. Babin; Zurur Plinkl Chim. (5. Angerv. Chem. Morkan-Leningrad) 29, 1965-70 (1950).
- (30) S.I. Cervtkova, W. G. Plijuskin y E.P. Babin: Zurur Plinkl Chim. (J. Angerv. Chem. Moskan-Leningrad) 29, 1865-70, 1363-7 (1956).
- (31) T.H. Bates y T. Ffracon Williams. Nature 187, 665-69 (1960).
- (32) M.A. Achon, M.I. García Bañón, J.L. Mateo y J.L. Yufiesta; Die Makromolekue. Chem. 26, 175-77 (1958).
- (33) M.A. Achon, M.I. García Bañón, J.L. Mateo y J.L. Yufiesta. A.R.S.E.F.Q. L VI (B), 1041, (1960).
- (34) C.S. Marvel, J.R. Hanley y D.T. Langone, J. Polymer. Sec. 40, 551 (1959).
- (35) Brit 633, 985, Dec 30 (1949).
- (36) U.S. 2, 559, 984, July 10 (1951).
- (37) U.S. 2, 970, 990, Feb 7 (1961).
- (38) E. de Gorsky y G. de Gandenaris.—Compt rend, 249, 421-3 (1959).
- (39) Brit 838, 996, June 22 (1960).
- (40) A. Ravve en "Organic chemistry of macromolecules" eds Marcel Dekker IN, New York, cap 6, 11, (1967).
- (41) K. Melzmann. J. Polymer Sci 32 457 (1958).
- (42) P. Cassee. Tetrahedron Letters 1960, 12; Trans Faraday Soc., 58 1226 (1962).



- (43) G. Natta *Experimentia Suppe* 8, 21 (1957).
 (44) G. Natta and G. Mozzanti, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).
 (45) F. Patat and H.H. Sinn, *Angew Chem.* 70 496 (1958).
 (46) C.E.H. Bawn and A. Ledwith, *Anart. Rev* (London), 16, 361 (1962).
 (47) J. Boor Jr *J. Polymer Sci C1*, 257 (1963).
 (48) C.G. Overberger and P.A. Jarovitzky, *Polymer Preprints* 6 (1) 234 (1965).
 (49) W. Cooper, en "Progress in High Polymers", eds. F.C. Robby F.W. Peaker, Heywood. Co. London (1961).
 (50) P.A. Thiesen y K.L. Thater. *Z. anorg. Chem.* 181, 418, (1929).
 (51) K.S. Pitzer, H.S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2204-9 (1946).
 (52) K. Ziegler, *Bressnstaff-Chemie*, 36, 321 (1954).
 (53) Cahours, A. 114, 242; *Beilstein* 4, 643 (sep n.º 435).
 (54) H. Gilman, R.E. Broum. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 231, (1930).
 (55) C.S. Mawel.—Introducción a la Química Orgánica de las macromoléculas de síntesis. Et Reverte S.A. MCML XII.
 (56) Whitmore, Chuschuc y me Grav.—*J. Chem. Soc*, 56, 176 (1934).
 (57) C. L. Ogg y F.J. Cooper.—*Analytical Chemistry* 21, 1400 (1949).
 (58) *Organic Syntheses.—Volumen I.—2.ª edición* John Witey, pág. 463.—(1944).
 (59) A.I. Vogel. *Elementary Practical Organic Chemistry* Part 3, Cap XXIX, pág. 765 (1958).
 (60) F.D. Smell y F.M. Biffen.—*Commercial Methods of Analysis.— McGraw.— Hill Book Co.*, 345-46, 719, (1944).
 (61) Assinger.—*Ber* 75, 656, (1942).
 (62) H.L. ale.—*Chemical Reviews.—32*, 3, (1943).
 (63) R.L. Shironer.—5.ª edición.—*The Seystematic identification of Organic Compounds* (1965).
 (64) R.L. Shirner.—5.ª edición.—*The systematic Identification of Organic Compounds.* pág. 137 (1965).
 (65) Villavecchia.—*Tomo I.—pág.* 78.
 (66) K.G.T. Stone.—*Determination of Organic compounds*, pág. 77-78, (1956).
 (67) K.G. Stone.—*McGraw.—Hill Book Company, Inc New York.—Pág.* 65 (9156)