

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas  
División de Estudios Superiores

ESTUDIOS DE LA POLIMERIZACION DE LA RESINA FENOLICA  
DE LA LARREA TRIDENTATA "GOBERANBORA"  
CON FORMALDEHIDO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN FISICO-QUIMICA

PRESENTA EL

Q. J. Arnoldo Barrera Fuentes

1981

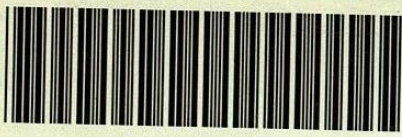
TM

Z552

FCQ

1981

B37



1020066862

**INVENTARIADO  
AUDITORIA  
U. A. N. L.**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas  
División de Estudios Superiores

ESTUDIOS DE LA POLIMERIZACION DE LA RESINA FENOLICA  
DE LA LARREA TRIDENTATA "GOBERANDORA"  
CON FORMALDEHIDO

INVENTARIADO  
AUDITORIA  
U. A. N. L.

---

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN FISICO-QUIMICA

PRESENTA EL

Q. J. Arnoldo Barrera Fuentes

1981

+M  
ZSSC1  
FCQ  
1981  
B37



153122

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR

AL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD FISICO-QUIMICA

POR

ARNOLDO BARRERA FUENTES

1981

Señor Coordinador de la Maestría en: Ciencias  
Dr. Gerardo Alvarado Salinas

La Tesis elaborada por el (la):  
Quím. Industrial Arnoldo Barrera Fuentes

Intitulada:  
Estudios de la Polimerización de la Resina  
Fenólica de la Larrea Tridentata (Goberna-  
dora) con Formaldehído.

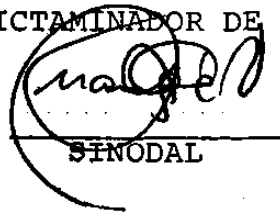
Ha sido aceptada como requisito parcial para optar  
al Grado Académico de:

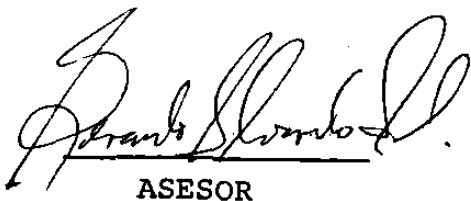
MAESTRO EN CIENCIAS

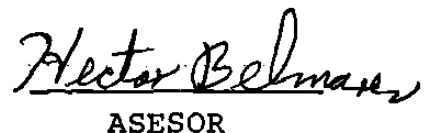
Especialidad: FISICO-QUIMICA

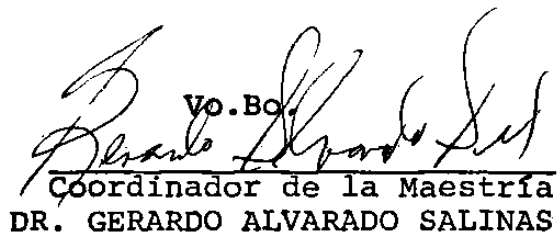
En virtud de haber cumplido íntegramente con el re-  
glamento de Tesis vigente y a la vez solicitamos a  
Ud. la aprobación final.

COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS

  
\_\_\_\_\_  
SINODAL

  
\_\_\_\_\_  
ASESOR

  
\_\_\_\_\_  
ASESOR

  
Vo.Bo.  
\_\_\_\_\_  
Coordinador de la Maestría  
DR. GERARDO ALVARADO SALINAS



## RECONOCIMIENTOS

Con profundo reconocimiento al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), así como a su Director el Dr. Enrique Campos López. Por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

Así como también estoy profundamente agradecido al -- Dr. Héctor Belmares Sarabia, Asesor de esta Tesis por sus valiosas sugerencias y dirección de esta investigación, al Dr. Gerardo Alvarado por su excelente revisión crítica del manuscrito, me siento también agradecido a la Srita. Juana María Rada Martínez por su cuidadosa transcripción del manuscrito a mecanografía.

*Con profundo cariño y reconocimiento  
a mis queridos padres*

*Juan Barrera Mata (+)*

*Elva Fuentes de Barrera*

*A mis hermanos:*

*Delia Rosa*

*Alexander*

*Mario Alberto*

*Sydia Yolanda*

*Dora Margarita*

*Carlos (+)*

*Luis Fernando*

*Con amor a mi esposa*

*Rosa María González de Barrera*

*A mi hijo*

*Carlos Arnoldo Barrera González*

Si somos muertos con él, también  
vivieremos con él;

Si sufrimos, también reinaremos  
con él;

Si le negáremos, él también  
nos negará.

Si fuéremos infieles, él permane  
ce fiel,

El no puede negarse a si mismo  
mo.

## CURRICULUM VITAE

NOMBRE: Arnoldo Barrera Fuentes  
EDAD: 29 años  
PROFESIÓN: Químico Industrial  
FECHA DE NACIMIENTO: 27 de Noviembre de 1951  
LUGAR DE NACIMIENTO: Nadadores, Coahuila

Obtuvo el Título de Químico Industrial en la -  
Escuela de C. Químicas U.A.C. en 1972.

Maestría en Administración de Empresas en la -  
Facultad de Químicas U.A.N.L.

Trabaja en CIQA desde 1974 y ha publicado algunos  
artículos referentes a algunos aspectos de los  
Recursos Naturales de las Zonas Aridas.

## CONTENIDO

	PAGINA
I.- RESUMEN-----	1
II.- INTRODUCCION-----	2
III.- MATERIA PRIMA-----	5
IV.- OSMOMETRIA DE PRESION DE VAPOR (VPO)-----	9
a). Información General-----	9
b). Aplicaciones-----	9
1.- Teoría de Operación del VPO-----	11
a). Introducción-----	11
V.- CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)---	15
a). Introducción-----	15
1.- Técnica de Separación de la muestra en GPC	18
VI.- RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)-----	23
a). Introducción y Teoría-----	23
VII.- ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO (IR)-----	28
a). Introducción-----	28
VIII.- PARTE EXPERIMENTAL-----	32
a). Materiales-----	32
1.- Polimerizaciones-----	37
a). Polimerización en Masa-----	37
b). Polimerización en Suspensión-----	37
c). Equipo y Métodos de Prueba-----	42
IX.- RESULTADOS Y DISCUSIONES-----	48
X.- USOS DE LA RESINA LARREA-----	57
XI.- UTILIZACION DE LA RESINA LARREA EN LA OBTENCION DE ADHESIVOS-----	64
a). Preparación de Composiciones para Adhesivos-----	64
b). Preparación de Paneles de Prueba----	64
XII.- CONCLUSIONES-----	68
XIII.- BIBLIOGRAFIA-----	69

## INDICE DE TABLAS

		<u>PAGINA</u>
I	ANALISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE NDGA.	34
II	ANALISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA RESINA LARREA.	35
III	ANALISIS DEL ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA RESINA LARREA.	36
IV	PESOS MOLECULARES Y % DE MATERIAL INSOLUBLE OBTENIDO DURANTE LA POLIMERIZACION EN MASA DE LA RESINA LARREA, CATALIZADA CON ACIDO OXALICO A 100°C.	38
V	RELACION ENTRE EL PESO MOLECULAR PROMEDIO NUMERO Y EL TIEMPO DE REACCION DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE LA RESINA LARREA CATALIZADA EN MEDIO ACIDO.	44
VI	RELACION ENTRE EL PESO MOLECULAR Y EL PUNTO DE REBLANDECIMIENTO PARA LOS POLIMEROS DE LA RESINA LARREA CON FORMALDEHIDO.	46
VII	ANALISIS DEL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DEL PREPOLIMERO DE LA RESINA LARREA OBTENIDO EN SUSPENSION ACUOSA.	53
VIII	PRINCIPALES DATOS FISICOS Y DE NMR DE LA RESINA LARREA Y SUS POLIMEROS DE CONDENSACION CON FORMALDEHIDO, COMPARADOS A LOS DE NDGA.	56

		PAGINA
IX	APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA RESINA LARREA INVESTIGADAS EN CIQA.	58
X	COMPARACION DE LOS % DE CRECIMIENTO IN VITRO SOBRE RHIZOCTANIA SOLANI UTILIZANDO COMO FUNGICIDA RESINA LARREA EN SUS FRACCIONES LIPOSOLUBLES Y POLAR.	59
XI	TEMPERATURA A LA QUE PRESENTAN LA EXOTERMAS OCASIONADA POR LA OXIDACION EN LOS HULES NATURALES CON DIFERENTES ANTIOXIDANTES.	60
XII	COMPARACION ENTRE LA FRACCION LIPOSOLUBLE Y LA FRACCION POLAR COMO ANTIOXIDANTE EN HULES NATURALES Y SINTETICOS.	61
XIII	FORMULACIONES PARA ADHESIVOS QUE INCORPORAN RESINA LARREA.	66
XIV	ESFUERZO AL CORTE EN LA MADERA TRIPLAY PARA FORMULACIONES DE ADHESIVOS QUE INCORPORAN RESINA LARREA	67



## INDICE DE FIGURAS

		PAGINA
1.-	LIGNANOS DE LA LARREA TRIDENTATA-----	6
2.-	ALGUNOS AGLICONAS FLAVONOIDES DE LA LARREA TRIDENTATA -----	7
3.-	OSMOMETRO DE PRESION DE VAPOR (VPO)-----	10
4.-	RELACION DE PROPIEDADES COLIGATIVAS-----	12
5.-	CROMATOGRAFO DE PERMEACION EN GEL (GPC)-	16
6.-	INTRODUCCION DE LA MUESTRA-----	18
7.-	SEPARACION DE LA MUESTRA-----	20
8.-	ELUCION DE LA MUESTRA-----	20
9.-	CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL-----	22
10.-	ESPECTROGRAFO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)-----	24
10 (A) .-	MOVIMIENTO DE UN NUCLEO EN UN CAMPO MAGNETICO-----	27
11.-	LONGITUDES DE ONDA DEL ESPECTRO ELECTRO- MAGNETICO-----	29
12.-	ESPECTROGRAFO DE INFRARROJO (IR)-----	30
13.-	ACIDO NORDIHIIDROGUAIARETICO (NDGA)-----	33
14.-	CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCION SOLUBLE DEL POLIMERO DE LA RESINA LARREA/FORMAL- DEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/1-----	39

15.-	CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCION SOLUBLE DEL POLIMERO DE RESINA LARREA/FORMALDEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/2-----	40
16.-	CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCION SOLUBLE DEL POLIMERO DE RESINA LARREA/FORMALDEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/4-----	41
17.-	RELACION DE PESOS MOLECULARES A DIFERENTES HORAS DE REACCION -----	43
18.-	PUNTO DE FUSION Y DE REBLANDECIMIENTO DE LOS POLIMEROS OBTENIDOS A DIFERENTES HORAS DE REACCION-----	45
19.-	SITIOS REACTIVOS DE ALGUNOS LIGNANOS DE LA RESINA DE LARREA-----	50
20.-	ESTRUCTURAS PROBABLES OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACION DE LA RESINA LARREA/FORMALDEHIDO-----	54
21.-	EXOTERMAS DEL POLIBUTADIENO (S-200) CON DIFERENTES ANTIOXIDANTES (0.5%)-----	62
22.-	EXOTERMAS DEL HEVEA CON VARIOS ANTIOXIDANTES-----	62
23.-	VARIACION DE LA TEMPERATURA INICIAL CONTRA LA CONCENTRACION DE ANTIOXIDANTE-----	63

**RESUMEN**

Cerca de un 25% de la superficie de México es cubierta por el arbusto *Larrea tridentata*, conocido también como Gobernadora. Aquí, un estudio intenso de el arbusto como una fuente de materias primas industriales, se llevó a cabo. Estudiándose la polimerización de la resina fenólica de *Larrea* con formaldehído. Esta polimerización se llevó a cabo en masa y en suspensión acuosa con catalizadores ácidos tales como el oxálico y el clorhídrico. La relación molar resina *Larrea*/formaldehído es 1/1, 1/2, 1/4 a diferentes tiempos de reacción. Los productos de condensación de resina *Larrea* y el formaldehído fueron caracterizados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Osmometría Presión de Vapor (VPO).

También se describen las características de algunas aplicaciones de los nuevos adhesivos fenólicos que resultan de la condensación de la resina *Larrea* y formaldehído.

## INTRODUCCION

*Larrea tridentata*, también conocida como Gobernadora, es un componente importante de los desiertos de Chihuahua, Sonora y Mojave en Norteamérica.

Hunziker y et al. (14) reporta que *Larrea divaricata*, es considerada junto con *Larrea tridentata* como los arbustos dominantes en el semidesierto central de Argentina.

Uno de los propósitos principales en la literatura fue el encontrar métodos para aislar el NDGA de la resina de Gobernadora y estudiar otros de los componentes de esta resina. Además del NDGA no se identificó ningún otro lignano en la literatura hasta recientemente. Durante todo el tiempo la investigación se centró sobre flavonoides, de los cuales se han encontrado e identificado casi 20. Aún en este caso, *Ibid* (9) reporta la presencia de flavonoides en la resina de Gobernadora desde 1945, pero se les determinó su estructura por Mabry (10) hasta 1972.

Por otra parte, el NDGA se preparó por primera vez en 1918 por Oliveto (17) a partir del ácido guaiarético. No hubo mayor interés hasta 1942 en que se descubrió que la Gobernadora tiene este compuesto. Los extractos de *Larrea tridentata* son conocidos que contienen más de 100 compuestos químicos los que incluyen ceras, compuestos volátiles, saponinas y compuestos fenólicos. Los com-

puestos fenólicos comprenden cerca de un 90% de el extracto total.

Mabry y et al. (19) lista lignanos y flavonoides como los principales compuestos fenólicos sin especificar la relación de su contenido relativo. Todos los lignanos listados son pirocatecoles sustituidos tales como ácido nordihidroguaiaretico (NDGA) y otros.

Oliveto (17) reporta que el NDGA tiene propiedades antimicrobianas por ejemplo contra salmonella, penicillium, etcétera y contra hongos. Por otra parte Birk (18) reporta que flavonoides de la soya tienen propiedades fungistáticas contra Fusarium, Phytium, Rhizoctania, etcétera. Los flavonoides tienen que estar libres y no combinados con azúcares (glicosidos) porque estos últimos tienen actividad prácticamente nula.

Una revisión de la literatura química muestra que ningún trabajo ha sido hecho sobre la polimerización de la resina de Larrea con formaldehído, aunque una considerable literatura ha sido publicada por Martín y Megson (2-3) mencionando resinas fenol-formaldehído en general.

Aquí una posible industrialización de la resina ha sido contemplada. Estudiándose la polimerización de la resina fenólica de Larrea con formaldehído. Esta polimerización se llevó a cabo en masa y en suspensión acuosa, utilizando catalizadores ácidos, tales como el oxálico y el clorhídrico.

Langmaier (et al.) y Yamada (et al.) (4-5) reportan productos de condensación del catecol y formaldehído bajo condiciones ácidas y básicas para dar catecoles metilados, dímeros y trímeros y finalmente productos de condensación de alto peso molecular.

Matusevich y et al. (6) adicionalmente reporta que el catecol condensa con el formaldehído 2.3 veces más rápido que el fenol en solución acuosa en la presencia de ácido clorhídrico entre 20° y 90°C.

Zellerbach Company (7) reporta que en la presencia de hidróxido de sodio, el catecol condensa con el formaldehído 2.6 veces más rápido que el fenol.

Hillis y et al. (8) reporta que la cantidad de formaldehído el cual condensa con el catecol es mínima a un pH de 4.5. El consumo de formaldehído es directamente proporcional al pH.

## MATERIA PRIMA

### Resina Larrea

La resina de Larrea se obtiene de la cubierta de las hojas de una planta silvestre conocida como Gobernadora (*Larrea tridentata*). En la actualidad existen reportes sobre esta resina, que van desde la extracción hasta análisis detallados de su composición. La resina de Gobernadora está constituida principalmente por compuestos fenólicos los que comprenden lignanos y flavonoides (Figura 1-2).

Recientemente, hemos caracterizado extractos seleccionados de *Larrea tridentata* y se ha encontrado que contienen principalmente compuestos catecolicos sustituidos llamados lignanos, tales como el ácido Nordihidroguaiaretico (NDGA) y otros. Los extractos obtenidos tienen un peso molecular promedio-número de 352 gr./mol. Belmares y et al. (11). Por otra parte ha sido de gran interés utilizar la resina de Larrea como un sustituto directo de las resinas fenólicas. Esas resinas fenólicas son polímeros de la condensación entre el fenol y formaldehído las cuales tienen una gran aplicación en adhesivos, barnices y baquelitas, etcétera.

La resina Larrea fue extraída en dos fracciones, a las que hemos denominado fracción liposoluble y fracción polar; fracción liposoluble ya que puede ser extraída con solventes que comúnmente utilizados en la extracción de

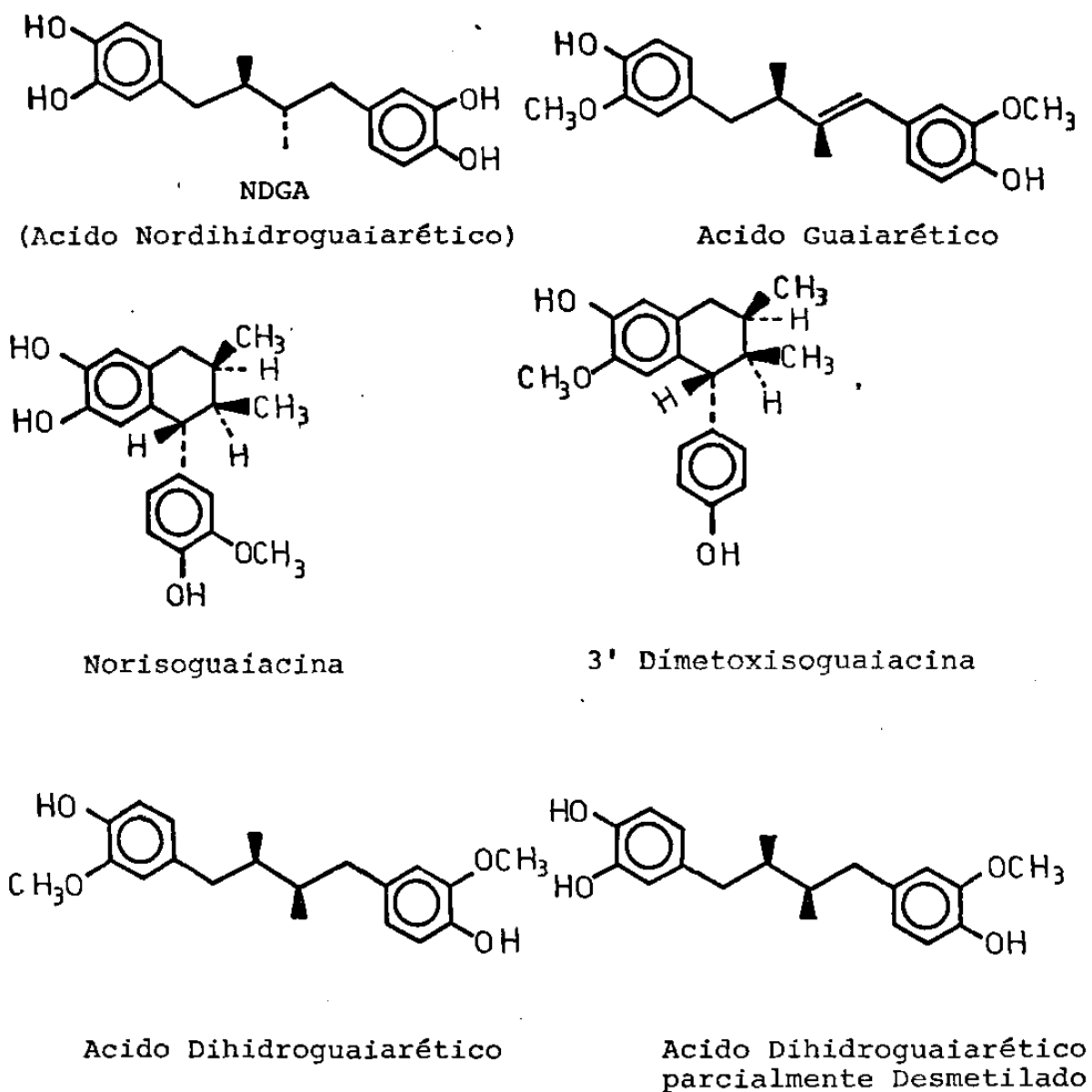


FIGURA 1.-

LIGNANOS DE LA LARREA TRIDENTATA



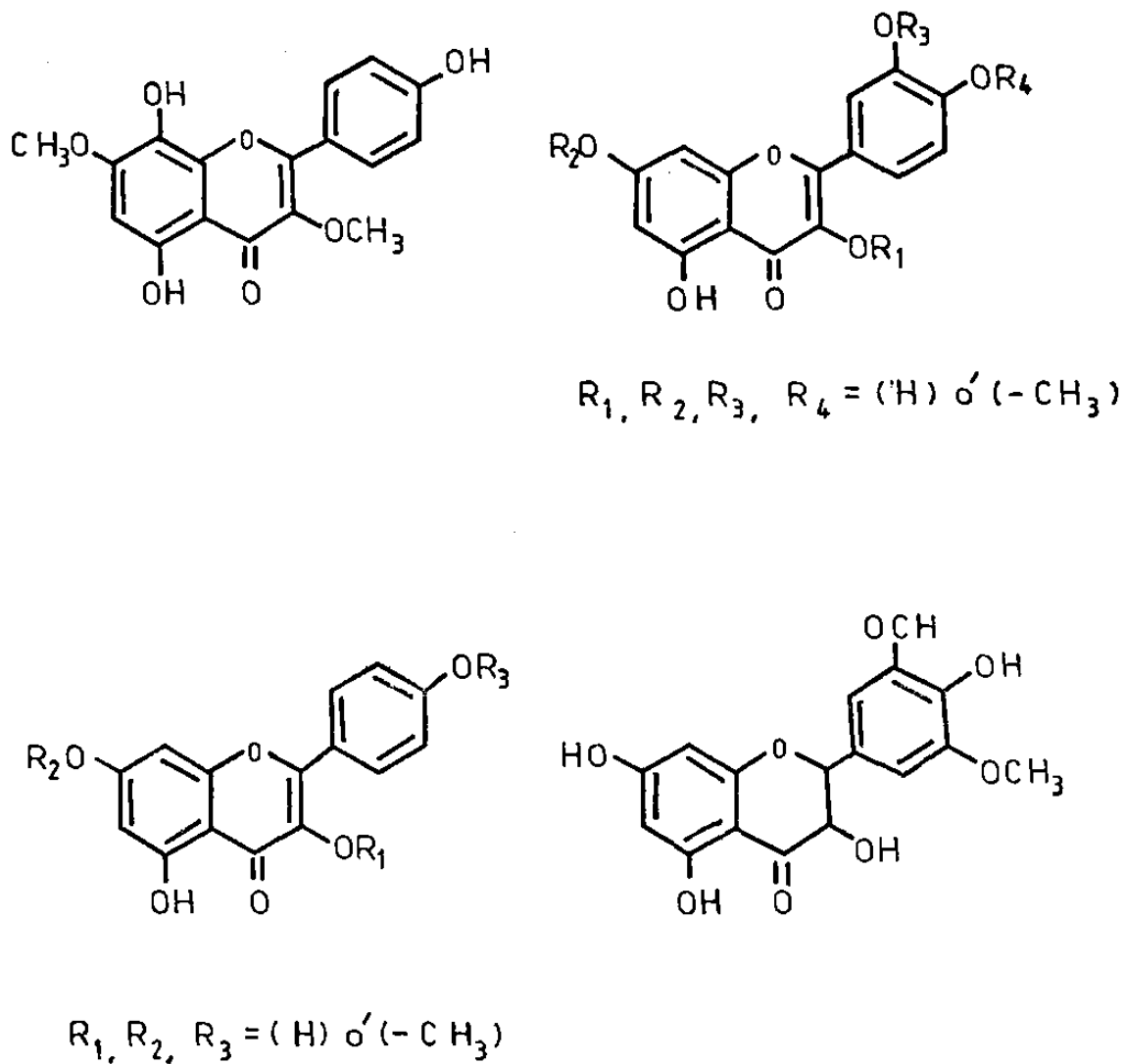


FIGURA No. 2.-

ALGUNAS AGLICONAS FLAVONOIDES DE LARREA  
TRIDENTATA

aceites y grasas. Mientras que para la fracción polar se pueden utilizar solventes comúnmente utilizados para extraer sustancias hidrofílicas.

## OSMOMETRIA DE PRESION DE VAPOR (VPO)

### Información General

**Introducción.-** El Osmómetro de Presión de Vapor Hewlett-Packard Modelo 302 B (Figura 3) es un instrumento el cual determina el peso molecular promedio-número en un rango de 50 a 25000. El modelo 302 B mide la concentración osmótica de una solución, operando sobre el principio de disminución de presión de vapor. La presión de vapor de un solvente puro es disminuida por la adición de un soluto, una propiedad coligativa de la solución que es primeramente dependiente sobre el número de moléculas disueltas y no sobre sus características químicas.

**Aplicaciones.-** La mayoría son utilizados en la medición de peso molecular promedio-número de polímeros naturales y sintéticos de bajo peso molecular.

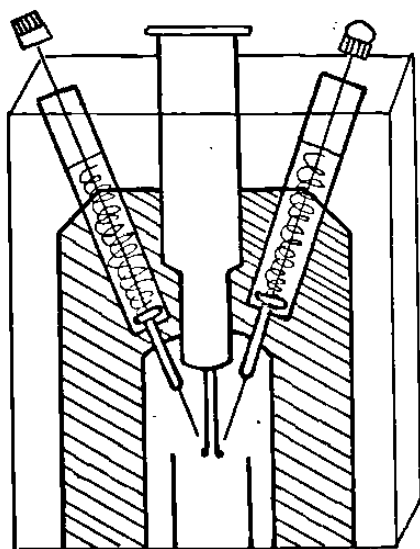
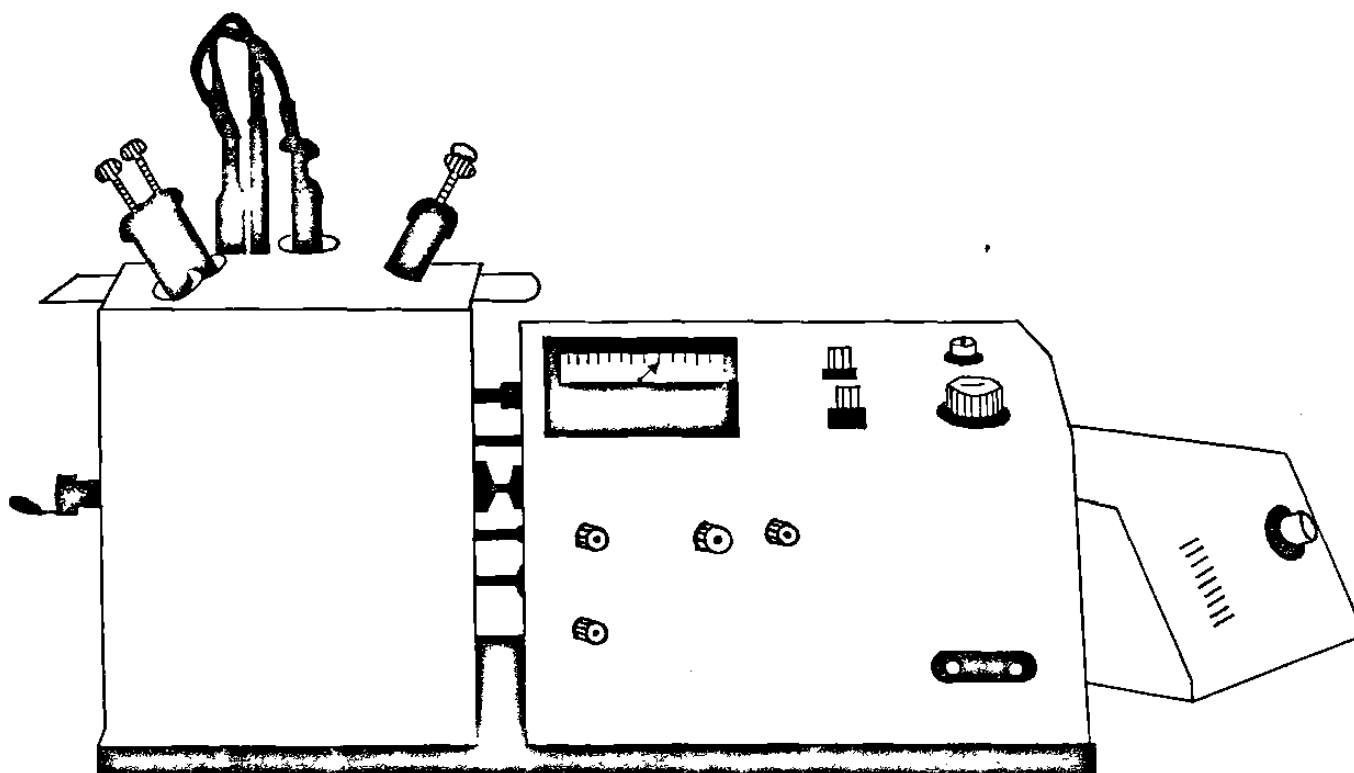
Se utilizan también en investigaciones biomédicas, en donde el VPO tiene una mayor ventaja sobre los métodos crioscópicos, los cuales son necesariamente hechos a 0°C, mientras que el 302 B puede ser operado a varias temperaturas.

De las grandes aplicaciones biomédicas de el VPO, éstas son las más comunes:

- a). Determinaciones de peso molecular de proteínas, lípidos y carbohidratos.
- b). Medición directa de las osmolalidades de: orina, suero y líquidos extracelulares.

FIGURA No. 3.-

## OSMOMETRO DE PRESION DE VAPOR



Vista interior de la Cámara de Vapor.

## TEORIA DE OPERACION

## Introducción

Cuando una sustancia no-volátil (soluto) es disuelta en un líquido (solvente) se reduce la presión de vapor de el solvente. Soluciones que exhiben este fenómeno también exhibirán una elevación del punto de ebullición y una depresión en el punto de congelamiento, y tiene una presión osmótica característica. Esas cuatro propiedades son usualmente conocidas como las propiedades coligativas de soluciones o sea que las propiedades de esas soluciones dependen primeramente del número de moléculas de soluto disuelto y no sobre su naturaleza. Cualquier método que sea una medida cuantitativa de el número de moléculas en una muestra puede ser usado para determinar el peso molecular. Uno necesita conocer solamente el peso de la muestra, donde:

$$\text{Peso molecular} = \frac{\text{Peso muestra} \times \text{no. de avogadro}}{\text{Número de moléculas}}$$

La Figura 4 muestra la relación general entre las propiedades coligativas de disminución de presión de vapor, disminución del punto de congelamiento y elevación del punto de ebullición. Un líquido hierve cuando su presión de vapor se iguala a la presión circundante, 1 atmósfera a causa de la disminución de la presión de vapor de la solución por el soluto, esto ocurre a una temperatura mayor que para el solvente puro. Similarmente,

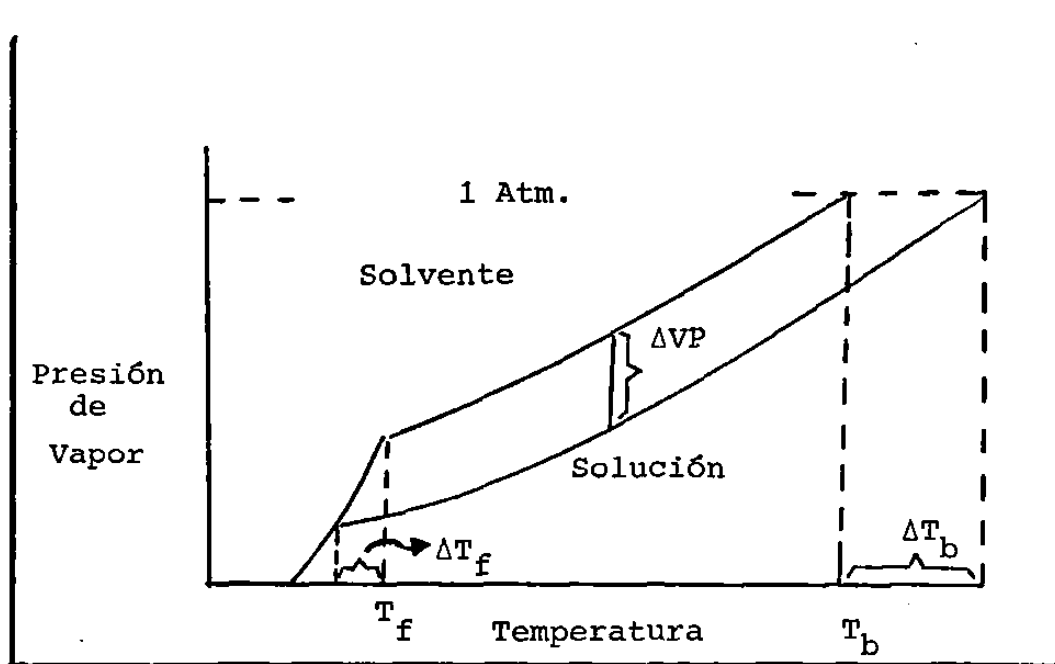


FIGURA (4)  
RELACION DE PROPIEDADES COLIGATIVAS

el congelamiento ocurre cuando la línea de presión de vapor del líquido intersecciona la línea de presión de vapor del sólido; por otra parte, esto es un cambio, una disminución esta vez, ya que la presión de vapor de la solución es menor que la del solvente.

Ambos métodos de punto de congelamiento y ebullición son limitados en que envuelven un cambio de fase y, segundo, ellos pueden ser usados solamente a una temperatura fija. El cambio en presión de vapor no requiere un cambio de fase de la muestra total y existe por encima de el rango de temperatura total entre ebullición y congelamiento.

El Osmómetro de Presión de Vapor 302 B opera sobre el principio de disminución de presión de vapor. Sin embargo, un método directo es usado, el cual es similar al de elevación del punto de ebullición, excepto que la técnica es aplicable a cualquier temperatura, no exactamente a la del punto de ebullición.

Si uno coloca un vaso de precipitado abierto con un solvente y un vaso de precipitado con una solución en ese solvente dentro de una cámara cerrada, cada líquido se vaporizará parcialmente hasta saturar la cámara con sus vapores. Los dos líquidos tienen diferentes presiones de vapor de equilibrio, así el efecto neto es una destilación continua de el soluto en el vaso de precipitado hacia la solución en el vaso de precipitado hasta que todo el solvente es evaporado. Durante la destilación la presión de vapor en la cámara podrá ser intermedia entre la del solvente y la solución. También, el solvente en el vaso de precipitado podrá ser enfriado por evaporación y la solución en el vaso de precipitado calentada por el vapor de condensación.

El enfriamiento de el solvente en el vaso de precipitado podría disminuir sus presiones de vapor exactamente como el efecto de calentamiento a la solución en el vaso de precipitado podría aumentar sus presiones de vapor. Este efecto podría tender a hacer converger la presión de vapor de los dos líquidos en un punto común. Re-

duciendo la velocidad de destilación a un valor más bajo. En este estado casi estable una medición de la diferencia de la temperatura entre los dos vasos de precipitado podría ser una función de el efecto de disminuir la presión de vapor de el soluto con refinamiento, esta es la esencia de la técnica VPO.



## CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL (GPC)

### Introducción

Todos los polímeros excepto unos cuantos, consisten de muchas especies moleculares cubriendo un amplio espectro de tamaños. En realidad los polímeros son usualmente mezclas moleculares mas bien que unidades químicas.

Esta peculiaridad permite que los polímeros de idéntico peso molecular promedio puede actualmente ser bastante diferente en su distribución de peso molecular. Esas diferencias pueden resultar en propiedades las cuales no pueden ser predeterminadas a menos que las distribuciones de peso molecular sean conocidas. La Cromatografía de Permeación en Gel fue desarrollada específicamente para llenar esta necesidad y es ahora la técnica aceptada para determinar la distribución de peso molecular de polímeros y materiales semejantes a los polímeros. Esta técnica, basada en separación cromatográfica para pesos moleculares, fue primero observada en estudios de intercambio iónico. Por ejemplo fue observado por glicol, glicerol y azúcar fueron separados en una resina catiónica de poliestireno por elución con agua. El azúcar fue eluido de la primera columna, y seguido por glicerol y glicol.

Mayores estudios indicaron que es necesario preparar geles teniendo poros de gran tamaño y bastante rigidez para ser empacados en columnas para la separación de mole-

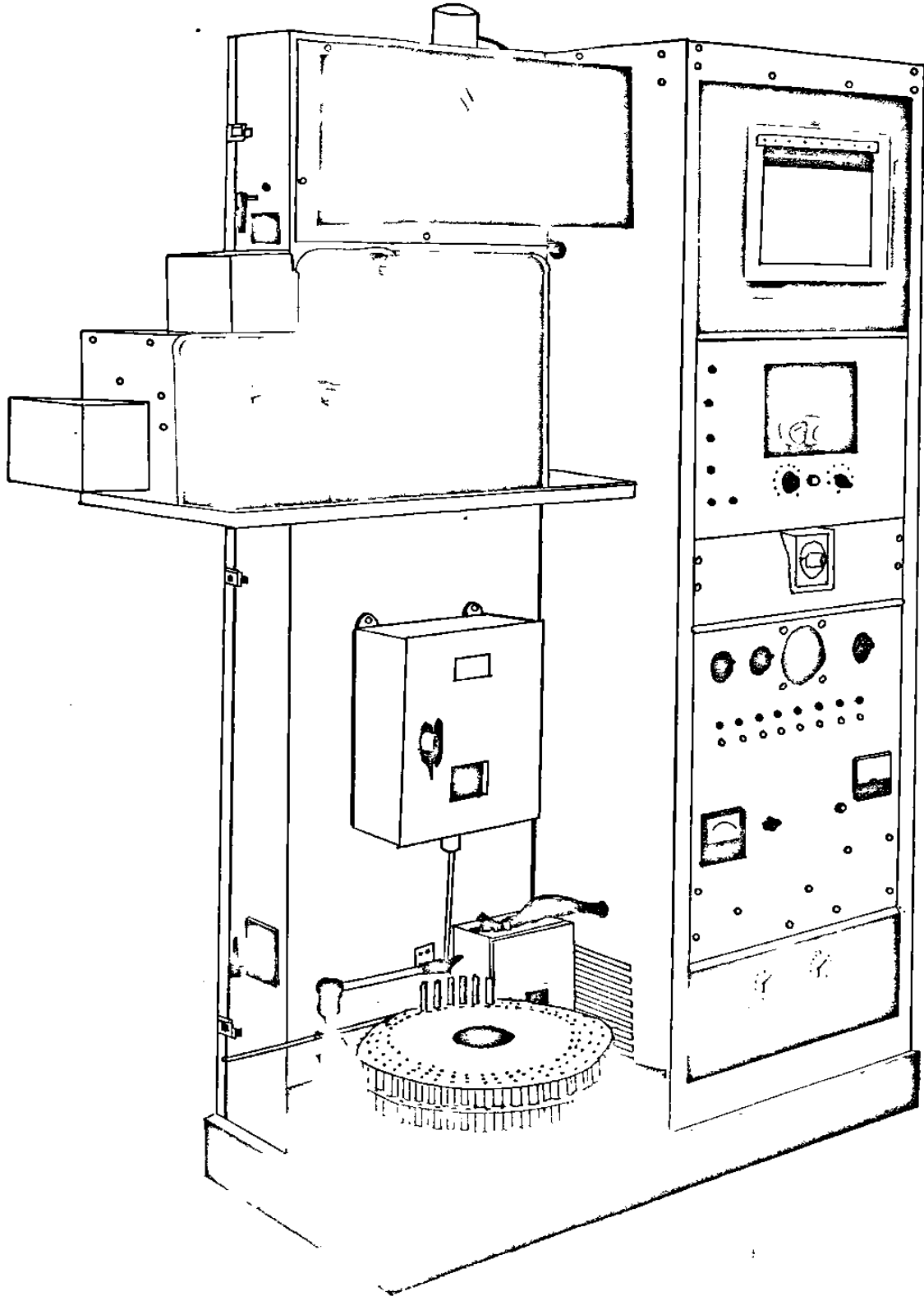


FIGURA No. 5.-

CROMATOGRAFO DE PERNEACION EN GEL

culas muy grandes. La preparación de resinas de este tipo, realizada, controlando el diluyente durante el entrecruzamiento de la resina. Se encontró que la presencia de un diluyente, el cual es un buen solvente para el monómero, pero no tanto para el polímero, produce una estructura gelada de gran tamaño, pero variando la cantidad de naturaleza de el diluyente, fue posible producir partículas geladas entrecruzadas. Esta habilidad permite el desarrollo y producción de la Cromatografía de Permeación en Gel.

## TECNICA DE SEPARACION DE LA MUESTRA

Este método de separación involucra una columna cromatográfica en la cual la fase estacionaria es heteroporosa, variando en permeabilidad, en muchas ordenes de magnitud. Una muestra de polímero es añadido al solvente. Este fluye a través de la columna empacada con styragel el cual es un poliestireno gelado entrecruzado rígido.

La Figura 6 ilustra la muestra en solución, siendo introducida por la parte superior de la columna empacada con styragel.

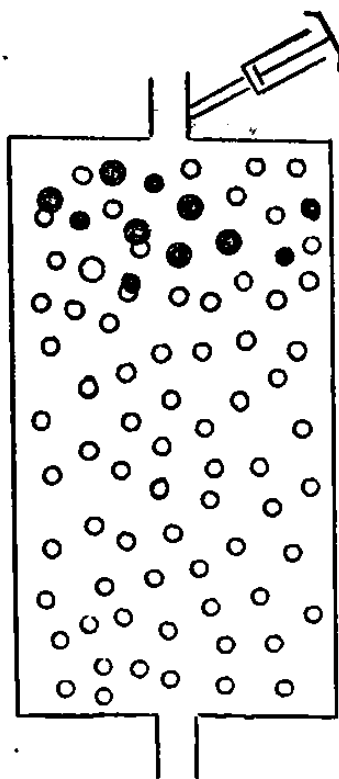


FIGURA (6)

INTRODUCCION DE LA MUESTRA

La muestra en solución contiene materiales de alto y bajo peso molecular. Los materiales de alto peso molecular son representados en el diagrama por los círculos negros de gran tamaño, los círculos negros de menor tamaño representan los materiales de menor peso molecular. Los círculos abiertos representan las partículas de poliestireno gelado entrecruzado y rígido empacado en la columna.

Como el polímero se mueve hacia la parte baja de la columna, las moléculas pequeñas se difunden más rápidamente por los poros del Gel. Las moléculas más grandes son excluidas y así siguen una ruta más corta. Por eso, las moléculas más grandes son eluidas primero y seguidas por las moléculas más pequeñas.

La Figura 7 muestra las moléculas más grandes moviéndose hacia abajo a una velocidad mayor que las moléculas pequeñas.

El afluente de la solución pasa a través de la celda de un refractómetro y entonces pasa al interior de un sifón el cual bombea a intervalos de 5 ml. Cada vez que el sifón se vacía, una señal se transmite al graficador y la pluma es impulsada. La Figura 8 ilustra una separación completa.

Una parte de el flujo de solvente es dirigido a través de una columna de referencia, y pasa a través de una celda de referencia. La diferencia en índice de refrac-

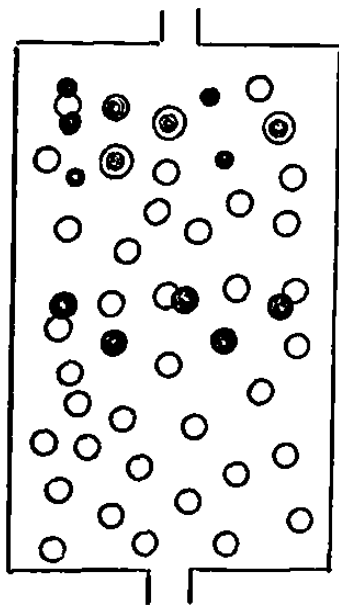


FIGURA (7)

SEPARACION DE LA MUESTRA

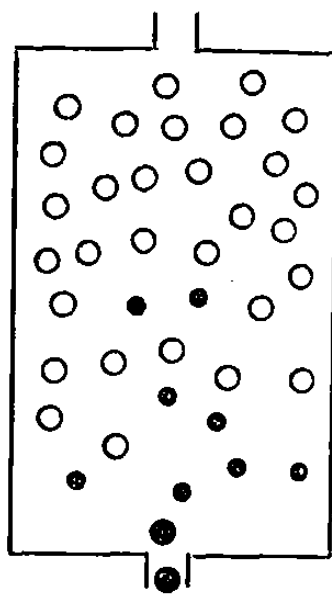


FIGURA (8)

ELUCION DE LA MUESTRA

ción entre la solución de referencia y la muestra es graficado, ver Figura 9. Obteniéndose automáticamente una gráfica de I.R. diferencial o concentración de polímero. Esto es graficado sobre el eje x; el volumen de elución es graficado sobre el eje y, el cual es relacionado al peso molecular. Después de que los cálculos apropiados han sido hechos, el peso molecular promedio y numérico y la dispersidad pueden ser determinados.

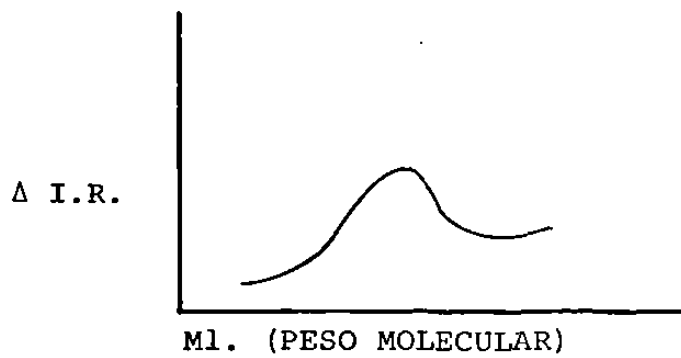
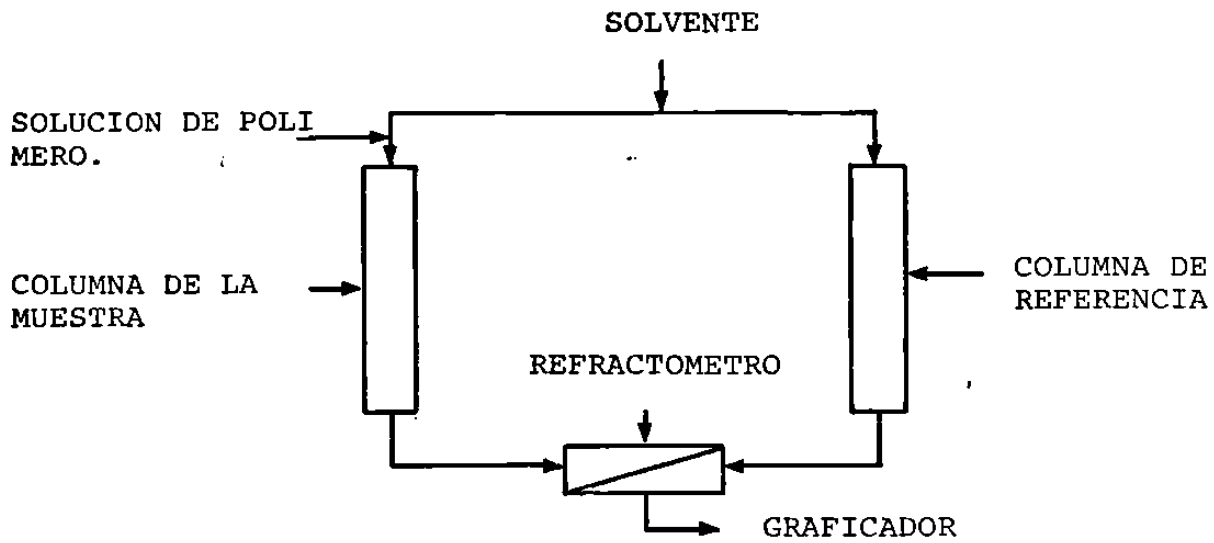


FIGURA No. 9.-  
CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL



## RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

## Introducción y Teoría

La Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es básicamente otra forma de Espectrometría de Absorción, semejante a la espectrometría ultravioleta o infrarrojo. Bajo condiciones apropiadas, una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región radiofrecuencia a frecuencias gobernadas por las características de la muestra. La absorción es una función de cierto núcleo en la molécula. Una gráfica de las frecuencias de los picos de absorción vs. intensidad de los picos constituyen un espectro RMN.

Con algún dominio de la teoría básica, la interpretación del espectro RMN solamente por inspección es usualmente factible en gran detalle que es el caso para espectro de infrarrojo o ultravioleta.

Lo presente será motivo suficiente para el objetivo inmediato: identificación de compuestos orgánicos en conjunto con otra información espectrométrica.

Empezaremos por describir algunas propiedades magnéticas del núcleo.

Los núcleos de algunos isótopos poseen un espín mecánico o momento angular. El momento angular total depende del espín del núcleo o número de espín  $I$ , que puede tener los valores  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  (dependiendo del núcleo considerado). El valor numérico del número de espín

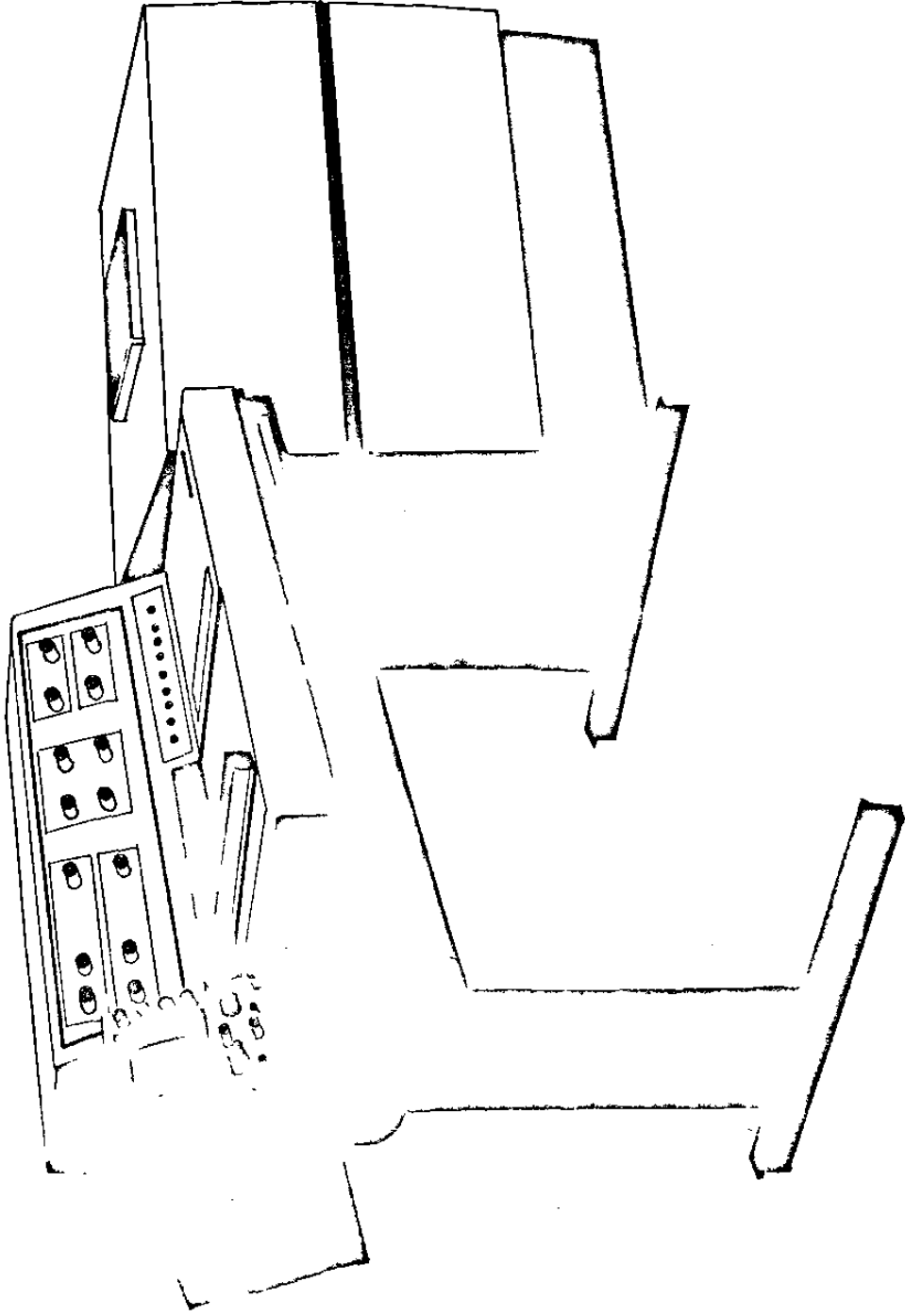


FIGURA No. 10.-

ESPECTROGRAFO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

I está relacionado al número de masa y al número atómico en la forma siguiente:

Número de masa	Número atómico	Número de espín I
impar	par o impar	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
par	par	0
par	impar	1, 2, 3, ...

Como una carga eléctrica está asociada con un núcleo atómico, el espín del núcleo origina un campo magnético cuyo eje coincide con el eje del espín. Así, el núcleo es equivalente a un pequeño imán con momento magnético  $\mu$ . Todo núcleo para el cual  $I > 0$ , posee un momento magnético propio. El protón tiene un número de espín  $\frac{1}{2}$  (carbono  $C^{12}$  y oxígeno  $O^{16}$  no son magnéticos y poseen  $I = 0$ ). Si un núcleo magnético es ubicado en un campo magnético uniforme, el dipolo magnético adquiere solo una pequeña serie de orientaciones. Se dice que el sistema está cuantizado. El núcleo magnético puede tomar  $(2I + 1)$  orientaciones con respecto a la dirección del campo magnético aplicado. Así, el protón ( $I = \frac{1}{2}$ ) puede adquirir solo una de las dos orientaciones posibles correspondientes a los niveles de energía  $\pm \mu H$  en un campo magnético aplicado y donde H es la fuerza del campo magnético externo. Para núcleos con  $I > \frac{1}{2}$  se tiene un gran número

de orientaciones (niveles energéticos). El valor numérico de  $I$  indica el número de orientaciones que un determinado núcleo puede tomar en un campo magnético uniforme y  $\mu$  determina la energía. La transición de un protón desde una cierta orientación posible a otra, puede ser afectada por la absorción o emisión de una cantidad de energía tal que  $E = h\nu = 2\mu H$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de radiación electromagnética absorbida o emitida. Para protones en un campo magnético de 14.000 gauss, la frecuencia de esta energía se ubica en la región de radiofrecuencia alrededor de 60 megaciclos por segundo (60 Mc).

A menos que el eje de imán nuclear esté orientado exactamente en forma paralela o antiparalela al campo magnético aplicado, habrá una cierta fuerza del campo externo para orientarlo. Como el núcleo posee rotación, su eje forma un círculo perpendicular al campo aplicado; este efecto está ilustrado en la Fig. 10A. El movimiento del núcleo se denomina precesión. Un ejemplo de este tipo de movimiento giroscópico es el trompo, el cual precesa cuando gira con un eje de rotación inicial diferente del campo gravitacional terrestre. La frecuencia de la precesión, como veremos, posee una importancia excepcional en el fenómeno de resonancia nuclear.

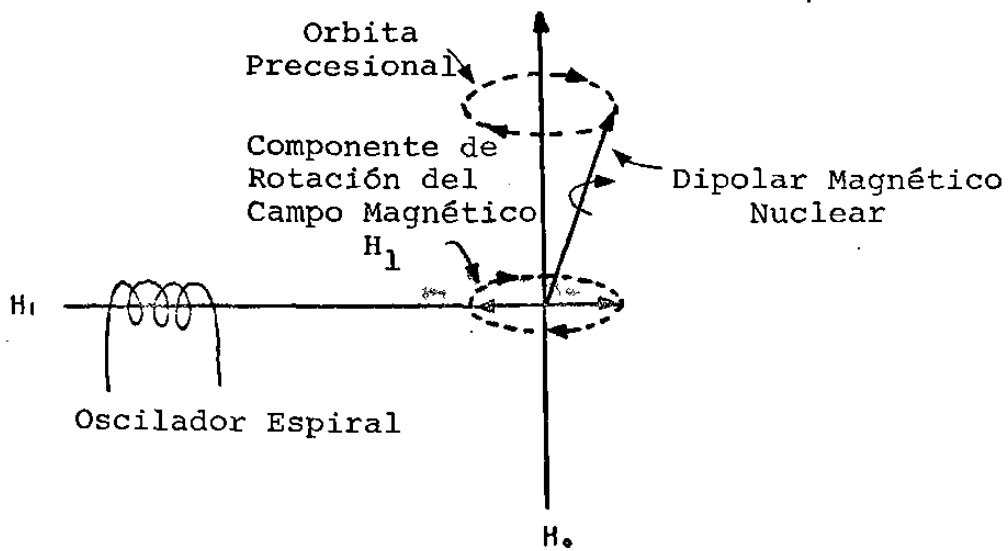


FIGURA No. (10A).-

MOVIMIENTO DE UN NUCLEO EN UN CAMPO  
MAGNETICO

## ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO (IR)

## Introducción

Infrarrojo es la porción del espectro electromagnético que se extiende desde la región visible hasta la de microondas (Figura 11). Esto es una medida en unidades de frecuencia o longitud de onda. En el Infrarrojo, la frecuencia es usualmente expresada en unidades de número de longitud, o recíprocos de centímetro ( $\text{cm}^{-1}$ ), los cuales son el número de ondas por centímetro. La longitud de onda es expresada en micrones ( $10^{-3}$  mm. o  $10^{-4}$  cm), abreviado  $\mu$ .

Frecuencia,  $f$ , y longitud de onda,  $\lambda$ , son relacionados por la ecuación  $f\lambda = c$ , donde la frecuencia es definida como ciclos por segundo y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm/seg). Una unidad de número de longitud  $\nu$ , es definido como el recíproco de longitud de onda ( $\nu = 10^4/\lambda$ ). El producto de  $\nu$  y  $c$  dan la frecuencia en ciclos sobre segundos. La región infrarroja se extiende desde aproximadamente 0.75 hasta casi 1 mm., pero el rango más usado por los químicos es de 4000 hasta  $650 \text{ cm}^{-1}$ , (2.5 hasta 15.4) denominado la región "fundamental".

La región de baja frecuencia es de  $650 \text{ cm}^{-1}$  o la región de microondas y es denominada la región lejana, mientras que de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  o la visible es denominada la región cercana.

Todas las moléculas están compuestas de átomos rete-

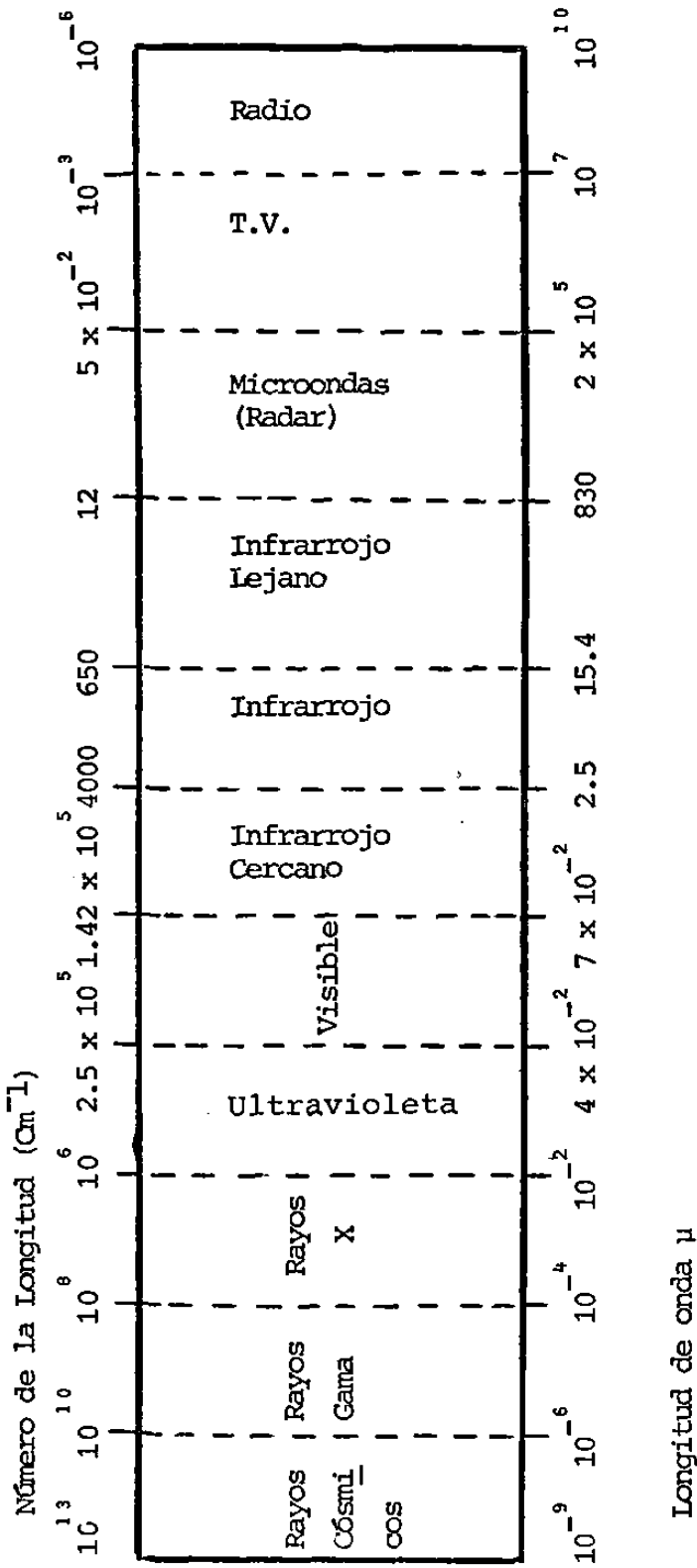


FIGURA (11)

LONGITUDES DE ONDA DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

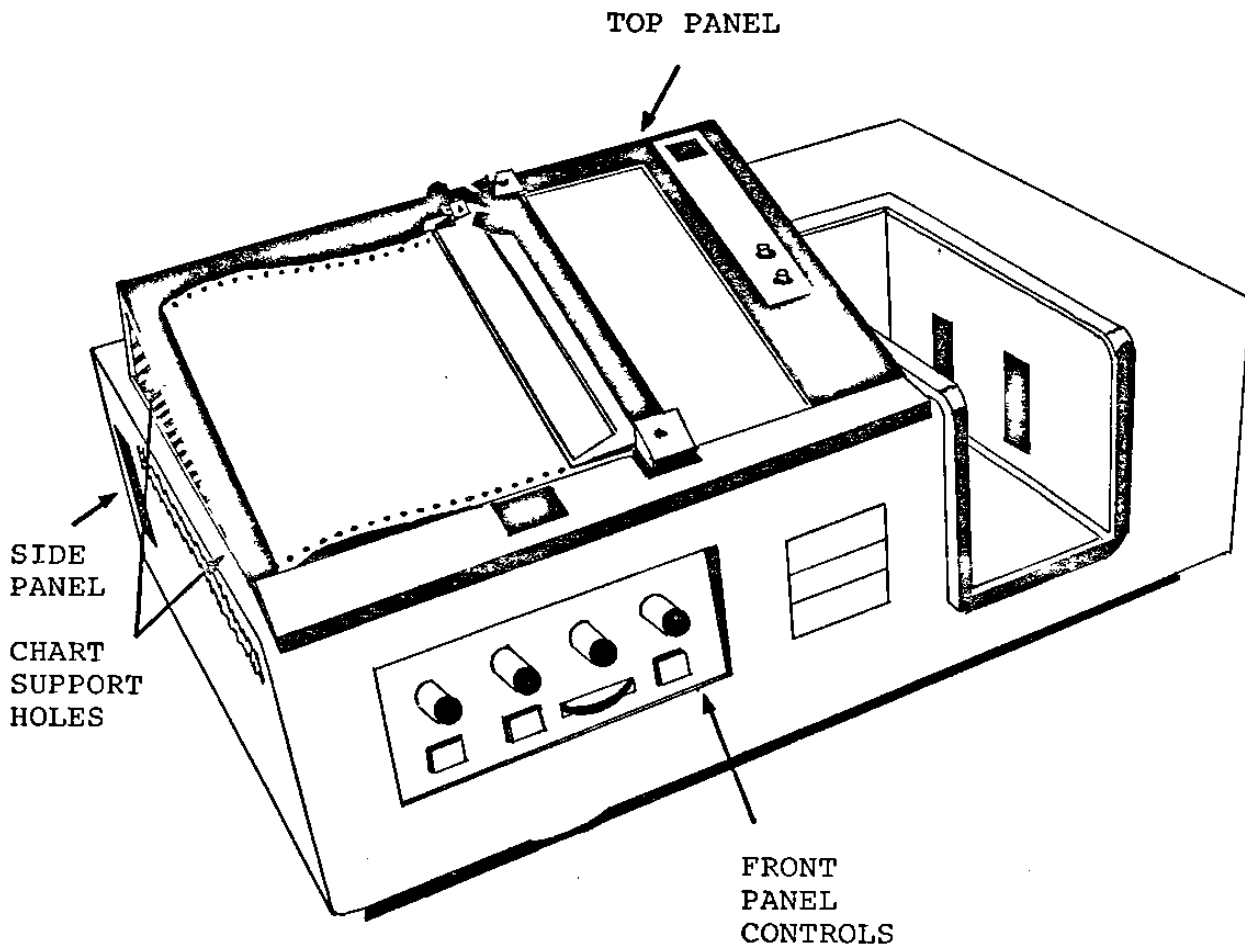


FIGURA No. 12.-

ESPECTROGRAFO DE INFRARROJO



nidos juntamente por uniones químicas.

Esos átomos vibran con respecto a cualquier otro, las uniones actúan del mismo modo como anillos, conectando los átomos. Cada molécula tiene su propio set de frecuencias vibracional, pero moléculas diferentes tienen diferente sets de vibraciones. La frecuencia de esas vibraciones están en el mismo rango como las frecuencias infrarrojo de radiación electromagnética.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Hojas y tallos de el arbusto fueron extraídos con cloroformo (grado reactivo) en su punto de ebullición durante un tiempo de 6 minutos, evaporándose el solvente bajo vacío por medio de un evaporador rotatorio. La resina obtenida fue secada en una estufa de vacío a 70°C durante 12 horas quedando libre de cualquier trazo de solvente. El punto de reblandecimiento de la resina extraída es de 60°C, lográndose la identificación en el NMR (Tabla II) para lo cual fue necesario aislarle con anticipación la cera (menos de un 10% de el peso de la resina).

Los reactivos utilizados en la reacción están constituidos por formaldehído en solución acuosa (38%), ácido clorhídrico conc. (37%), y ácido oxálico, (todos de grado reactivo) obtenidos de Fisher Scientific Co. y fueron utilizados sin una mayor preparación. El NDGA (Figura 13, Tabla I) fue obtenido de Burdick and Jackson Laboratories, Inc., Muskegon, Michigan.

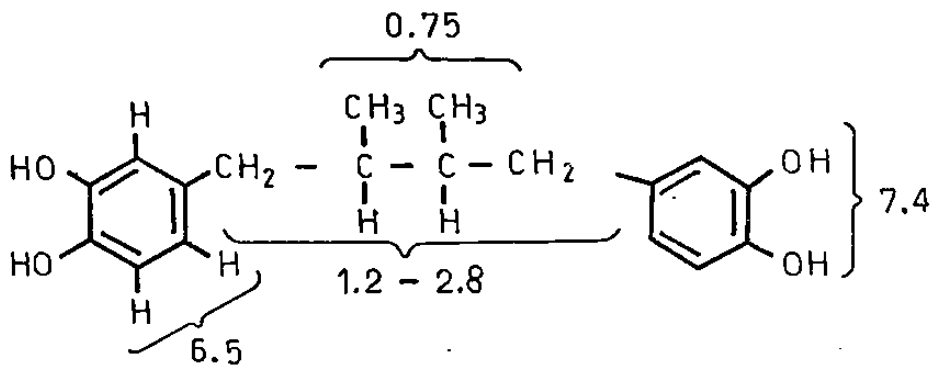


FIGURA No. 13.-

NDGA (ACIDO NORDIHIDROGUAIARETICO)

TABLA I

ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DEL NDGA  
(TMS REFERENCIA INTERNA)

Posición PPM	Multiplicidad	No. de Hidrógenos	Relación de Área <sup>a</sup>	Tipo de Hidrógeno
0.75	Doblete J=7 cps	6	1.00	2 metilos alifáticos
1.2 - 2.8	Compleja	6	1.00	Metilenos, metinos alifáticos
6.5	Compleja	6	1.00	Aromáticos
7.4	Singulete	4	0.66	Fenólicos libres (OH)

<sup>a</sup>Normalizando los dos metilos alifáticos a 1.00.

TABLA II

ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LA RESINA LARREA  
(TMS REFERENCIA INTERNA)

Posición PPM	Multiplidad	No. de Hidrógenos <sup>b</sup>	Relación de Area <sup>a</sup>	Tipo de Hidrógeno
0.75	Compleja	6	1.00	2 Metilos alifáticos
1.27	Singulete	-	---	Alifáticos (cera) <sup>c</sup>
1.2 - 2.8	Compleja	6	1.00	Metilenos y metinos alifáticos
3.3 - 3.9	Compleja	3.6	0.66	1.2 Metoxilos aromáticos
6.0 - 7.3	Compleja	6	1.00	Aromático
7.3 - 8.3		3.2	0.53	Fenólicos (-OH) <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Normalizando el área de los metilos alifáticos a 1.00.

<sup>b</sup>Asumiendo un promedio de dos grupos metil por mol.

<sup>c</sup>Seigler et al (25).

<sup>d</sup>Hidrógenos activos intercambiados por deuterio (tratamiento con óxido de deuterio).

TABLA III  
 ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA RESINA DE GOBERNADORA (LARREA)

$\text{Cm}^{-1}$	M	
3400	2.93	Fenol (banda ancha)
3020	3.3	C-H aromático
2960 - 2840	3.38 - 3.52	C-H alifático (3 bandas)
1735	5.78	Ester de la cera, poca intensidad
1710	5.86	Carboxilo, poca intensidad
1030	9.7	Metoxilo
720	13.8	Metileno

## POLIMERIZACIONES

## Polimerización en Masa

En un tubo de pared gruesa fue colocado 5 gr (0.014 moles) de resina Larrea, solución de formaldehído (1.05, 4.2 ml para tener una relación de 1/1, 1/4 de resina/formaldehído respectivamente) y 0.05 gr (0.00055 moles) de ácido oxálico. El tubo fue sellado e introducido en un baño de aceite a temperatura controlada a  $100 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 8, 24 y 48 horas. Al final de estos tiempos, el tubo sellado que contiene la muestra es abierto extrayéndose el contenido y disolviéndose en dimetil formamida (grado reactivo) en caliente ( $100^\circ\text{C}$ ), en cada muestra se determinó el peso molecular de la fracción soluble, así como también se cuantificó la cantidad de material insoluble (Tabla IV). Otras determinaciones del peso molecular se llevaron a cabo por medio de una Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) sobre la fracción soluble en tetrahidrofurano (THF) a ebullición (Figuras 14, 15 y 16). Los pesos moleculares que figuran en la Tabla IV se determinaron por Osmometría de Presión de Vapor (VPO).

## Polimerización en Suspensión

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, un condensador de reflujo y una manta de calentamiento.

Se colocó 10 gr (0.028 moles) de resina de Larrea, 6.3 ml (0,086 moles) de una solución de formaldehído acuo-

TABLA IV

PESOS MOLECULARES Y POR CIENTO DE MATERIAL INSOLUBLE OBTENIDO DURANTE  
 LA POLIMERIZACION EN MASA DE LA RESINA LARREA CATALIZADA  
 CON ACIDO OXALICO A 100°C

Muestra	Resina Larrea/Formaldehido	Relación Molar	Tiempo de Reacción hr.	% Insoluble	Mn del Polímero soluble
A		1/1	8	22	640
B		1/1	24	28	600
C		1/2	8	37	710
D		1/2	24	61	880
E		1/4	8	18	610
F		1/4	24	71	640



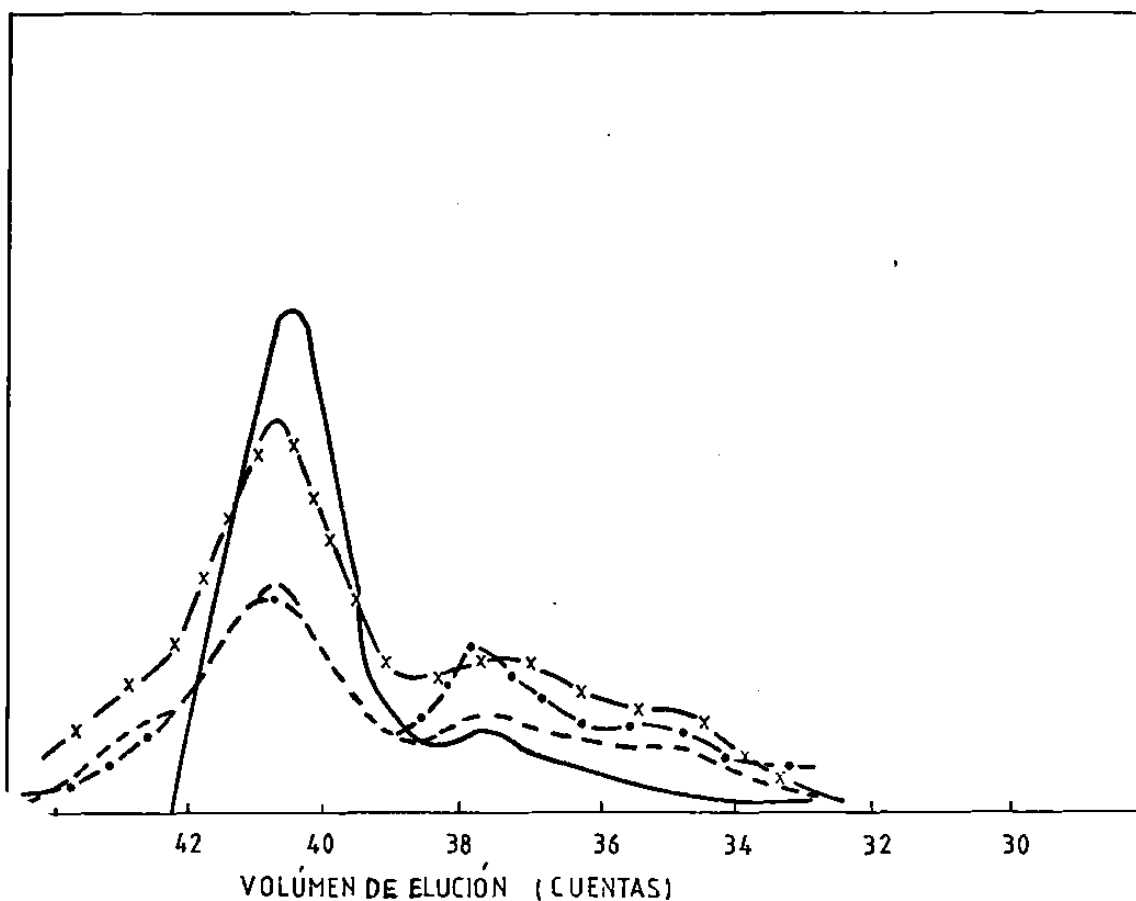


FIGURA No. 14.-

CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCIÓN SOLUBLE DEL POLÍMERO DE RESINA LARREA/FORMALDEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/1 A UNA TEMPERATURA DE REACCION DE 100°C. A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION Y UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ACIDO OXALICO: (\_\_\_) RESINA LARREA; (-x-) 8 HR.; (---) 24 HR.; (-.-) 48 HR.  
 EL VOLUMEN DE ELUCION CADA CUENTA CORRESPONDE A 5 ML.

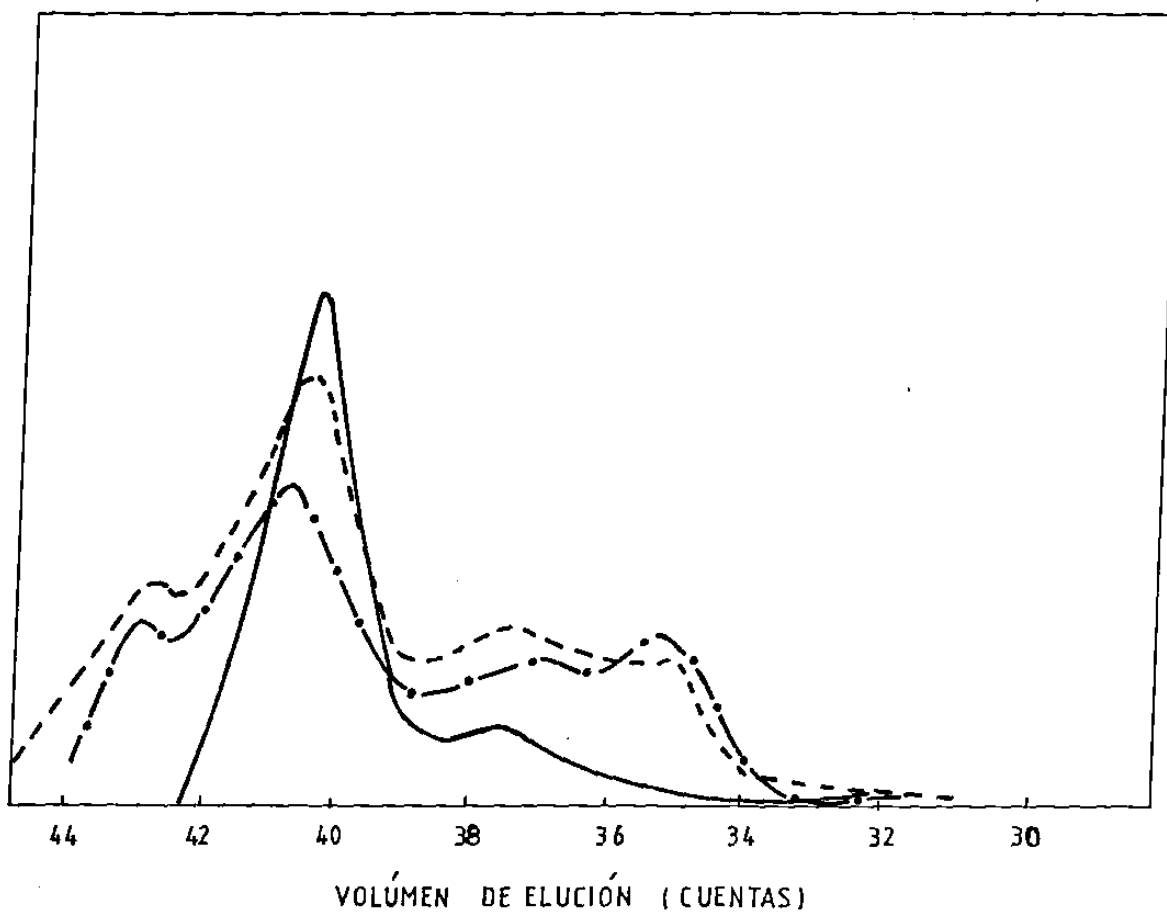


FIGURA No. 15.-

CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCION SOLUBLE DEL POLIMERO DE RESINA LARREA/FORMALDEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/2 A UNA TEMPERATURA DE REACCION DE 100°C, A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION Y UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ACIDO OXALICO: (\_\_\_) RESINA LARREA; (---) 24 HR.; (-.-) 48 HR. EL VOLUMEN DE ELUCION CADA CUENTA CORRESPONDE A 5 ML.

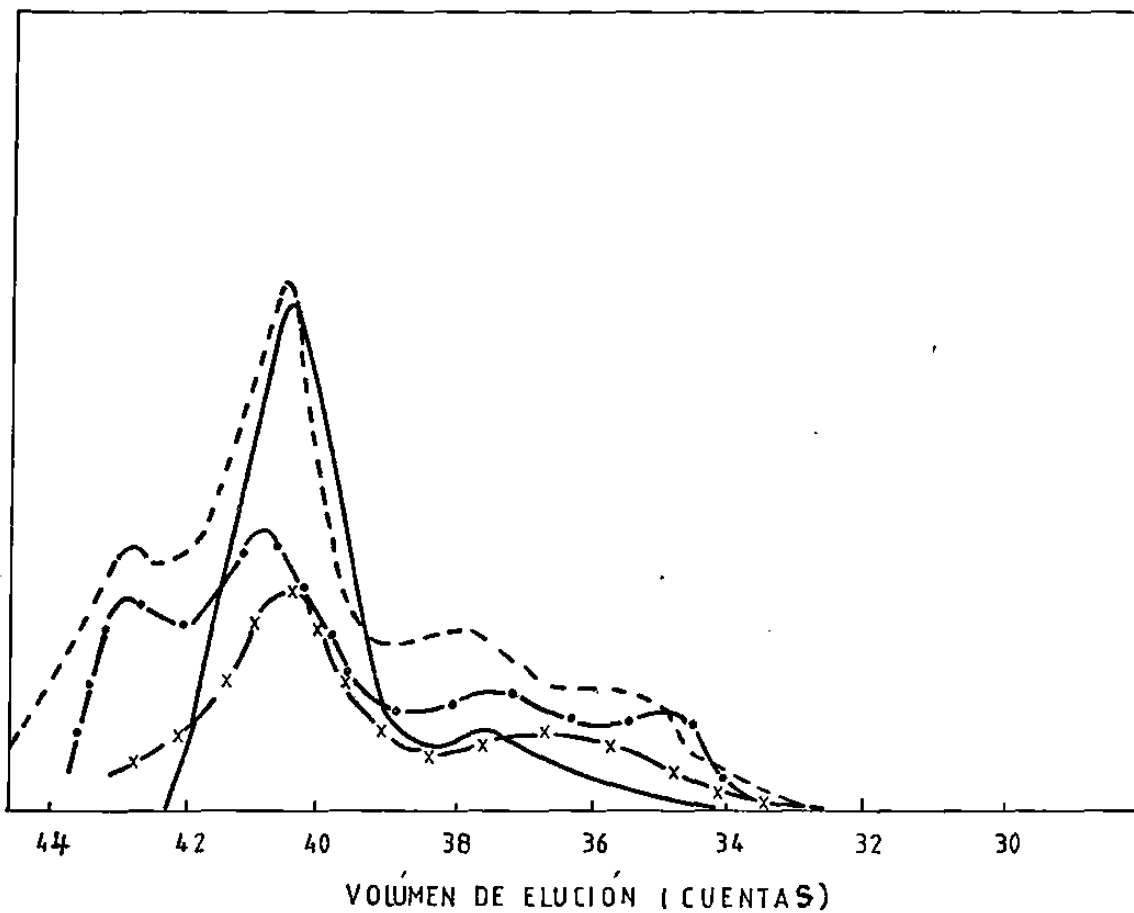


FIGURA No. 16.-

CROMATOGRAMA GPC DE LA FRACCIÓN SOLUBLE DE POLIMERO DE RESINA LARREA/FORMALDEHIDO EN UNA RELACION MOLAR 1/4 A UNA TEMPERATURA DE REACCION DE 100°C, A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION Y UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ACIDO OXALICO; (—) RESINA LARREA; (-x-) 8 HR.; (---) 24 HR.; (-.-) 48 HR.

EL VOLUMEN DE ELUCION CADA CUENTA CORRESPONDE A 5 ML.

so (38%), 20 ml de agua, 1 ml de metanol y 0.27 ml de ácido clorhídrico conc. (38%). La mezcla de reacción fue refluida con agitación constante por 0.18, 1.25, 2.25 8 y 14 horas. Al final de los tiempos mencionados, la mezcla de reacción es enfriada hasta temperatura ambiente y la resina polimerizada es lavada con agua y disuelta en alcohol isopropílico. La solución es precipitada lentamente y con agitación constante en 2 litros de agua fría acidulada con ácido clorhídrico a un pH = 3. El precipitado es filtrado, lavando con agua hasta que todo el ácido es removido, y secado en una estufa de vacío en la presencia de  $P_2O_5$  (Pentóxido de fósforo) para remover cualquier trazas de agua. Los puntos de reblandecimiento de los productos obtenidos, así como los pesos moleculares son mostradas en la Figura 18 y Figura 17 respectivamente.

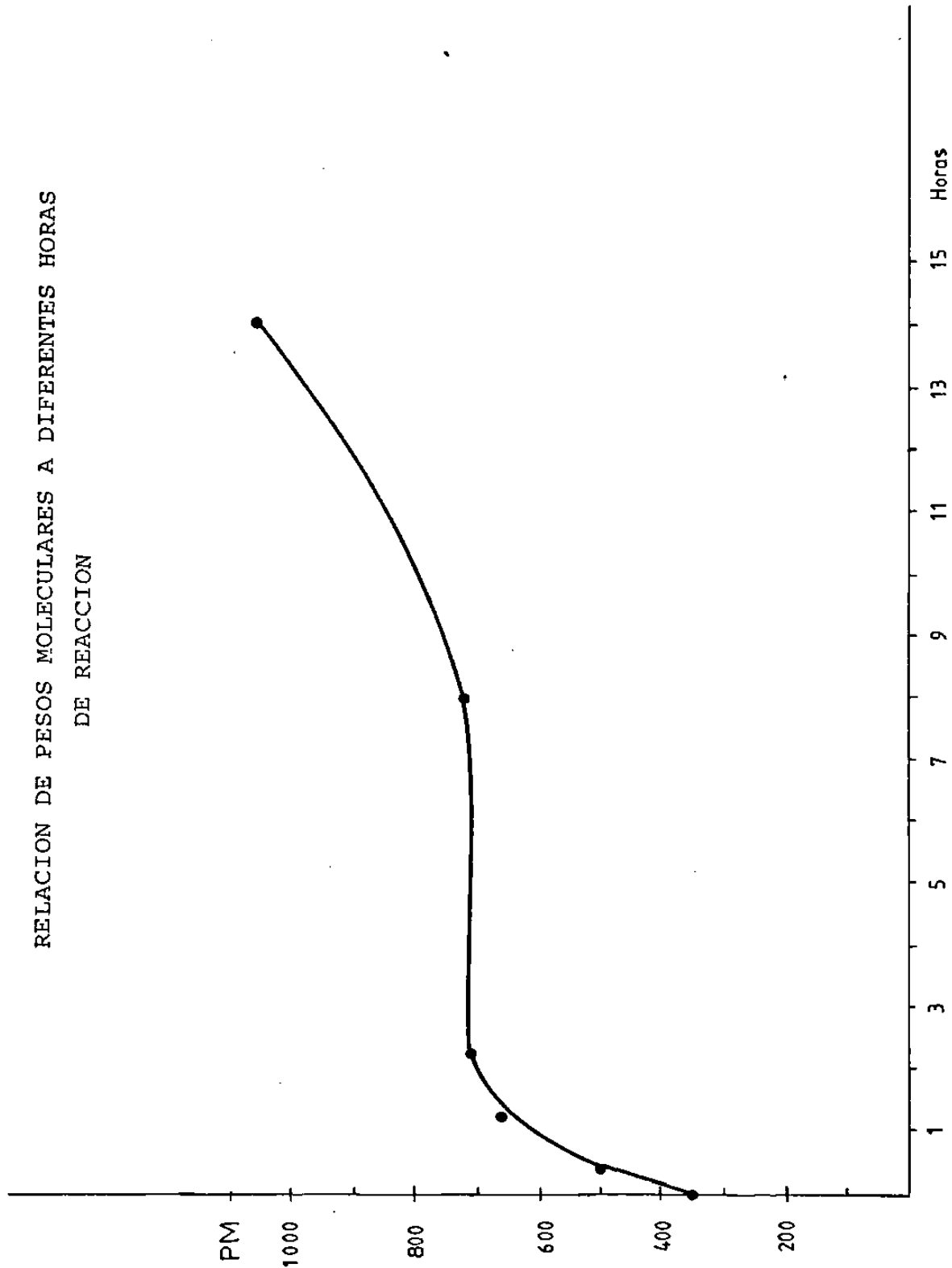
#### Equipo y Métodos de Prueba

Las mediciones de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) se llevaron a cabo en un modelo Waters 200 bajo las siguientes condiciones: juego de columnas de 60, 60, 100, 200, 500, 1000 Å; se utilizó como solvente tetrahidrofurano (THF) con 250 ppm de BHT (2,6-di-terbutil-4-metil fenol); velocidad de flujo = 1 ml/min; temperatura = 40°C; concentración de la solución = 10 mg/ml; tiempo de inyección = 2 minutos.

La calibración se llevó a cabo utilizando NDGA. El

FIGURA No. 17.-

RELACION DE PESOS MOLECULARES A DIFERENTES HORAS DE REACCION



RELACION DE PESOS MOLECULARES Vs. HORAS DE REACCION

TABLA V

RELACION ENTRE EL PESO MOLECULAR PROMEDIO-NUMERO Y EL TIEMPO DE REACCION DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION DE LA RESINA LARREA CATALIZADA EN MEDIO ACIDO

Tiempo de Reacción, hr.	Mn
0	352
0.18	498
1.25	660
2.25	668
2.25	701
8.00	727 (porción soluble)
14.00	1068 (porción soluble)

FIGURA NO. 18.-  
PUNTO DE FUSION Y DE REBLANDECIMIENTO DE LOS POLIMEROS  
OBTENIDOS A DIFERENTES HORAS DE REACCION

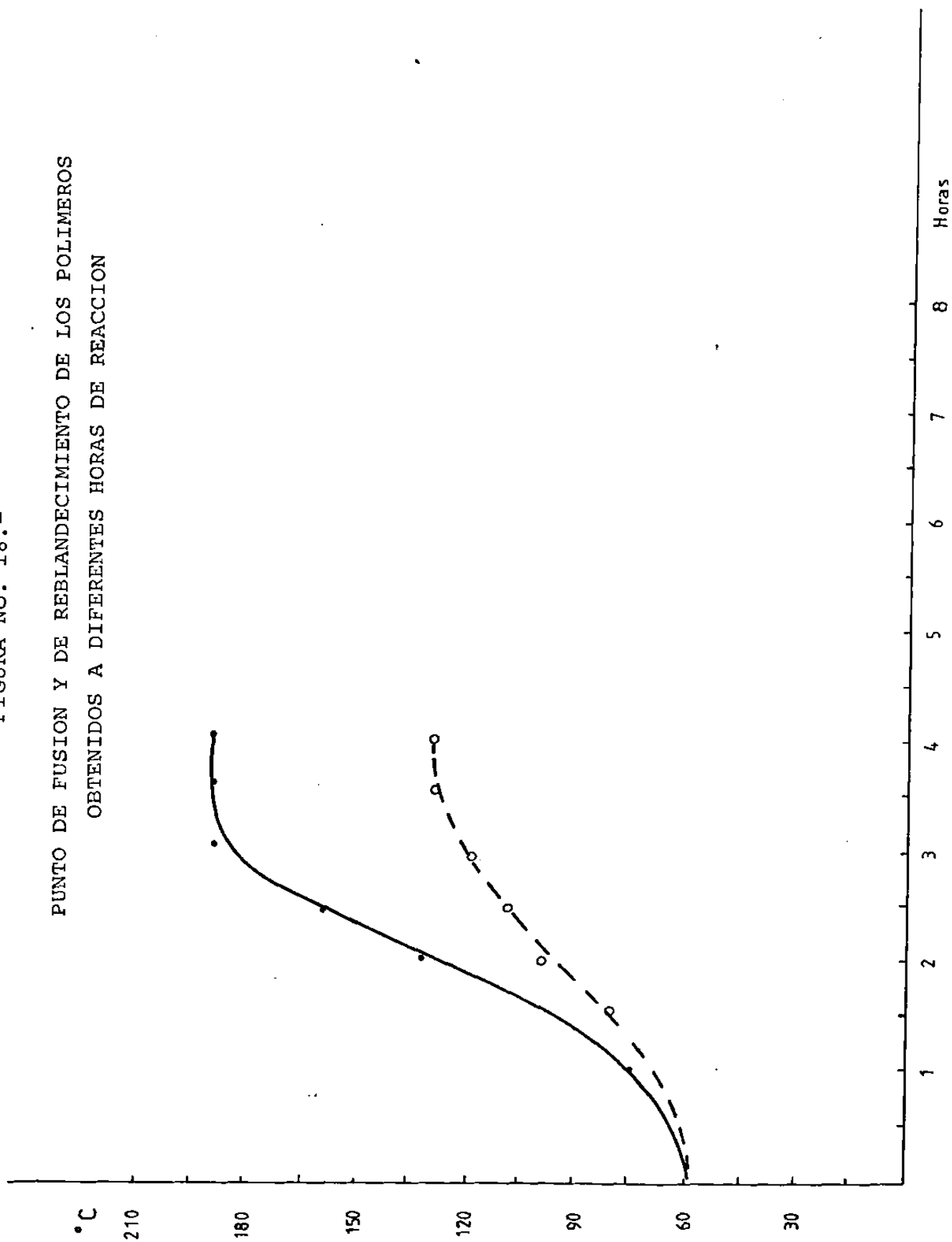


TABLA VI  
 RELACION ENTRE EL PESO MOLECULAR Y EL PUNTO DE REBLANDECIMIENTO PARA LOS POLIMEROS  
 DE LA RESINA LARREA CON FORMALDEHIDO

Peso Molecular <sup>a,b</sup>	Punto de Reblandecimiento °C
352 (resina Larrea)	60
498	65
668	100
727 (porción soluble) <sup>c</sup>	155
1068 (porción soluble)	160

<sup>a</sup> peso molecular promedio-número.

<sup>b</sup> Los pesos moleculares obtenidos son en función de el tiempo de reacción.

<sup>c</sup> El material insoluble (entrecruzado) es cerca de un 15% de el producto total.

El solvente utilizado fue dimetil formamida (DMF) grado reactivo a 100°C.



volumen de elución es dado en cuentas, cada cuenta corresponde a 5 ml.

El espectro de resonancia magnética nuclear (NMR) fue tomado en un espectrómetro Varian EM-360 con 0.5% de tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y acetona -  $d_6$  como solvente.

El peso molecular promedio se determinó por Osmometría de Presión de Vapor (VPO) en un aparato Hewlett-Packard Modelo 302 B. El estandar de calibración utilizado lo fue el NDG, y como solvente Dimetilformamida (DMF) grado reactivo. La temperatura de operación es de 75°C.

El espectro de infrarrojo fue tomado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Modelo 297 por medio de la técnica de pastillas de KBr y utilizándose poliestireno como estandar de calibración.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Ha sido reportado que los dos principales compuestos fenólicos presentes en la resina de Larrea son lignanos y flavonoides. Su estructura química ha sido elucidada aunque su relación por peso no ha sido reportado.

En la Figura 1 y 2 se muestran la estructura química de algunos de los lignanos y flavonoides reportados.

Antes de mencionar el espectro de la resina de Larrea, en la Figura 13 y Tabla I es mostrada la estructura química y espectro de RMN respectivamente del NDGA el cual se obtuvo de Burdick and Jackson Laboratories. Es probable que el producto se obtuvo por síntesis. Siendo así, el producto es ópticamente meso. Datos semejantes a los del espectro del NDGA son mostrados en el espectro de la Tabla II correspondientes a la resina de Larrea en donde es notado sólo pequeñas diferencias las cuales pueden ser explicadas por la probable presencia de los compuestos reportados en la literatura (Figuras 1 y 2). Cabe mencionar que en todos los casos hay dos metilos alifáticos por molécula de lignano, por lo que, para la resina extraída por nosotros, se consideró los 6 hidrógenos de los dos metilos como calibradores de área para el cuanteo de hidrógenos en el resto del espectro de RMN.

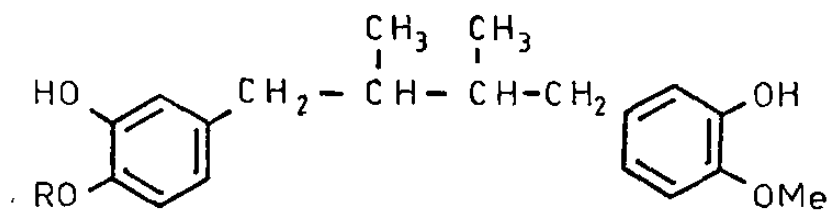
Considerando la composición fenólica de la resina de Larrea, un estudio de polimerización con formaldehído se llevó a cabo. La Tabla IV muestra los resultados de la

polimerización en masa de la resina de Larrea con formaldehído a tres diferentes relaciones molares.

Es interesante notar que el peso molecular de la fracción soluble del polímero formado es relativamente bajo para los casos estudiados, cuando nosotros consideramos que el monomero inicial (resina de Larrea) tiene un peso molecular promedio-número de 352 gr/mol.

Adicionalmente, los polímeros mencionados en la Tabla IV tienen un porcentaje elevado de insolubilidad a un relativo bajo grado de polimerización, presumiblemente debido al entrecruzamiento. Esto es consistente con la estructura química mostrada en la Figura 19 en la cual se muestra tener más de dos sitios reactivos posible por molécula lo cual favorece el entrecruzamiento durante la condensación con formaldehído.

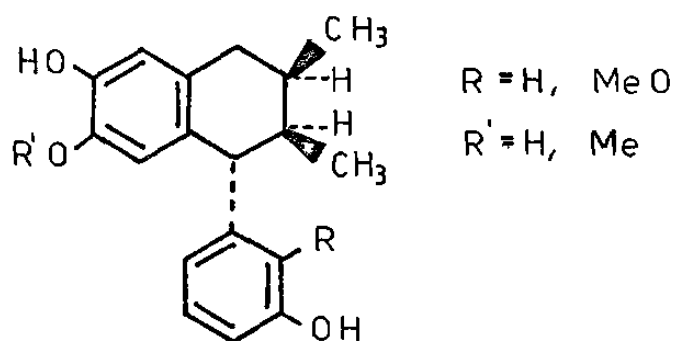
Muestras seleccionadas de la Tabla IV y otros experimentos fueron caracterizados por GPC, los cromatogramas son mostrados en las Figuras 14, 15 y 16. Aquí se puede ver que por cada relación molar resina Larrea/formaldehído, el pico principal de la resina de Larrea centrado cerca de 40.4 cuentas disminuye para dar lugar a un nuevo conjunto de picos entre 32 y 39 cuentas aproximadamente, los cuales han sido denominados como los productos de polimerización de la resina de Larrea. Adicionalmente la Larrea tiene un pequeño pico centrado cerca de 37.5 cuentas. Este pico podría ser asignado a la cera que se



R = Me

R = H

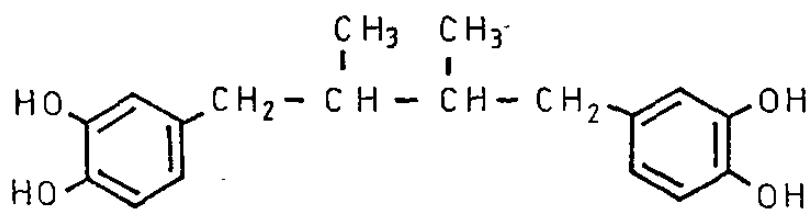
Derivados O-metilados del NDGA



R = H, MeO

R' = H, Me

Derivados de la isoguaiacina



NDGA

(Acido nordihidroguaiarético)

FIGURA No. 19.-

SITIOS REACTIVOS DE ALGUNOS LICNANOS DE LA  
RESINA DE LARREA

mencionó al principio la cual tiene un peso molecular promedio-número de 757.

La polimerización en suspensión acuosa de la resina de Larrea con formaldehído fue estudiada, mostrándose en la Tabla V y Figura 17 la relación entre el peso molecular promedio-número de el polímero obtenido y el tiempo de reacción para la formación de este polímero. La relación molar resina Larrea/formaldehído fue 1/3 utilizando como catalizador ácido clorhídrico. En la Tabla V y en la Figura 17 se puede ver que bajo las condiciones citadas finalmente, el nivel de Mn tiene un valor cercano a 700 en un tiempo de reacción de 2.25 hr posteriormente se mantienen sin un gran aumento en el peso molecular, aún después de 8 horas de reacción, pero finalmente el producto empieza a entrecruzarse gradualmente en un tiempo de 14 horas de reacción y apareciendo aproximadamente un 15% de producto insoluble.

En la Figura 18 se ilustra la relación del punto de reblandecimiento y el de fusión contra el tiempo de reacción, en donde es notado que después de tres horas de reacción, tanto el punto de fusión como el de reblandecimiento tienden a mantenerse constantes.

Este dato es importante para fijar condiciones de extrusión de baquelitas, para prensado de agregados, etcétera.

Antes de proceder al análisis del espectro mostrado

en la Tabla VII, estructuras modelo como el difenil-metano y el alcohol bencílico tienen un singulete en el espectro de RMN entre 3.9 ppm y 4 ppm.

Volviendo al espectro de la Tabla VII se puede mencionar que en términos de estructuras cíclicas y abiertas, las siguientes son algunas de las posibles estructuras (Figura 20) que se promedian para dar el espectro de RMN citado en esta Tabla VII.

Por otro lado la posición del grupo ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) es tentativo de acuerdo a lo que parece ser la posición reactiva más disponible. El peso molecular calculado en la Figura 20 para la estructura A es 670, para la estructura B es 638, para la estructura C es 683. El peso molecular encontrado es  $(670 \pm 50)$  para la muestra que en la Figura 17 tiene un peso molecular de 720 y se obtiene después de 8 horas de reacción, el espectro de RMN nos indica que hay aproximadamente tres o cuatro grupos metilenos bencílicos  $-\text{CH}_2-$ . Desafortunadamente el compuesto no es muy soluble en acetona deuterada para tomarle el espectro de RMN y la cuenta de hidrógenos activos, y de los totales no se puede determinar precisamente, pero como el peso molecular es sólo un poco más elevado que para el dímero(s) antes tratados (estructuras A, B, C etcétera) por lo tanto, esto quiere decir que los grupos  $\text{CH}_2\text{OH}$  adicionales se han introducido en el dímero, esto sin causar polimerización a trimeros etcétera, lo cual aumentaría su peso molecular grandemente.

TABLA VII

ANALISIS DEL ESPECTRO NMR DEL PREPOLIMERO DE LA RESINA LARREA  
OBTENIDO EN SUSPENSION ACUOSA

Posición (ppm)	Multiplicidad	No. de Hidrógenos	Tipo de Hidrógenos
0.75	Compleja	12	4 metilos (conjunto de metilos acumulados)
1.2	Singulete	4.3	Alifáticos (cera de un 6 a un 10%)
1.2 - 2.8	Compleja	12	Metilenos, metinos alifáticos
3.65 - (3-4.5)	Compleja	11.8	2(-CH <sub>2</sub> -) bencílicos, 2,6 (-O-CH <sub>3</sub> ) metoxilos
6.5	Compleja y amplia	15	8.6 aromáticos, 6.4 intercambiables con D <sub>2</sub> O

De los 6.4 hidrógenos intercambiables, aproximadamente 5.4 son fenólicos y uno es bencílico

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>-2  
3.92 ppm  
Difenilmetano

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-2OH  
4 ppm  
Alcohol bencílico

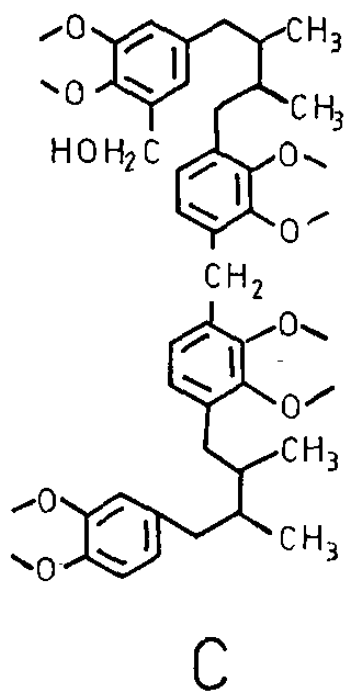
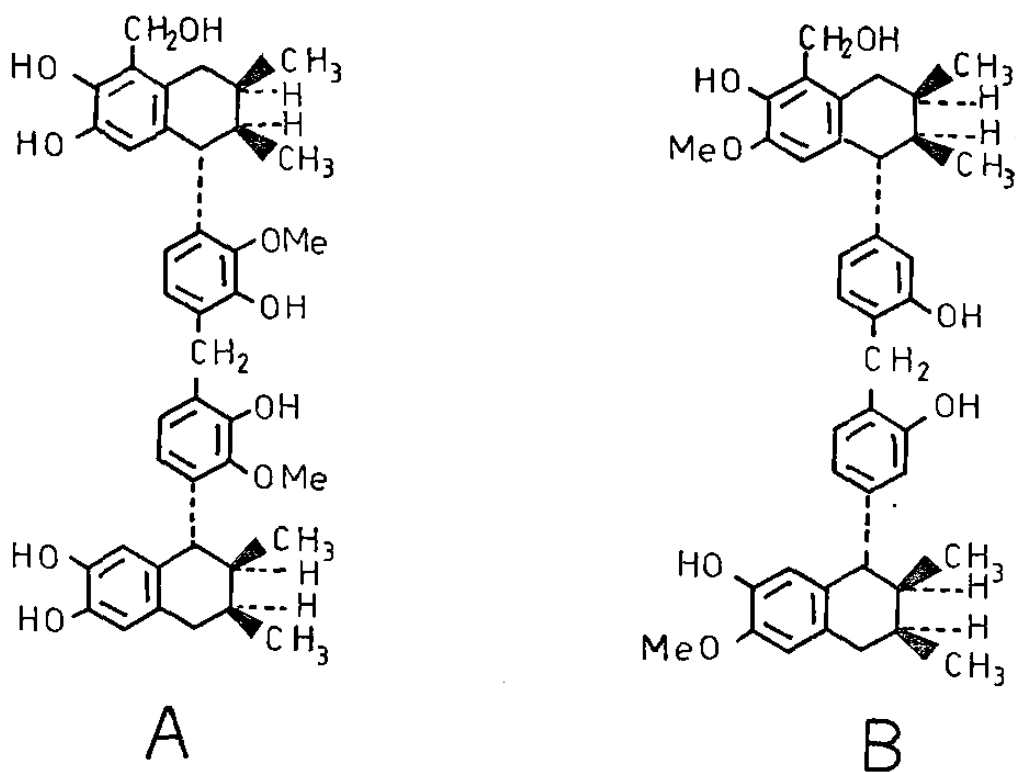


FIGURA No. 20.-

ESTRUCTURAS PROBABLES OBTENIDAS EN LA POLIMERIZACION  
DE LA RESINA LARREA/FORMALDEHIDO



Es interesante que después de 14 horas de reacción se tiene un 15% de insoluble (entrecruzado) y el peso molecular aumenta a 1068. Esto quiere decir que algunos de los grupos bencílicos ya empiezan a causar entrecruzamiento en la reacción de polimerización.

En la Tabla III se nota claramente la presencia de metilenos a  $725\text{ cm}^{-1}$  (13.9  $\mu$ ). Además conforme se van añadiendo grupos  $-\text{CH}_2-$  bencílicos a los anillos aromáticos, se nota que la banda C-H de los anillos aromáticos casi desaparece por la aumentada sustitución de los anillos aromáticos.

Una comprobación a este es presentado en la caracterización espectroscópica de NMR que se hizo para uno de los polímeros mencionados en la Tabla VII.

Dicha caracterización es presentada en la Tabla VIII la cual muestra los principales datos físicos y de NMR de la resina Larrea y el polímero que tiene un peso molecular de 668, utilizándose NDGA como referencia. En esta Tabla es evidente la introducción de puentes metilénicos de formaldehído.

TABLA VIII

PRINCIPALES DATOS FISICOS Y DE NMR DE LA RESINA LARREA Y SUS POLIMEROS  
DE CONDENSACION CON FORMALDEHIDO SON COMPARADOS CON NDGA

	Resina Larrea	Polímero	NDGA
Peso molecular promedio-número	352	668	302
-OCH <sub>3</sub> /mol <sup>a</sup>	1.3	2.6	0
Hidrógenos aromáticos (HA) <sup>a</sup>	6.0	8.6	6
Hidrógenos activos <sup>b</sup>	3.2	6.4	4
Puentes metilénicos <sup>a,c</sup>	0	0.9	0
Substitución total (ST) <sup>d</sup>	4.5	10.8	4
HA + ST	10.5	19.4	10

<sup>a</sup>Por Espectroscopía de NMR.

<sup>b</sup>Fueron intercambiados por deuterio en el tratamiento con D<sub>2</sub>O

<sup>c</sup>Introducidos por la reacción con formaldehido. Señal centrada a 3.70 ppm. En comparación, a la señal del metileno del difenilmetano que ocurre a 3.92 ppm.

<sup>d</sup>La suma de las cantidades medidas de grupos metoxilo, hidrógeno, activos y puentes metilénicos.

## USOS DE LA RESINA LARREA

Algunas de las aplicaciones de la resina de Gobernadora son mencionados en la Tabla IX entre la que destacan su utilización en la agricultura como fungicida siendo probado in vitro, con resultados positivos contra *Rhizoctania solani*, *Fusarium oxysporum*, *Phytium*, *Rhizopus nigricans*, *Verticillium UT<sub>9</sub>*, *Verticillium inter-2*, *Verticillium r-ss4*. Así como también ha mostrado resultados positivos in vivo contra la viruela del algodónero (*Puccinia cacabata*), y contra el mildew de la vid.

Esto último evitaría el uso de compuestos de cobre como fungicida y evitaría la contaminación de la tierra por sales de cobre. En la realización de estas pruebas la que mejores resultados arrojó es la resina de Gobernadora (fracción polar) mostrándose los resultados en la Tabla X. Finalmente otra aplicación de la resina de Gobernadora siendo en este caso la fracción liposoluble la cual llena los requisitos de calidad como antioxidante para hules naturales (*Hevea*, *Guayule*) y sintéticos (SBR = hule estireno-butadieno; etcétera). De hecho es mejor que el BHT (2,6-Di-t. butil-4-metil fenol) y al menos igual que el CAO-14 (2,2' -metilene-bis- (4-etil-6-t. butil fenol). Los resultados obtenidos son mostrados en las tablas XI, y XII para la realización de estas pruebas se utilizó un termoanalizador Dupont 990 con Calorimetría Diferencial de Barrido y con térmico diferencial.

TABLA IX

APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA RESINA LARREA INVESTIGADA EN C.I.Q.A.

Fracción Lipofílica	Fracción Polar
Antioxidantes	Materiales bioactivos
Baquelitas	Aplicaciones médicas (IMSS)
Adhesivos fenólicos	
Varnices	
Estabilizadores celulósicos	
Aplicaciones médicas (IMSS)	

TABLA X

COMPARACION DE LOS % DE CRECIMIENTO IN VITRO SOBRE RHIZOCTANIA SOLANI  
 UTILIZANDO COMO FUNGICIDA RESINA LARREA (GOBERNADORA)  
 EN SUS FRACCIONES LIPOSOLUBLE Y POLAR

PPM Resina	Fracción Liposoluble & Crecimiento	Fracción Polar & Crecimiento
500	1	3
100	19	16
50	29	25
10	100	63
0	100	100

TABLA XI

TEMPERATURA A LA QUE PRESENTAN LA EXOTERMA OCASIONADA POR LA OXIDACION  
EN LOS HULES NATURALES CON DIFERENTES ANTIOXIDANTES

Antioxidante	Temperatura °C	Observaciones
Ninguno	150	- 0 -
Resina Larrea	209	Fracción liposoluble
NDGA	206	- 0 -
CAO - 14	209	Antiox. Comercial para hules
Age-Rite	205	Antiox. Comercial para hules
DPPD	231	Aminas aromáticas manchantes en alto grado. Sólo para hules negros o cuando el color no importa

TABLA XII

COMPARACION ENTRE LA FRACCION LIPOSOLUBLE Y LA FRACCION POLAR COMO ANTIOXIDANTE  
EN HULES NATURALES Y SINTETICOS

Resina de Gobernadora	Hule sin Antioxidante	Hule con Antioxidante
Fracción liposoluble	150°C	209°C
Fracción polar	150°C	205°C

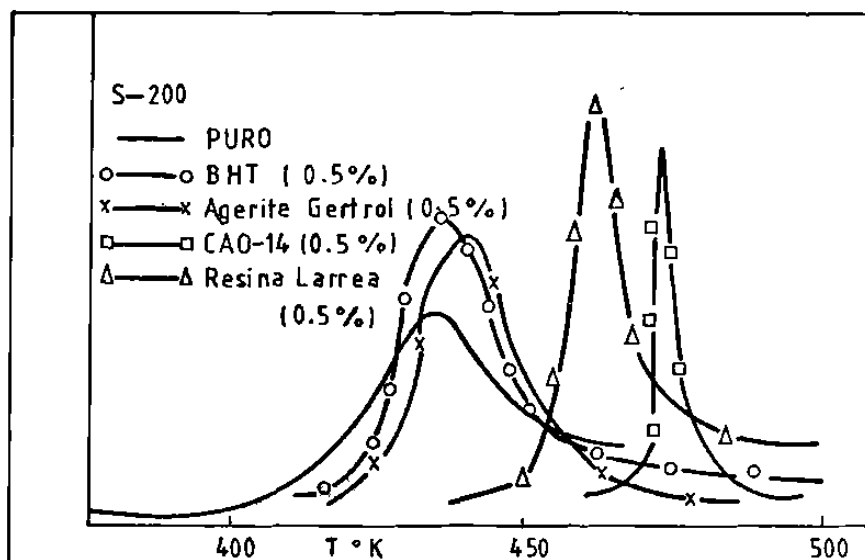


FIGURA No. 21.-

EXOTERMAS DEL POLIBUTADIENO (S-200) CON DIFERENTES ANTIOXIDANTES (0.5%)

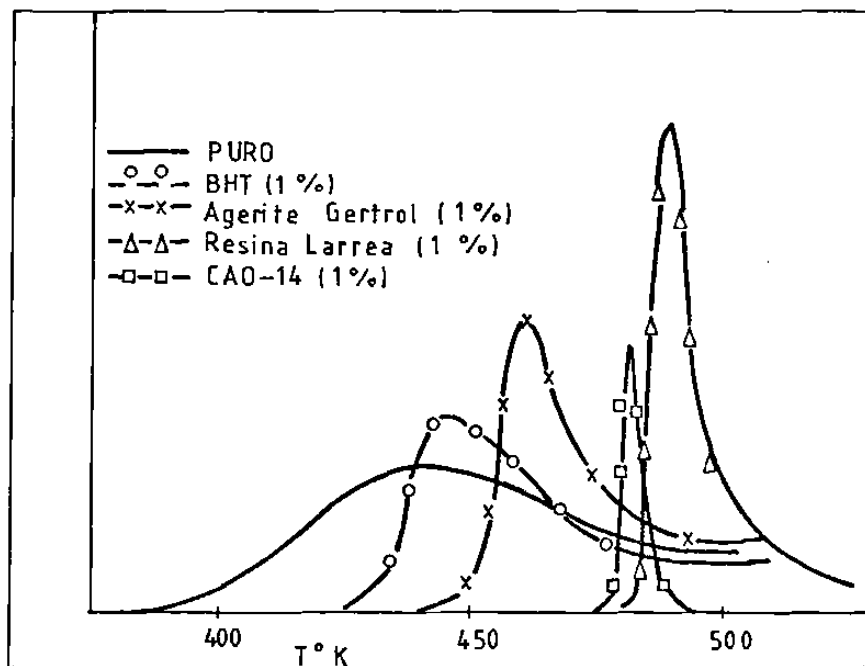


FIGURA No. 22.-

EXOTERMAS DEL HEVEA CON VARIOS ANTIOXIDANTES (1%)



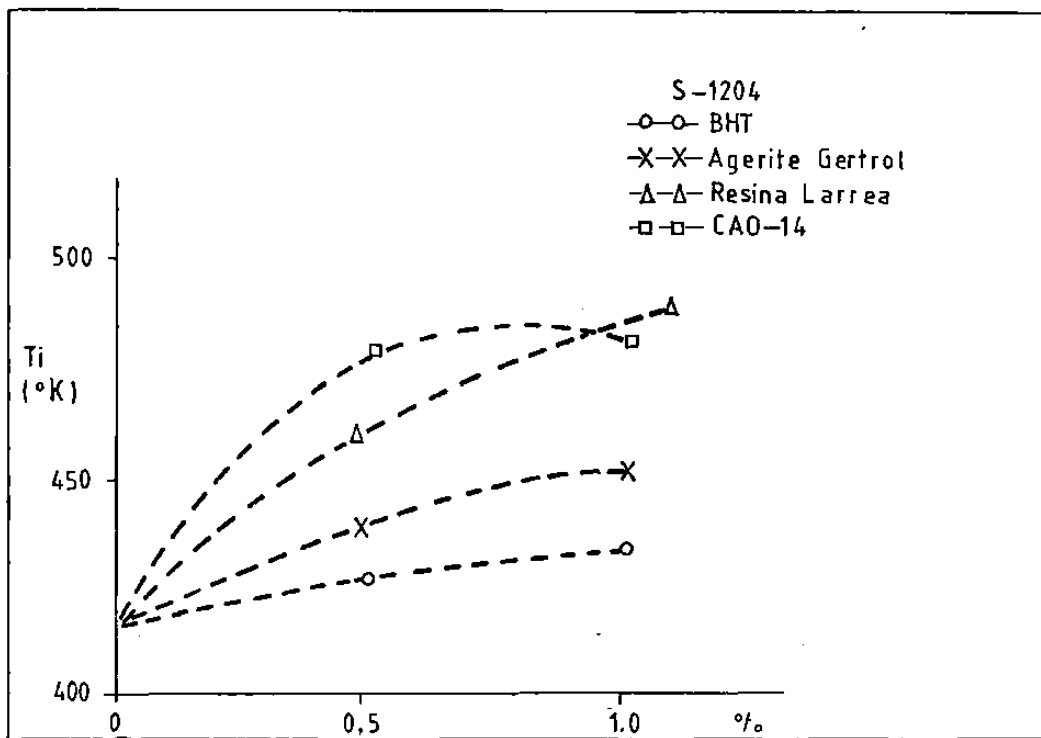


FIGURA No. 23.-

VARIACION DE LA TEMPERATURA INICIAL CONTRA  
CONCENTRACION DE ANTIOXIDANTE.

## UTILIZACION DE LA RESINA LARREA EN LA OBTENCION DE ADHESIVOS

### Preparación de Composiciones para Adhesivos

Las formulaciones de adhesivos son preparados mezclando los componentes mostrados en la Tabla XIII. Las formulaciones pueden ser preparadas como polvo seco para ser aplicado apropiadamente a la madera. Para propósitos de prueba, el polvo seco fue aplicado a la madera, con cloroformo como vehículo.

### Preparación de Paneles de Prueba

Escencialmente se siguieron los métodos de prueba ASTM D2339-65 T y D906-64 con algunas ligeras modificaciones.

Los métodos son aplicados para determinar las propiedades de fortaleza de los adhesivos en madera tri-play de construcción en el corte, por tensión a la carga. Las ligeras modificaciones consisten en usar madera de pino enchapada en lugar de abedul enchapado y que el contenido de humedad de los panales de prueba fue 4.6% en vez de 10 a 12%.

El Instron de prueba utilizado fue el modelo 1122 provisto con mordazas recomendables para determinar el esfuerzo al corte de los adhesivos.

Los paneles de prueba se prepararon por triplicado bajo las siguientes condiciones:

Temperatura = 145°C

Presión = 280 lb/pulg<sup>2</sup>

Tiempo de presionado = 20 minutos

Prepresado = ninguno

Esparcimiento del adhesivo = 295 gr/m<sup>2</sup>

El tiempo de presionado puede ser reducido a 10 minutos si se utiliza una formulación sin solvente orgánico (cloroformo). La presión, temperatura y esparcimiento del adhesivo son similares a las condiciones ya reportadas en la literatura por Pizzi (15). Después de presionar, los paneles de madera fueron enfriados hasta temperatura ambiente (23°C) y cortados siguiendo los métodos de prueba ASTM mencionados. Las piezas obtenidas fueron usadas para determinar el esfuerzo al corte en seco, y después de empapar durante 72 horas en agua hirviendo siguiendo el "British Standard" 1455 y 1088 para madera grado-marino, en el cual una clasificación desde 0 hasta 100 es asignada, cero indica una falla completa del pegamento y 100 una falla completa de la madera y condicionando que los valores promedio para todas las líneas de pegamentos probados no será menor de un 50% y no una sola línea de pegamento de menos de 20%, falla antes de hervir las muestras de madera en agua por 72 horas. "The South African SABS929, 1971 Standard" para el esfuerzo al corte de madera grado-marino tiene un sólo requerimiento que la muestra de prueba presenta un esfuerzo al corte de más de 200 lb/pulg antes de hervir 72 horas.

TABLA XIII  
FORMULACIONES PARA ADHESIVOS QUE INCORPOREN RESINA LARREA

Composición No.	1	2	3	4	5	6	7
Resina Larrea <sup>a</sup>	352	352	176	246	246	246	0
Hexametilentetramina <sup>b</sup>	140	70	70	70	35	14	5
Paraformaldehído	60	45	15	15	15	24	0
Resina Novolac (100%)	0	0	176	106	106	106	352
Harina de madera, malla No. 100 <sup>c</sup>	138	117	109	109	101	98	89

<sup>a</sup> peso molecular promedio-número de 352 gr/mol determinado por Osmometría de Presión de Vapor.

<sup>b</sup> peso molecular teórico de 140.19 gr/mol.

<sup>c</sup> Cantidad calculada a ser un 20% por peso de la composición de la mezcla total.

TABLA XIV

ESFUERZO AL CORTE EN LA MADERA TRIPLAY PARA FORMULACIONES DE ADHESIVOS  
QUE INCORPORAN RESINA LARREA

Composición No.	Tipo de Formulación	Esfuerzo al Corte ASTM		
		Esfuerzo lb/pulg <sup>2</sup>	Seco % Falla en la madera	Hervidos en Agua 72 hrs Esfuerzo lb/pulg <sup>2</sup> % Falla en la Madera
1	Sin fortalecer	62	0	7
2	Sin fortalecer	47	0	5
3	Fortalecida	510	100	258
4	Fortalecida	387	92	178
5	Fortalecida	337	93	192
6	Fortalecida	320	60	231
7	Resina Novoloc (control)	534	100	308

## CONCLUSIONES

La resina de Larrea y formaldehído pueden ser polimerizados en masa y en suspensión acuosa para obtener resinas tipo fenólico y con las que se pueden encontrar aplicaciones típicas a las de las resinas fenólicas. Entre las que destacan su utilización en la fabricación de adhesivos, así como también la utilización de la resina Larrea como antioxidante y fungicida.

---

## BIBLIOGRAFIA

1. T. J. Mabry, D. R. Difeo, M. Sakakibara, C. F. Bohnstedt, and D. Seigler. The Natural Products Chemistry of Larrea, in Creosote Bush, Biology and Chemistry in New World Deserts, T. J. Mabry, J. H. Hunziker, and D. R. Difeo, Eds., Dowden, Hutchison and Ross, Stroudsburg, P. A. (1977).
2. R. W. Martin. The Chemistry of Phenolic Resins, Wiley, New York (1956).
3. N. J. L. Megson. Phenolic Resin Chemistry, Academic New York (1958).
4. F. Langmaier, Kozarstvi, 16(1), 15 (1966), (Czech.); C. A. 65, 18701 e (1966).
5. F. Yamada, T. Kanai, M. Imoto. Chemistry High Polymers (Japan) 10, 430 (1953); C. A. 49 9322a (1955).
6. P. A. Matusevich and L. V. Volodko, Dokl. Akad. Nauk Beloruss, 15 (5) 437 (1971) (Russ); C. A. 75, 130364f (1971).
7. Crown Zellerbach Company, Bulletin "Reactions of Catechol" from the Chemical Products Division, Camas,

Washington, U.S.A., page 1974.

8. W. E. Hillis, G. Urbach. *J. Appl. Chem.*, 9, 474 (1959).
9. *Ibid*, page 149-150.
10. T. J. Mabry. *Phytochemistry*, 11, 2821 (1972).
11. H. Belmares, A. Barrera, E. Castillo. *Ind. Eng. Chem Prod. Res. Dev.* 18, 220 (1979).
12. W. E. Martin. *National Paint Laquer and Varnish Assn.*, page 492.
13. J. Kahovec, et al. *European Polymer, Journal* 6, page 841-852 (1970).
14. J. H. Hunziker, R. A. Palacios, L. Poggio, C. A. Naranjo and T. W. Yang. *Larrea, Geographic Distribution, Morphology, Hybridization, Cytogenetics, and Evolution, in Creosote Bush, Biology and Chemistry in New World Desserts*, T. J. Mabry, J. H. Hunziker, and D. R. Difeo, Eds., Dowden, Hutchison and Ross, Inc., Stroudsburg, P. A. (1977).
15. A. Pizzi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1257 (1979).



16. Sul Ross State College, Alpine, Texas. Proceedings Creosote-bush in Depth Conference, Oct. 4, 1968. Chapter 11, page 14.
17. E. P. Oliveto. Chem. and Ind. 677 (1972).
18. Y. Birk, et al. J. Agr. Food Chem., 22, 5. p. 806 (1974).
19. T. J. Mabry, et al. Phytochemistry, 15, 727 (1976).
20. P. C. Duisberg, et al. Analytical Chemistry, 21 (11), 1393 (1949).
21. J. R. Dyer. Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Prentice-Hall Inc. N. J., pages 3-57 (1965).
22. H. Wagner. Revista Latinoamericana de Química 8, (1) (1977).
23. H. F. Mark. Adhes. Age 22 (7), 35 (1979).
24. South African Bureau of Standards, SABS 929-1971, Standard from Marine Craft Plywood.
25. D. S. Seigler, J. Jakupcak, and T. J. Mabry. Photochemistry, 13, 983 (1974).

