



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MATERIALES POLIMÉRICOS

**“CHICLE (*Manilkara zapota*) Y GUAYULE (*Parthenium argentatum*)
COMO RECURSOS RENOVABLES EN LAS TRANSFORMACIONES
MEDIANTE REACCIONES DE METÁTESIS”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ

Director de Tesis:

Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev[†]

Instituto de Investigaciones en Materiales

Comité tutor:

Dr. Ricardo Vera Graziano

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Instituto de Investigaciones en Materiales

Facultad de Química

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ALUMNA: SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ
Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, el comité académico del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales ha designado el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Primer vocal	Dr. Ricardo Vera Graziano
Segundo vocal	Dra. Selena Gutiérrez Flores
Tercer vocal	Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez
Secretario	Dra. Norma Angélica Sánchez Flores

Esta tesis de doctorado se desarrolló en el Laboratorio de Procesamiento de Polímeros, LC-105, del Instituto de Investigaciones en Materiales, en el Departamento de Polímeros; bajo la dirección del Dr. Tlenkopatchev[†] y la colaboración de la Dra. Selena Gutiérrez Flores en la revisión de este documento.

Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev[†]
Tutor principal



M. en C. Sonia Esperanza Reyes Gómez
Sustentante

***Dedico esta tesis de doctorado a la Dra. Cristina Tibbs, al Dr. Iván Darío
Ramírez, al Dr. Joaquín González Flórez.
Cumplir este sueño no hubiera sido posible sin la oportuna intervención de
ustedes. Gracias a la labor que realizan con tanta dedicación, espero que
sigan salvando muchas vidas.***

***Dedicada a la memoria del Dr. Tlenkopatchev[†] y de María Inés Avelar
Santillán[†].
Agradezco sus enseñanzas.***

A las mujeres en la ciencia.

Sonia Esperanza Reyes Gómez



Sadgurunath Maharaj ki Jay!

Mis agradecimientos para:

- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo otorgado a través de la Beca de doctorado con número de registro 255429 y por su apoyo otorgado a través del proyecto con número de contrato 214176/14.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por permitirme ser parte de su comunidad, por la formación impartida académica y profesionalmente, a todo el personal administrativo especialmente a las secretarías Isabel, Esther, Diana, Lilia, María Luisa, Griselda y Leticia por su colaboración en todos los trámites del posgrado.
- Al Programa de Apoyo a Estudios de Posgrado (PAEP) de la UNAM por el apoyo económico otorgado para asistir a congresos y compra de reactivos.
- A la UNAM Campus Morelia por el apoyo para asistir a la XII Escuela de Ciencia de Materiales y Nanotecnología y 8º Foro de Vinculación Universidad-Industria.
- A la Sociedad Mexicana de Materiales (SMM) y la Materials Research Society (MRS) por el apoyo para asistir al XXV International Materials Research Congress.
- A la UNAM extensión Canadá por aceptarme para asistir al Taller de escritura de artículos académicos en inglés.
- Al CONICET por el apoyo brindado para asistir al XIX Congreso Argentino de Catálisis y VIII Congreso de Catálisis del Mercosur.
- A la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas por permitirme ser parte de la organización del Congreso en las versiones tercera y cuarta.
- Al Capítulo Estudiantil IIM-SMM por permitirme formar parte del Comité Organizador y ser moderadora en el 2do y 3er Simposio de Estudiantes Asociados al IIM, respectivamente. Fue un período de muchos aprendizajes.
- A la USAII de la Facultad de Química (FQ), y la Instituto de Química (IQ) de la UNAM por las facilidades brindadas para la realización de esta investigación.
- A mi asesor el Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev[†] por su valioso apoyo en la dirección de esta investigación; por darme a conocer la metátesis de olefinas, enseñarme

a valorar nuestros recursos naturales, y a imaginar todo lo que se puede lograr con este conocimiento.

- A los miembros de mi comité tutor el Dr. Ricardo Vera Graziano y el Dr. Modesto Javier Cruz Gómez por su seguimiento, consejos y recomendaciones.
- A la Dra. Selena Gutiérrez Flores por su amable disposición y ayuda, la cual fue muy importante para poder culminar esta investigación.
- Al Dr. Raúl Montiel (UAM-I) por su colaboración con las mediciones de Dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS) y en la revisión del artículo.
- Al Sr. Miguel Ángel Aldrete Pelayo del Consorcio Chiclero S. C. de R. L. por proveer la goma de chicle para realizar esta investigación.
- Al Dr. Mario Alberto Cruz Hernández de la UNARRO de Saltillo Coahuila por proporcionar información sobre el arbusto de guayule en México.
- Al Dr. Dennis T. Ray (University of Arizona) y la Dra. Colleen McMahan (USDA) por su valiosa información, y a la Dra. Katrina Cornish (Ohio State University) por facilitar el látex de guayule que se empleó en este estudio.
- Al Dr. Jean-François Pilard, Dr. Philippe Zinck, Dr. Liang Li, y Emmanuelle Mebold por sus consejos para realizar los análisis de MALDI-TOF.
- Al M. Baldomero Esquivel Rodríguez (IQ-UNAM) por su colaboración en la separación por columna cromatográfica de los componentes de la resina del chicle natural.
- Al Dr. Rubén Gaviño, Dr. Jorge Cárdenas Pérez y Dr. Alfredo Maciel Cerda por su asesoría y apoyo para desarrollar este proyecto.
- A la Dra. Araceli Martínez Ponce, Dr. Jorge Cruz Morales, y M. en C. Manuel Burelo por su acompañamiento.
- A los miembros del jurado por el tiempo dedicado a leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.
- A Alejandrina Acosta, Lucero Ríos, Lucía del Carmen Marquéz, Eréndira García, Adriana Tejeda, Damaris Cabrera, Eriseth Morales, Gerardo Cedillo, Javier Pérez, Salvador López y Miguel Ángel Canseco por su colaboración para realizar los análisis de caracterización los cuales fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco especialmente a:

- A la divinidad por la fortaleza, el amor incondicional y tantos dones que me concedió, por la gracia de estar viva y cumplir este sueño.
- A mi mamá Esperanza y mi papá Salvador por su amor, apoyo y comprensión, por ser mi inspiración.
- A mi hermano Juan David, y muy especialmente a Viviana mi Petusita, por su presencia, por ser un ejemplo de vida, por ayudarme con las gráficas, por los apapachos, la amo.
- A toda mi familia que está en Colombia y que desde la distancia me mandan su amor y su apoyo.
- A mis primas Nana, Silvia, Paula, Cristina por ser mi soporte y apoyo incondicional, por las risas, y por hacer de cada reencuentro un bonito recuerdo.
- A Jazmín por tu abrazo, luz, amor y tantas enseñanzas.
- A mi familia en México Inés, Mario, Mariano, Lalo, Susy, Benet por hacerme sentir como en casa.
- A mis queridas amigas Lina, Adriana, Carolina Sarmiento, Yadi, Liliana, Mayra Sandra, Diana Orgy, Rosmery, Ale Anm, Lucelly, Diana Millán, María José, Paula Hurtado, Ángela por todo el apoyo, las risas y la complicidad aún desde la distancia.
- A mis amigas y amigos con los que he tenido el gusto de compartir en tierras mexicanas Ale, Karla, Beatriz, Alida, Marissa, Carolina Caicedo, Itzel Marisol, Marisol, Lizeth, Lucía, Mildred, Rosalba, Magaly, Nicolás, Carlinhos, César, Raúl, Quitix, Simón y Aldo.
- A las mujeres que abrieron caminos, aportaron otras miradas y conquistaron espacios en la ciencia, en la sociedad, mi más profundo y sincero agradecimiento.
- A mis chaparritos Grizzly, Momo y Simone por su compañía y cuidado en todo momento.

DIFUSIÓN

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES

Sonia Reyes-Gómez, Raúl Montiel y Mikhail A. Tlenkopatchev. Chicle gum from sapodilla (*Manilkara zapota*) as a renewable resource for metathesis transformations. *Journal of the Mexican Chemical Society*.

MANUSCRITOS EN PREPARACIÓN

Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev y Selena Gutiérrez. Cross-metathesis of chicle (*Manilkara zapota*) and guayule (*Parthenium argentatum*) rubber with methyl methacrylate: renewable raw materials for polymers and surfactants.

Sonia Reyes-Gómez, Baldomero Esquivel, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez. Pentacyclic triterpenes from chicozapote (*Manilkara zapota*) as a renewable resource for metathesis transformations.

PUBLICACIONES EN EXTENSO EN CONGRESOS

1. Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev. “*Síntesis de telequélidos a partir de hule guayule (Parthenium argentatum Gray) mediante depolimerización vía metátesis empleando catalizadores de rutenio*”. XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur / Cecilia Avila... [et al.]; coordinación general de Daniel Eduardo Damiani. - 1a ed. edición para el profesor. – Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur. Ediuns, **2015**. Memoria USB, PDF ISBN 978-987-655-070-3. Catálisis. I. Avila, Cecilia II. Damiani, Daniel Eduardo, coord. CDD 541.395.
2. Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev. “*Metathesis depolymerization of chicozapote (Manilkara zapota)*”. Third US-Mexico Meeting “Advances in Polymer Science” y XXVII SPM National Congress. Nuevo Vallarta, México.

Diciembre 3-6 de **2014**. Editor responsable: Dr. Ángel Licea-Claveríe. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo No. 04-2015-052710244200-203, ISSN: 2448-6272.

CONGRESOS

1. **ICGC-6 2016:** 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Green Industrial Processes and Molecular Innovation. Venecia, Italia. Septiembre 4-8 de 2016. "*Cross-metathesis of guayule (*Parthenium argentatum*) rubber with methyl methacrylate using ruthenium catalysts*". Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
2. **IMRC 2016:** XXV International Materials Research Congress. Simposio F.3, Materiales y medio ambiente. Cancún, México. Agosto 14-19 de 2016. "*Metathesis transformation reactions of 1,4-cis and trans polyisoprene from natural chicle using ruthenium catalysts*". Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev (**Presentación oral**).
3. **CAC y MERCOCAT 2015:** XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur. Bahía Blanca, Argentina. Septiembre 21-23 de 2015. "*Síntesis de telequéricos a partir de hule guayule (*Parthenium argentatum* Gray) mediante depolimerización vía metátesis empleando catalizadores de rutenio*". Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
4. **IMRC 2015:** XXIV International Materials Research Congress, Renewable Energy and Sustainable Development Symposium. Cancún, México. Agosto 16-20 de 2015. "*Characterization of natural chicle (*Manilkara Zapota*) and its modification via metathesis reactions*". Sonia Reyes-Gómez, Mikhail A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
5. **SIMPEST 2015:** 3er. Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México. Julio 29-31 de 2015. "*Caracterización de chicle natural (*Manilkara zapota*) y su modificación mediante reacciones de metátesis*". Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev (**Presentación oral**).

6. **Congreso de Alumnos de Posgrado 2015:** 5º Congreso de Alumnos de Posgrado. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México. Marzo 23-25 de 2015. “*Síntesis de oligómeros α,ω -difuncionales a partir de hule Guayule*”. Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
7. **MACROMEX 2014:** Third US-Mexico Meeting “Advances in Polymer Science” y XXVII SPM National Congress. Nuevo Vallarta, México. Diciembre 3-6 de 2014. “*Metathesis depolymerization of chicozapote (Manilkara zapota)*”. Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev (**Ganadora del mejor cartel**).
8. **SIMPEST 2014:** 2do. Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México. Julio 30-31 y agosto 1 de 2014. “*Metátesis cruzada de chicle natural en presencia de catalizadores de rutenio*”. Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
9. **SMCYTM 2014:** IV Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, tecnología y aplicaciones. Centro de Investigación Científica de Yucatán. Mérida, México. Junio 25-27 de 2014. “*Fabricación y caracterización de micro fibras de poli(ácido láctico)/hule natural mediante la técnica de electrohilado*”. S. Reyes-Gómez, A. Ospina-Orejarena, M. A. Tlenkopatchev, A. Maciel Cerda, R. Vera Graziano (**Cartel**).
10. **Congreso de Alumnos de Posgrado 2014:** 4º Congreso de Alumnos de Posgrado. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, México. Abril 23-25 de 2014. “*Metátesis cruzada de chicle natural en presencia de catalizadores de rutenio*”. Sonia Reyes-Gómez, M. A. Tlenkopatchev (**Cartel**).
11. **SBPMat 2013:** XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. Campos do Jordao, Sao Paulo, Brasil. Septiembre 29 a octubre 3 de 2013. “*Metathesis depolymerization of natural rubber latex using Ru-based catalysts*”. Sonia Reyes-G. mez, Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev (**Cartel**).

TABLA DE CONTENIDOS

LISTA DE TABLAS	14
LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE ESQUEMAS	19
GLOSARIO	20
RESUMEN	23
ABSTRACT.....	25
JUSTIFICACIÓN.....	27
HIPÓTESIS	29
OBJETIVOS.....	30
Objetivo general.....	30
Objetivos específicos	30
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	32
1.1 ANTECEDENTES	32
1.1.1 Transformaciones de hules naturales y sintéticos mediante metátesis	33
1.1.2 Síntesis de surfactantes y monómeros mediante metátesis	36
1.2 MARCO TEÓRICO	38
1.2.1 Metabolitos secundarios de plantas	38
1.2.2 Chicle natural (<i>Manilkara zapota</i>)	39
1.2.3 Guayule (<i>Parthenium argentatum</i>)	44
1.2.4 Hule natural (<i>Hevea brasiliensis</i>).....	50
1.2.5 Metátesis de olefinas	52

1.2.6 Catalizadores de metátesis	54
1.2.7 Surfactantes	61
CAPÍTULO 2 SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	63
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	63
2.2 CARACTERIZACIÓN	64
2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	64
2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	65
2.2.3 Dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS)	65
2.2.4 Difracción de rayos X (DRX).....	65
2.2.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	65
2.2.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H y ¹³ C, NMR)	66
2.2.7 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	66
2.2.8 Espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF)	66
2.2.9 Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS).....	67
2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	67
2.3.1 Purificación del chicle natural (<i>Manilkara zapota</i>)	68
2.3.2 Aislamiento de los triterpenos pentacíclicos de la resina del chicle mediante columna cromatográfica.....	69
2.3.3 Purificación del guayule (<i>Parthenium argentatum Gray</i>)	69
2.3.4 Procedimiento de metátesis cruzada de los hules con olefinas como ATCs.....	70
2.3.5 ROCMP del 2-norborneno (NB) con la resina de chicle.....	72
2.3.6 Experimento de <i>self</i> -metátesis del metacrilato de metilo	73
2.3.7 Metátesis cruzada del <i>cis</i> -3-metil-2-penteno con metacrilato de metilo	73

2.3.8 Procedimiento de la metátesis intramolecular de los hules de chicle y guayule	74
CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	75
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA GOMA DE CHICLE (<i>Manilkara zapota</i>).....	76
3.1.1 Dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS)	76
3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	77
3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	78
3.1.4 Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	79
3.1.5 Análisis de resonancia magnética nuclear (NMR).....	81
3.1.6 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	85
3.1.7 Espectrometría de Masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS)	86
3.1.8 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).....	87
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL GUAYULE (<i>Parthenium argentatum</i>).....	89
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL HULE DE GUATEMALA HB (<i>Hevea brasiliensis</i>).....	92
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL CIS-1,4-POLIBUTADIENO (PB).....	96
3.5 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO EN BLOQUE, 30 % ESTIRENO (SBS)	97
3.6 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO AL AZAR, 23.6 % ESTIRENO (SBR).....	98
3.7 CARACTERIZACIÓN DEL 2-NORBORNENO (NB).....	100
3.8 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	101
3.9 β-PINENO C₁₀H₁₆ (99 %).....	104
3.10 LUPEOL C₃₀H₅₀O (≥ 94 %)	104
3.11 1,7-OCTADIENO (98 %).....	105

3.12 MALEATO DE DIMETILO (DMM) (96 %)	105
3.13 MALEATO DE DIETILO (DEM) (97 %)	106
3.14 METACRILATO DE METILO (MMA) (99 %)	106
3.15 CIS-1,4-DIACETOXI-2-BUTENO (DAB) (95 %)	106
3.16 CATALIZADOR VINILIDENO DE RUTENIO	107
<i>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	108
4.1 TRANSFORMACIONES VÍA METÁTESIS DE HULES DE CHICLE Y GUAYULE CON TERPENOS	109
4.2 METÁTESIS CRUZADA DE HULE DE CHICLE CON 1,7-OCTADIENO.	123
4.3 TRITERPENOS PENTACÍCLICOS DE LA RESINA DEL CHICLE COMO AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA EN REACCIONES DE METÁTESIS CRUZADA	126
4.4 METÁTESIS CRUZADA DE HULES NATURALES Y SINTÉTICOS CON METACRILATO DE METILO PARA SINTETIZAR OLIGÓMEROS MONO- ÉSTERES: PRECURSORES PARA POLÍMEROS Y SURFACTANTES	144
4.5 METÁTESIS CRUZADA DEL CHICLE Y EL GUAYULE CON DI-ÉSTERES PARA OBTENER PRODUCTOS TELEQUÉLICOS	164
<i>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES</i>	177
<i>CAPÍTULO 6 PERSPECTIVAS</i>	180
<i>REFERENCIAS</i>	181
<i>ANEXOS</i>	199

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 1:

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía a los grupos funcionales.	56
---	----

CAPÍTULO 3:

Tabla 2. Principales bandas características para el poliisopreno.	79
Tabla 3. Triterpenos pentacíclicos en la resina del chicle identificados mediante GC-MS.....	88

CAPÍTULO 4:

Tabla 4. Metátesis cruzada de TPI, HC, y HGP con β -pineno.	112
Tabla 5. Metátesis cruzada de HC y HGP con aceite de naranja.....	117
Tabla 6. <i>Self</i> -metátesis del chicle y metátesis cruzada de HC, HGP, PB y SBS con la resina del chicle y lupeol.....	128
Tabla 7. ROCMP de NB con la resina del chicle como ATC	137
Tabla 8. Metátesis cruzada de HC con MMA	146
Tabla 9. Metátesis cruzada de CPI, HGP, HB, SBS, y SBR con MMA.....	154
Tabla 10. Metátesis cruzada de HC y chicle con DMM, DEM y DAB.	167
Tabla 11. Metátesis cruzada de HGP con DMM y DEM	174

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1:

Figura 1. Distribución del chicozapote (<i>Manilkara zapota</i>) en México	41
Figura 2. Procesamiento del látex de chicozapote (<i>Manilkara zapota</i>)	42
Figura 3. Distribución del guayule (<i>Parthenium argentatum</i>) en México	45
Figura 4. Obtención del guayule (<i>Parthenium argentatum</i>) purificado	48
Figura 5. Procesamiento del hule natural <i>Hevea brasiliensis</i>	51
Figura 6. Catalizadores alquilidenos de rutenio comerciales	58
Figura 7. Surfactante y formación de micelas.	62

CAPÍTULO 2:

Figura 8. Catalizadores de metátesis a base de rutenio	72
--	----

CAPÍTULO 3:

Figura 9. Difractogramas WAXS del chicle y sus fracciones	77
Figura 10. Termograma TGA/DTG del chicle crudo	78
Figura 11. Termogramas DSC para las fracciones de hule de chicle	79
Figura 12. Espectros FT-IR a) chicle crudo y fracciones b) TPI y c) CPI.....	80
Figura 13. Espectro FT-IR de la resina del chicle	81
Figura 14. ¹ H NMR Espectros a) chicle crudo, b) TPI y c) CPI.....	82
Figura 15. ¹³ C NMR Espectros a) chicle crudo, b) TPI y c) CPI.....	83
Figura 16. ¹ H NMR Espectro de la resina del chicle	84
Figura 17. ¹³ C NMR Espectro de la resina del chicle.....	85
Figura 18. Cromatogramas GPC del chicle refinado y sus fracciones.....	86
Figura 19. Espectro MALDI-TOF del chicle crudo	87
Figura 20. Cromatograma de gases de la resina del chicle.....	87
Figura 21. Espectros de masas (EI) de compuestos en la resina del chicle..	89
Figura 22. Termograma TGA/DTG del guayule purificado (HGP).....	90

Figura 23. Termograma DSC del guayule purificado (HGP)	90
Figura 24. ¹ H NMR Espectro del guayule purificado (HGP)	91
Figura 25. ¹³ C NMR Espectro del guayule purificado (HGP).....	92
Figura 26. Cromatograma GPC del hule <i>Hevea brasiliensis</i> (HB)	93
Figura 27. Termograma TGA/DTG del hule <i>Hevea brasiliensis</i> (HB)	93
Figura 28. Termograma DSC del hule <i>Hevea brasiliensis</i> (HB)	94
Figura 29. ¹ H NMR Espectro del <i>Hevea brasiliensis</i> (HB)	95
Figura 30. ¹³ C NMR Espectro del <i>Hevea brasiliensis</i> (HB).....	95
Figura 31. ¹ H NMR Espectro del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB).....	96
Figura 32. ¹ H NMR Espectro del SBS 30 % PS.....	98
Figura 33. ¹ H NMR Espectro del SBR 23 % PS	99
Figura 34. ¹ H NMR Espectro de 2-norborneno (NB).	100
Figura 35. Cromatograma GC del aceite esencial de naranja.	101
Figura 36. Espectros de masas (EI) de los compuestos en el aceite esencial de naranja.	102
Figura 37. ¹ H NMR Espectro del aceite de naranja.....	103
Figura 38. ¹³ C NMR Espectro del aceite de naranja.....	103

CAPÍTULO 4:

Figura 39. Metátesis cruzada de HB con β -pineno y <i>d</i> -limoneno (ATCs).....	111
Figura 40. Cromatogramas GPC de los productos de la metátesis cruzada de a) HC y b) HGP con β -pineno	113
Figura 41. Espectros FT-IR a) TPI, b) oligómeros con β -pineno (ATC).	114
Figura 42. ¹ H NMR Espectros a) TPI, b) oligómeros con β -pineno (ATC).....	115
Figura 43. ¹ H NMR Espectros a) HGP, b) oligómeros con β -pineno (ATC) ..	115
Figura 44. ¹³ C NMR Espectro oligómeros con β -pineno (ATC)	116
Figura 45. Cromatogramas GPC de los productos de la metátesis cruzada de a) HC y b) HGP con aceite de naranja	118
Figura 46. Espectros FT-IR a) HGP, b) oligómeros mono-terpeno con aceite de naranja (ATC).....	119

Figura 47. ¹ H NMR Espectros a) HC, b) oligómeros mono-terpeno con aceite de naranja (ATC).....	120
Figura 48. ¹ H NMR Espectros a) HGP, b) oligómeros mono-terpeno con aceite de naranja (ATC).....	120
Figura 49. ¹³ C NMR Espectro oligómeros con aceite de naranja (ATC)	121
Figura 50. Metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno.....	124
Figura 51. ¹ H NMR Espectros a) HC, b) oligoisoprenos α,ω -insaturados	125
Figura 52. ¹³ C NMR Espectro de los oligoisoprenos α,ω -insaturados	125
Figura 53. Espectros FT-IR a) HGP, b) producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).....	131
Figura 54. ¹ H NMR Espectros a) HC, b) producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).....	132
Figura 55. ¹ H NMR Espectros a) HGP, b) producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).....	133
Figura 56. ¹³ C NMR Espectro del producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).	134
Figura 57. ¹ H NMR Espectros a) PB, b) producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).....	135
Figura 58. ¹ H NMR Espectros a) SBS, b) producto de la metátesis cruzada con resina de chicle (ATC).....	136
Figura 59. Cromatograma GPC del PNB.....	138
Figura 60. Espectros FT-IR a) monómero NB, b) PNB	139
Figura 61. ¹ H NMR Espectros a) NB, b) PNB	140
Figura 62. ¹³ CDEPTQ NMR Espectro del PNB.....	141
Figura 63. Termograma TGA del PNB	142
Figura 64. Termograma DSC del PNB	143
Figura 65. Difractograma DRX del PNB.....	143
Figura 66. Espectro FT-IR de los oligoisoprenos con MMA (ATC)	150
Figura 67. ¹ H NMR Espectros a) HC, b) oligoisoprenos con MMA (ATC)	151
Figura 68. ¹³ C NMR Espectro oligoisoprenos con MMA (ATC).....	151

Figura 69. Decrecimiento de la masa molar respecto al tiempo durante la metátesis cruzada de HC con MMA (ATC)	153
Figura 70. Espectro FT-IR de oligoisoprenos de HGP con MMA (ATC).....	155
Figura 71. ¹ H NMR Espectros a) HGP, b) oligoisoprenos con MMA (ATC)...	156
Figura 72. ¹³ C NMR Espectro oligoisoprenos de HGP con MMA (ATC).....	157
Figura 73. ¹ H NMR Espectros a) SBS, b) oligoisoprenos con MMA (ATC)...	158
Figura 74. ¹³ C NMR Espectro de oligoisoprenos de SBS con MMA (ATC)...	159
Figura 75. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con MMA (1:1)	160
Figura 76. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con MMA (5:1)	161
Figura 77. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HGP con MMA (1:1).....	162
Figura 78. Complejación entre el catalizador G2 y DMM	165
Figura 79. Espectro FT-IR a) HC, b) oligoisoprenos con DMM (ATC)	170
Figura 80. ¹ H NMR Espectros a) HC y productos de la metátesis cruzada con b) DMM, c) DEM, d) DAB (ATCs)	171
Figura 81. ¹³ C NMR Espectro de los oligoisoprenos con DAB (ATC)	172
Figura 82. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con DMM (1:1)	173
Figura 83. ¹ H NMR Espectros a) HGP y productos de la metátesis cruzada con b) DMM, c) DEM (ATCs).....	176

LISTA DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 1:

Esquema 1. Metátesis cruzada de ésteres metílicos de ácidos grasos mono-insaturados con acrilato de metilo.	37
Esquema 2. Mecanismo de la metátesis de olefinas.....	52
Esquema 3. Tipos de reacciones de metátesis de olefinas.....	53
Esquema 4. Mecanismo de los catalizadores de Ru.	60
Esquema 5. Síntesis de los catalizadores vinilidenos de rutenio.....	61

CAPÍTULO 2:

Esquema 6. Depolimerización de hules mediante metátesis cruzada.....	71
Esquema 7. Polimerización del 2-norborneno vía ROCMP.....	73

CAPÍTULO 4:

Esquema 8. Metátesis cruzada de los hules con β -pineno.	112
Esquema 9. Metátesis cruzada de los hules con <i>d</i> -limoneno.	117
Esquema 10. Metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno.....	123
Esquema 11. Metátesis cruzada de los hules con la resina del chicle.....	127
Esquema 12. Síntesis de polinorborneno (PNB) vía ROCMP empleando la resina del chicle como ATC.....	137
Esquema 13. Metátesis cruzada de los hules naturales y los copolímeros con metacrilato de metilo mediante catalizadores de rutenio.....	145
Esquema 14. Metátesis cruzada de los hules naturales con DMM, DEM y DAB como ATCs.	167

GLOSARIO

AcOEt	Acetato de etilo.
ADMET	Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.
ATC	Agente de transferencia de cadena.
CCD	Cromatografía de capa delgada.
CDCl₃	Cloroformo deuterado.
CM	Metátesis cruzada.
CPI	<i>cis</i> -PI, <i>cis</i> -poliisopreno.
<i>d</i>	Distancia interplanar.
DAB	<i>cis</i> -diacetoxi-2-buteno.
DEM	Maleato de dietilo.
DMM	Maleato de dimetilo.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DRX	Difracción de rayos X.
DTG	Derivada de la pérdida de peso (%/°C).
FO	Fracción orgánica de la goma de chicle.
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.
GC-MS (EI)	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas por impacto electrónico.
GPC	Cromatografía de permeación en gel.

G1	<i>bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV) (catalizador Grubbs de primera generación).</i>
G2	<i>benciliden [1,3-bis (2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno] dicloro (triciclohexilfosfina) rutenio (catalizador Grubbs de segunda generación).</i>
HG2	<i>(1,3-bis-(2,4,6- trimetilfenil)-2-2-imidazolidinilideno) dicloro (o-isopropoxifenilmetileno) rutenio (catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación).</i>
HB	<i>Hule natural de Guatemala (Hevea brasiliensis).</i>
HC	<i>Hule de chicle (Manilkara zapota).</i>
HGP	<i>Hule de guayule purificado (Parthenium argentatum).</i>
HNT	<i>Hule natural de Tabasco (Castilla elastica).</i>
HNBR	<i>Hule nitrilo-butadieno hidrogenado.</i>
MALDI-TOF	<i>Espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo.</i>
MEHQ	<i>Éter monometílico de hidroquinona (estabilizante).</i>
MHz	<i>MegaHertz.</i>
MMA	<i>Metacrilato de metilo.</i>
Mn	<i>Peso molecular promedio en número.</i>
Mw	<i>Peso molecular promedio en peso.</i>
Mw/Mn	<i>Índice de polidispersidad.</i>
NB	<i>Norborneno.</i>
¹H NMR	<i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón.</i>

^{13}C NMR	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono.
PB	Polibutadieno.
PI	Poliisopreno.
PNB	Polinorborneno.
PS	Poliestireno.
RCM	Metátesis por cierre de anillo.
RI	Detector de índice de refracción.
ROM	Metátesis por apertura de anillo.
ROCMP	Polimerización vía metátesis cruzada por apertura de anillo.
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo.
SBR	Copolímero estireno-butadieno al azar, 23,6 % estireno.
SBS	Copolímero estireno-butadieno en bloque, 30 % estireno.
T_d	Temperatura de descomposición.
TGA	Análisis termogravimétrico.
T_f	Temperatura de fusión.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
THF	Tetrahidrofurano.
TMS	Tetrametilsilano.
TPI	<i>trans</i> -PI, <i>trans</i> -poliisopreno.
VF	Catalizador vinilideno de rutenio $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2$.
WAXS	Dispersión de rayos X en ángulo amplio.

RESUMEN

En la presente investigación se estudiaron las transformaciones mediante metátesis de olefinas de los hules naturales mexicanos extraídos del árbol chicozapote (*Manilkara zapota*) y del arbusto guayule (*Parthenium argentatum*), así como del hule natural (*Hevea brasiliensis*) y otros hules sintéticos.

Para ello, se caracterizó la goma base obtenida del látex del chicozapote (*Manilkara zapota*), proveniente de la selva tropical del Gran Petén en la península de Yucatán mediante las técnicas: dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS, por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR, por sus siglas en inglés), resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés), cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés).

En las reacciones de metátesis se emplearon catalizadores alquilidenos de rutenio disponibles comercialmente, y un complejo carbeno vinilideno de rutenio que fue preparado en nuestro laboratorio. Sobre este último, cabe resaltar que, nuestro grupo de investigación cuenta con una amplia trayectoria en la síntesis de estos catalizadores.

Así, se llevó a cabo la metátesis cruzada de los hules naturales de chicle y guayule con los terpenos provenientes de los aceites esenciales (α -limoneno y β -pineno) en condiciones en masa. Se obtuvieron productos con grupos terminales mono-terpeno con altos rendimientos y selectividades.

El catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación demostró una alta actividad catalítica y estabilidad al depolimerizar el hule del chicle con la olefina 1,7-octadieno, cuando la reacción se llevó a cabo al aire durante cuatro días.

Se estudió por primera vez, la resina del chicle como co-reactante en reacciones de depolimerización de hules naturales y sintéticos; y en la polimerización cruzada por apertura de anillo del norborneno. Se demostró que, de los triterpenos pentacíclicos que componen la resina, el acetato de lupeol participa como agente de transferencia de cadena en las reacciones de metátesis cruzada para sintetizar productos mono-funcionalizados.

Se sintetizaron ésteres metílicos ω -insaturados y di-ésteres a partir de la metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos, empleando las olefinas metacrilato de metilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo y *cis*-diacetoxi-2-buteno como agentes de transferencia de cadena. Estos productos pueden ser un suministro sustentable para la industria de los surfactantes, así como macromonómeros para la síntesis de polímeros por policondensación.

Los resultados que aquí se presentan son un punto de partida prometedor para la aplicación de estos recursos renovables como materias primas en las transformaciones vía metátesis de olefinas, ya que estos hules naturales actualmente son poco explotados y están ampliamente disponibles en la República Mexicana.

ABSTRACT

In this research were studied the olefin metathesis transformations of the Mexican natural rubbers extracted from the chicozapote tree (*Manilkara zapota*) and of the guayule shrub (*Parthenium argentatum*); as well as the natural rubber (*Hevea brasiliensis*), and other synthetic rubbers.

With this objective, the latex gum from the sapodilla (*Manilkara zapota*) from the Gran Peten forest, in the Yucatan Peninsula was characterized by wide-angle X-ray scattering (WAXS), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS).

In the metathesis reactions were used ruthenium alkylidene catalysts, commercially available and, a ruthenium vinylidene carbene complex that was synthesized in our laboratory. Regarding the latter, it should be noted that our research group is well known for the synthesis of these catalysts.

The *cross*-metathesis of the natural rubbers from chicle and guayule was carried out with the terpenes from the essential oils (*d*-limonene and β -pinene), under bulk conditions. Products with mono-terpene end groups with high yields and selectivity were achieved.

Second generation Hoveyda-Grubbs catalyst demonstrated a high catalytic activity and stability, by depolymerizing the chicle rubber with the olefin 1,7-octadiene when the reaction was carried out on air for four days.

The chicle resin was studied, for the first time, as a co-reactant in the depolymerization reactions of natural and synthetic rubbers; and in the ring-opening *cross*-polymerization of norbornene. It was shown that, from the pentacyclic

triterpenes that constitute the resin, lupeol acetate participates as a chain transfer agent in the *cross*-metathesis reactions to synthesize mono-functionalized products.

We synthesized ω -unsaturated methyl esters and di-esters from the *cross*-metathesis of natural and synthetic rubbers with the olefins methyl methacrylate, dimethyl maleate, diethyl maleate and *cis*-diacetoxy-2-butene as chain transfer agents. These products can be a sustainable supply for surfactants, as well as, macromonomers for the synthesis of polymers by polycondensation.

The results presented here are a promising starting point for the application of these renewable resources as raw materials for olefin metathesis transformations since these natural rubbers are currently underexploited, and are widely available in the Republic of Mexico.

JUSTIFICACIÓN

El agotamiento progresivo de los recursos fósiles y la preocupación por el cambio climático han conducido a buscar en las fuentes renovables, alternativas para la obtención de productos químicos y energía, para contribuir al desarrollo sustentable de la sociedad. A este respecto, la metátesis de olefinas se presenta como una herramienta conveniente para transformar los recursos naturales mediante reacciones catalíticas; ya que permite introducir de manera eficiente y selectiva una gran variedad de grupos funcionales, debido a que gran parte de dichas materias primas poseen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono. De esta manera, se ha aprovechado el potencial sintético de aceites vegetales, esenciales y de microalgas, así como de polímeros y otras macromoléculas insaturadas.

Actualmente, se están investigando otros tipos de biomasa cuyo uso no compita con alimentos o tierras de cultivo, que presenten alta tasa de producción, y que además permitan la obtención de productos de alto valor comercial. Otros factores importantes para considerar son el uso eficiente del agua y el suelo y la conservación de la biodiversidad.

México es un país muy diverso, donde es posible encontrar especies endémicas que producen hule natural y otros metabolitos secundarios, los cuales pueden utilizarse como materias primas en las transformaciones mediante metátesis de olefinas. Entre esas especies se encuentran el chicozapote (*Manilkara zapota*) y el guayule (*Parthenium argentatum*) que hasta el momento no se han empleado en reacciones de metátesis de olefinas.

El chicozapote es una fuente de chicle natural con una historia de producción a gran escala, la cual decayó con la invención del chicle sintético. El árbol es único ya que produce una mezcla de *cis* y *trans* poliisopreno. La extracción selectiva de su látex contribuye a la conservación de los bosques tropicales y al desarrollo sustentable y social del sureste de México. Por otro lado, el guayule es un arbusto perenne,

endémico de la región semiárida del norte de México. Actualmente, en los Estados Unidos se está empleando como una alternativa hipoalergénica al hule del árbol *Hevea brasiliensis*, el cual es la fuente tradicional de hule natural (*cis*-poliisopreno). El cultivo del guayule presenta ciertas ventajas medioambientales, ya que por ser una planta del desierto no compete con las tierras de cultivo ni con las fuentes de alimento. Cabe resaltar que tanto en la extracción del látex del chicle como en la del guayule se emplean tecnologías limpias y ecológicas.

En la presente investigación, se emplearon los hules y resinas del chicle y del guayule como materias primas renovables para producir oligómeros y polímeros funcionalizados mediante metátesis cruzada. Estos productos podrían ser empleados como precursores para la síntesis de polímeros por condensación, surfactantes, biocombustibles y otros productos de valor agregado potencialmente valiosos en la industria de la química fina.

En las reacciones se emplearon los catalizadores alquilidenos y un vinilideno de rutenio. Los primeros se encuentran disponibles comercialmente y el segundo fue sintetizado en nuestro laboratorio. También, se estudió el desempeño catalítico de los mismos, en particular su tolerancia a los grupos funcionales, con el fin de encontrar las condiciones de reacción que permitieran una mayor selectividad, altos rendimientos y mejor control sobre la distribución de pesos moleculares de los productos. Finalmente, se encontraron las condiciones que permitieron hacer de este un proceso más verde y amigable con el medio ambiente.

HIPÓTESIS

Las materias primas renovables poseen un gran potencial para contribuir al desarrollo sostenible, en la sustitución de los productos petroquímicos, la producción de productos químicos intermedios y energía. Debido a que los látex del chicozapote (*Manilkara zapota*) y el guayule (*Parthenium argentatum*) poseen poliisopreno y otros metabolitos secundarios con dobles enlaces carbono-carbono, ofrecen la posibilidad de ser transformados y funcionalizados a través de procesos catalíticos eficientes como la metátesis de olefinas.

En esta investigación se considera lo siguiente:

- En la depolimerización mediante metátesis cruzada de los hules naturales con terpenos extraídos de aceites esenciales, la actividad y estabilidad del catalizador vinilideno de rutenio será comparable a la de los alquilidenos comerciales tipo Grubbs.
- La resina del chicle podrá ser empleada como agente de transferencia de cadena en la degradación vía metátesis de polímeros naturales y sintéticos, y en la polimerización por apertura de anillo de olefinas tensionadas; para obtener productos bio-híbridos con mejores propiedades y mayor biodegradabilidad.
- Se podrán obtener oligómeros con grupos funcionales mono-éster y di-éster vía metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos con metacrilato de metilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno; los cuales podrían ser usados como intermediarios sostenibles en la producción de surfactantes, polímeros por condensación, y productos de valor agregado para la industria química.

OBJETIVOS

Objetivo general

Emplear el chicle (*Manilkara zapota*) y el guayule (*Parthenium argentatum*) como materias primas renovables en reacciones de metátesis cruzada, catalizadas por alquilidenos y vinilidenos de rutenio para producir oligómeros y polímeros funcionalizados.

Objetivos específicos

- Caracterizar la goma base obtenida del látex de chicozapote (*Manilkara zapota*) proveniente de la selva tropical del Gran Petén en la península de Yucatán mediante las técnicas: dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (NMR), cromatografía de permeación en gel (GPC), espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS).
- Purificar el látex (libre de proteínas) de guayule (*Parthenium argentatum*) y caracterizarlo por algunas de las técnicas anteriormente mencionadas.
- Depolimerizar el hule natural del chicle y del guayule mediante la metátesis cruzada con β -pineno y el aceite esencial de naranja, como agentes de transferencia de cadena, para obtener oligómeros con grupos funcionales mono-terpeno.
- Realizar la metátesis cruzada del hule del chicle con la olefina 1,7-octadieno empleando el catalizador comercial Hoveyda-Grubbs de segunda generación, para obtener oligoisoprenos con grupos terminales *bis*-vinil.
- Utilizar la resina del chicle como agente de transferencia de cadena en reacciones de metátesis cruzada con polímeros naturales (chicle y guayule) y

sintéticos (polibutadieno, copolímero estireno-butadieno), para preparar oligómeros semi-telequéricos.

- Polimerizar norborneno vía metátesis cruzada por apertura de anillo con los triterpenos pentacíclicos de la resina del chicle, para producir polímeros bio-híbridos.
- Obtener oligómeros con grupos funcionales mono-éster a partir de la metátesis cruzada de hules naturales (chicle, guayule, hevea) y sintéticos (copolímero estireno-butadieno al azar y en bloque) con metacrilato de metilo.
- Degradar los hules de las especies *Parthenium argentatum* y *Manilkara zapota* vía metátesis cruzada con maleato de dimetilo, maleato de dietilo y *cis*-diacetoxi-2-buteno para obtener oligoisoprenos telequéricos.
- Desarrollar una metodología que permita controlar los pesos moleculares, la funcionalidad y estructura de los telequéricos y semi-telequéricos obtenidos; así como una mayor selectividad hacia los productos deseados.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La metátesis de olefinas catalizada por un metal de transición es un proceso bien establecido en la industria petroquímica y de polímeros [1–3]. En síntesis orgánica es una reacción muy importante, en la cual las olefinas son convertidas en nuevos productos mediante la ruptura y reformación de los dobles enlaces carbono-carbono. Estas reacciones son muy útiles para la obtención de productos químicos especiales e intermedios los cuales a menudo son difíciles de obtener por otros medios o solamente después de muchos pasos de reacción [4].

Actualmente, la metátesis de olefinas se usa en química verde para producir compuestos químicos a partir de recursos renovables [5–10]. Se ha empleado en sustratos tales como celulosa [11–12]; componentes fenólicos, proteínas o aminoácidos obtenidos a partir de fermentaciones [13]; aceites vegetales [4, 14–18]; lípidos biosintetizados por microalgas [19–20]; terpenos [21–30]; terpenoides [31–33]; triterpenos [34]; y hule (poliisopreno) [35].

El hule natural, interesante por su alto grado de estereoregularidad (99 % de dobles enlaces *cis* y orientación cabeza a cola de las unidades repetitivas), bajo costo y amplia disponibilidad; ofrece excelentes oportunidades para la degradación controlada del polímero que proporciona materiales con buenas propiedades elastoméricas [34]. Por el contrario, la depolimerización vía metátesis del *trans*-poliisopreno genera bloques semicristalinos los cuales proveerían nuevas y únicas propiedades, y podrían usarse en copolímeros en bloque [36]. Por lo tanto, los hules naturales son una materia prima prometedora para producir diversos oligómeros y monómeros para la síntesis de polímeros, que podrían sustituir los productos derivados del petróleo [37].

1.1.1 Transformaciones de hules naturales y sintéticos mediante metátesis

Existe un creciente interés en la depolimerización de hules naturales y sintéticos, ya sea con fines analíticos, para reducir la masa molar promedio, reciclar desechos de hules reticulados y llantas, y sintetizar compuestos telequéricos [35].

Las degradaciones vía metátesis de polialquenos naturales y sintéticos han sido estudiadas por más de 40 años [38–44]. Korshak y colaboradores, reportaron que la degradación vía metátesis de 1,4-*cis*-poliisopreno (*cis*-PI), para producir oligómeros usando el catalizador clásico basado en tungsteno $W[OCH(CH_2Cl)_2]_2Cl_4-Al(CH_3CH_2)_2Cl$ -anisol, tomó más de 48 h [42]. A este respecto, Hummel y colaboradores, propusieron que los catalizadores que contienen Al-alquilo y, en particular, $WCl_6/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ no degradan los dobles enlaces de isopreno, sino que ocurre una reacción secundaria donde se cambia la posición de los dobles enlaces para producir un isómero menos sustituido [45].

Por otra parte, Alimuniar y colaboradores, reportaron la degradación del hule natural (*cis*-PI) usando el catalizador $WCl_6-(CH_3)_4Sn$, pero los productos de reacción mostraron una pérdida significativa de los dobles enlaces; deduciéndose que se produjeron reacciones secundarias como la ciclización catiónica [46]. Los productos de estas reacciones en las que no se tiene un control sobre su estructura y peso molecular raramente tienen una aplicación efectiva [40].

El hule natural aparte de *cis*-PI posee componentes no hulosos con grupos funcionales aldehído, epoxi, lactona y amida [47], los cuales podrían causar la desactivación de los catalizadores de metátesis [48]. Más aún, las insaturaciones trisustituídas tienden a disminuir dramáticamente la reactividad del catalizador y la degradación del polímero puede ocurrir a una velocidad más lenta, comparada con la del polibutadieno (PB) y otras poliolefinas disustituídas [42]. Para contrarrestar la menor reactividad del isopreno, se ha realizado la reacción de metátesis a temperaturas y presiones más elevadas (50 °C, 5 – 6 bar) [40].

Un estudio comparativo de la actividad de los catalizadores tipo Schrock (Mo y W) y los de Grubbs (Ru) de primera y segunda generación (G1 y G2) mostró que G2 era más eficiente en la depolimerización del *cis*-PI, tanto lineal como reticulado [49]. Por lo tanto, los sustratos estéricamente impedidos requieren catalizadores de metátesis bien definidos, altamente estables, activos y selectivos para poder llevar a cabo la depolimerización controlada y evitar así las mencionadas reacciones competitivas [37, 50–51].

Para algunas aplicaciones tecnológicas se requiere una reducción de la masa molar promedio, con el fin de disminuir la viscosidad y mejorar la procesabilidad del polímero. Este proceso se aplica industrialmente en la síntesis de hule nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) [35].

La depolimerización vía metátesis también se puede utilizar para analizar la microestructura de las macromoléculas con dobles enlaces en su cadena principal [39, 43, 52]. Respecto a esto, Thorn-Csányi y colaboradores, realizaron estudios extensos en elastómeros y también en redes de hule reticulado por métodos espectroscópicos [53–55]. Estas últimas son más difíciles de caracterizar debido a su insolubilidad.

El reciclaje de productos de hule es de gran importancia por razones ambientales, económicas, sociales y de sostenibilidad. Sin embargo, los hules entrecruzados son un desafío para una estrategia de reciclaje económica. En años recientes, se han desarrollado varios enfoques para aprovechar los materiales de desecho, los cuales se pueden dividir en tres categorías: 1) los polímeros pueden reciclarse mediante degradación o depolimerización química; 2) pueden reciclarse físicamente a través de moldeado térmico para otras aplicaciones con propiedades elastoméricas menos exigentes. Un ejemplo de esto es el uso de gránulos de llantas como material de relleno en el asfalto; o, 3) los hules de desecho pueden simplemente quemarse para extraer su valor calórico [51, 56].

En este sentido, la metátesis de olefinas tiene la ventaja de que la reacción se puede llevar a cabo a condiciones moderadas de presión y temperatura, donde

normalmente los dobles enlaces de la cadena principal se rompen y los compuestos orgánicos de relleno (*fillers*) y aditivos permanecen sin afectarse, permitiendo la recuperación de negro de humo, azufre, entre otros [43, 45].

Las llantas de automóviles están compuestas principalmente por hule butadieno (PB) y copolímero estireno-butadieno (SBR), y las de los camiones por hule natural (PI) y SBR. Con la introducción de los catalizadores bien definidos a base de rutenio (Ru), molibdeno (Mo) y tungsteno (W) se puede lograr una conversión completa de las llantas a oligómeros telequéricos solubles [49, 54, 57–62].

El término telequérico se refiere a polímeros u oligómeros que contienen 2 o más grupos terminales. Los oligómeros telequéricos ($M_n \sim 10^2 - 10^4$) pueden tener funcionalidad simétrica ($f = 2$) cuando en ambos lados de la cadena se encuentra el mismo grupo funcional; o funcionalidad asimétrica cuando los grupos funcionales terminales son diferentes [63].

Debido a su versatilidad los oligómeros telequéricos tienen las siguientes aplicaciones: 1) como agentes entrecruzantes para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros por condensación; 2) moldeo por inyección-reacción; 3) formación de redes poliméricas (polímeros reticulados); 4) intermediarios en la síntesis de copolímeros en bloque o estrella; y, 5) materiales biocompatibles [64–65].

Los métodos comúnmente usados para la producción de telequéricos involucran las reacciones de los dobles enlaces carbono-carbono: hidrogenación, epoxidación, ozonólisis, biodegradación, dimerización, metátesis y métodos fotoquímicos (luz solar y radiación UV), aniónicos, redox e irradiación con ultrasonido. Estos procesos se están volviendo cada vez más importantes en la industria [37, 63, 66–71]. Entre estos, la ozonólisis, la biodegradación y los métodos redox y oxidativos a alta presión y temperatura implican la escisión aleatoria de unidades de monómero, es decir, que se tiene poco control sobre la distribución de masa molar de los productos formados comparado con la metátesis de olefinas [70].

La metátesis cruzada de varios elastómeros con olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena (ATCs) para producir oligómeros funcionalizados bien definidos, y la depolimerización intramolecular pueden ocurrir de manera paralela [46, 50, 72–73]. La metátesis intramolecular resulta en la formación de ciclos debido a un mecanismo de “back-biting” [74], esto también ha sido respaldado por estudios computacionales [75–77].

A este respecto, se han reportado las transformaciones mediante metátesis cruzada de hule natural, polibutadieno, copolímero butadieno-estireno y *trans*-PI empleando como ATCs olefinas funcionalizadas [57, 59, 71, 78–86]; no funcionalizadas como eteno (etenólisis) [34, 36, 40, 44, 49, 60, 87–92]; olefinas renovables tales como monoterpenos [93–99], y triglicéridos de aceites vegetales [100]. Las insaturaciones en estos productos pueden ser hidrogenadas para obtener los análogos saturados [91]. Por otra parte, estos macromonómeros se podrían polimerizar e incluso utilizar los sitios insaturados para reacciones de modificación post-polimerización (por ejemplo, epoxidación y posterior reticulación) [101].

Esta ruta sintética proporciona una posible alternativa a los procesos petroquímicos ya que permite obtener oligómeros funcionalizados y especialidades químicas a partir de recursos renovables como son los hules naturales; los cuales se producen extensamente, sin competir con tierras de cultivo para alimentos. Además, se obtienen junto a otros metabolitos secundarios que también podrían ser transformados mediante estas reacciones en productos de valor agregado.

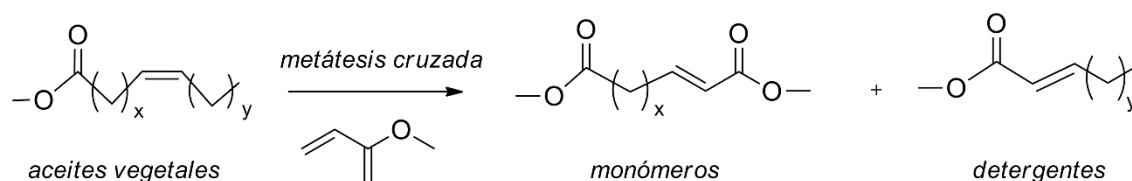
1.1.2 Síntesis de surfactantes y monómeros mediante metátesis

A diferencia de los petroquímicos, los productos oleoquímicos se producen a partir de recursos renovables. Alrededor de una sexta parte de los aceites y grasas naturales producidos, son consumidos por la industria química [102]. Los aceites vegetales son una mezcla de triésteres de ácidos grasos (triglicéridos) de diferentes longitudes de cadena con componentes saturados, mono-insaturados y poli-insaturados [103]. Debido a sus dobles enlaces, ofrecen la posibilidad de transformarlos mediante varios procesos catalíticos [16]. Entre sus ventajas se

menciona su costo competitivo, disponibilidad alrededor del mundo, funcionalidad incorporada, no producen CO₂ neto y, por lo general, son biodegradables [104–105].

Los nuevos desarrollos en metátesis de olefinas permiten directamente polimerizar o introducir una variedad de grupos funcionales a recursos renovables, como algas o aceites vegetales, de manera eficiente para obtener precursores para polímeros como poliésteres, poliamidas y poliuretanos, y detergentes (Esquema 1) [2, 9, 16–19, 101–102, 105–109].

Asimismo, se ha llevado a cabo la *self*-metátesis del oleato de metilo (OM) [110], y la metátesis cruzada de OM con 1-hexeno en presencia del catalizador Ru-alquilideno Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG2) soportado en sílice en un reactor batch [111]. El catalizador heterogéneo HG2/SiO₂ demostró ser altamente activo y selectivo en este tipo de reacciones.



Esquema 1. Metátesis cruzada de ésteres metílicos de ácidos grasos mono-insaturados con acrilato de metilo [17].

Por su parte, los formuladores de detergentes siempre están interesados en desarrollar nuevas clases de surfactantes. Las fuentes naturales tradicionales de ácidos grasos y ésteres usados para la fabricación de surfactantes tienen, predominantemente o exclusivamente, isómeros *cis* y ausencia de cadenas relativamente cortas (C₁₀ o C₁₂) de las porciones de grasas insaturadas. La metátesis de olefinas provee una oportunidad para generar precursores con cadenas insaturadas más cortas y en su mayoría isómeros *trans*, los cuales pueden dar un mejor desempeño cuando son convertidos en surfactantes [112–113].

Elevance™ Renewable Sciences es un testimonio del potencial comercial de la metátesis de olefinas [114]. Es una empresa conjunta entre Materia [115] y Cargill, con \$ 40 millones de fondos de una firma de capital privado. Elevance utiliza la tecnología de la metátesis de olefinas para producir ceras, adhesivos, velas,

productos de cuidado personal (humectantes naturales y emolientes), cosméticos, lubricantes y agentes antimicrobianos; a partir de recursos renovables como los aceites de semillas vegetales. También, obtienen monómeros para bio-polímeros y plásticos de ingeniería que incluyen poliamidas de cadena larga, poliuretanos y poliésteres.

En junio de 2010, Elevance Renewable Sciences anunció su unión con Wilmar International, un procesador de palma, palmiste y aceite de coco, para construir una instalación de biorefinería de escala mundial en Gresik, Indonesia [116]. En mayo de 2011, anunció que había producido aproximadamente 500 toneladas métricas de productos químicos especializados. Ese período de producción marcó la escala más grande en la que se utilizó un catalizador de rutenio de Grubbs. Se ha afirmado, que tanto el capital como los costos de operación de la conversión de aceites vegetales vía metátesis son menores comparados con las operaciones petroquímicas [117].

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 Metabolitos secundarios de plantas

Las resinas son una mezcla de terpenoides volátiles y no volátiles y/o compuestos fenólicos secundarios solubles en lípidos. Generalmente son secretadas en estructuras especializadas localizadas internamente o en la superficie de diversas especies de coníferas y de varias especies de árboles terebintáceos. Estos metabolitos secundarios han demostrado que juegan un papel importante en la defensa y supervivencia de las plantas y en diversas interacciones ecológicas [118].

El látex (como lo indica su raíz latina *lac*) es una emulsión lechosa, blanca, espesa y cremosa. Está constituido por sustancias tales como terpenoides — mono-, sesqui-, di-, tri- y politerpenos (hule) — proteínas, ácidos, carbohidratos, taninos, alcaloides y minerales. Se produce en vasos o células especializadas llamadas laticíferos. Estas estructuras portadoras de látex varían en origen, anatomía y

distribución. La función que desempeña el látex en la planta no es tan bien conocida como la de la resina, pero existe evidencia de que puede ser protectora [118].

Los terpenoides son la mayor y más diversa clase de compuestos producidos por las plantas. Se encuentran en aceites esenciales que son componentes de resinas, esteroides y hules, y representan una materia prima versátil para varios procesos químicos. El término terpeno deriva de la palabra alemana *Terpentin* que significa trementina, y corresponde a hidrocarburos que contienen uno o más dobles enlaces. Los derivados oxigenados naturales y sintéticos se llaman terpenoides [104].

Los triterpenoides forman un grupo grande de compuestos naturales estructuralmente diversos. Las familias ursano, oleanano y lupano, derivadas de α -amirina, β -amirina y lupeol, respectivamente, son las más ampliamente distribuidas en las plantas. Sin embargo, los bajos niveles de producción y las dificultades para purificar estos compuestos han obstaculizado en gran medida su explotación comercial [119].

Se ha reportado que los triterpenos pentacíclicos contribuyen al desarrollo de fármacos terapéuticos modernos, dado que exhiben una amplia variedad de propiedades biológicas que incluyen actividades antiinflamatorias, antitumorales, quimiopreventivas, anti-VIH, antimicóticas y antidiabéticas [120–122].

1.2.2 Chicle natural (*Manilkara zapota*)

El chicle de la palabra maya *sicté* [123], es la savia del árbol del chicle, níspero o chicozapote (*Manilkara zapota*). Esta especie del género *Manilkara* y clase Magnoliopsida, pertenece a la familia Sapotaceae [124], junto con el zapote mamey, el caimito y otras especies frutales. Estudios químicos demostraron la presencia de polisacáridos, triterpenos, alcaloides, saponinas, taninos y flavonoides, lo que resalta el gran potencial biológico del género [125–128].

El chicozapote se ha utilizado para muchos propósitos, el principal ha sido la extracción de su látex para producir goma de mascar. También se ha cultivado por sus frutos comestibles, muy apreciados por su agradable sabor [129]. Los taninos

de la corteza se han usado para teñir pieles y otros materiales; la corteza y las hojas tienen propiedades astringentes por lo que han sido empleadas en medicina tradicional [129–130]. Las semillas por su parte, además de ser utilizadas para obtener plántulas [131], se han considerado para la producción de biodiesel debido a su contenido de aceite del 23 – 30 % [132].

El chicozapote es originario de la zona del sur de México, centro y norte de Sudamérica [133]. Posteriormente fue llevado a las Antillas y al resto del mundo tropical. Es un componente importante de los bosques tropicales cálidos, húmedos y subhúmedos, por lo general en sitios de 0 a 900 msnm, en ocasiones hasta los 1200 m (en México), con temperaturas medias de 26 °C, máximas de 37 °C y mínimas de 15 °C, y precipitaciones de 750 a 2700 mm, preferiblemente bien distribuidas a lo largo del año.

Un árbol puede producir entre 3000 a 4000 frutos por año, aunque la producción es estacional y limitada [129]. El árbol del chicle se cultiva principalmente en México, Guatemala, Honduras, Brasil, Colombia, Perú y Venezuela. También es cultivado a gran escala, principalmente por su fruto, en la India, China, Tailandia, Filipinas, Sri Lanka, Vietnam, Laos, Camboya, Malasia, Indonesia, Bangladés y Estados Unidos [129]. En México el chicozapote está presente principalmente en las costas del Golfo y del Pacífico, en Chiapas, en la península de Yucatán y en las selvas del Petén cerca a Guatemala y Belice, donde es común encontrar hasta 50 árboles silvestres adultos por hectárea [123, 129, 133–134].

Los árboles en general crecen entre 15 y 30 m de alto, tienen madera densa y tardan alrededor de ocho años para madurar lo suficiente para que puedan ser sangrados para extraer su látex. La cantidad de látex que se puede extraer de un solo árbol también puede variar ampliamente, desde alrededor de tres kilogramos hasta 15 kg. Los árboles se sangran durante el invierno (desde agosto hasta enero) por chicleros itinerantes, quienes localizan los árboles y les realizan cortes en forma de zigzag en la corteza, en la parte baja del tronco se colocan recipientes donde se colecta el látex exudado. Los árboles normalmente sangran hasta máximo 20 h después de

hacer las incisiones en la corteza, y se acostumbra a extraer el látex del mismo árbol cada tres o cuatro años.



Figura 1. Distribución del chicozapote (*Manilkara zapota*) en México, se resaltan las selvas del Petén en la península de Yucatán [135].

En el estado de Quintana Roo se ha adoptado el ciclo de pica indicado en la Norma Oficial Mexicana NOM-009-SEMARNAT-1996, el cual está considerado para cinco años, ya que es el tiempo en que el árbol puede cicatrizar sus heridas, activando así los vasos de conducción [136]. De esta manera se garantiza un aprovechamiento sostenible del recurso renovable a mediano y largo plazo. Antes de sangrar los chicozapotes, se suele hacer un calado en árboles que tengan más de 25 cm de diámetro, que consiste en hacer una pequeña incisión en la base del tronco, lo cual sirve para calcular la cantidad de látex que se puede producir. Si la prueba es satisfactoria, se procede al sangrado o pica [137].

El látex colectado de diferentes árboles se calienta en un recipiente abierto con agitación constante para reducir el contenido de agua por debajo del 40 %. Éste látex concentrado luego se pone dentro de moldes y se deja enfriar para formar las marquetas de color café que pesan alrededor de ocho a 12 kg cada una [134, 138–139].



Figura 2. Procesamiento del látex de chicozapote para obtener las marquetas de goma base de chicle [135].

El nombre del chicle proviene del náhuatl *tzictli* y descende de “*tzictlzapotl*” o chicozapote [133]. La práctica de mascar chicle es originaria de los mayas [138, 140], quienes lo utilizaban para limpiarse los dientes y combatir la sed [129]. La pasta del chicle también era utilizada para fabricar esculturas para ofrendas [130].

En el pasado se exportaron grandes cantidades de chicle a Thomas Adams (1818 – 1905) en los Estados Unidos como materia prima para la fabricación de goma de mascar [141–142]. Sin embargo, este uso decayó en la década de los 70's ante el surgimiento de polímeros sintéticos como el acetato de polivinilo [129, 133]. En 1993 el gobierno del sector impulsó el denominado Plan Piloto Chiclero, el cual reunió a las cooperativas y logró establecer un equilibrio entre el precio de venta y los costos de producción, lo que permitió un nuevo proceso de organización en la que se ha logrado una mayor participación de los productores en la toma de decisiones y una distribución más equitativa de los recursos. Actualmente, cada cooperativa destina

parte de sus utilidades a fondos de previsión social y capitalización. El pago a los productores se hace de acuerdo con el precio internacional del chicle natural, que oscila entre 50 a 90 pesos [143].

En México se producen alrededor de 450 toneladas en 46 ejidos de Campeche y 8 de Quintana Roo. Estos estados son los principales productores de chicle orgánico certificado, el cual se exporta principalmente a Italia, Japón, Corea, Singapur, Inglaterra, Alemania, Bélgica y Holanda; se ha contemplado que en el 2017 se comercialice en México, Estados Unidos y Canadá. [133, 144–145]. Convirtiéndose así el chicle en la segunda fuente captadora de recursos económicos del sector forestal regional [129]. Los mercados asiáticos, principales consumidores del chicle natural, lo demandan por su suavidad, elasticidad, capacidad para absorber sabores y principalmente, porque es un producto que no contiene toxinas y es altamente recomendado para el consumo humano [134, 143].

Se ha reportado que el chicle es un árbol único ya que produce una mezcla de *cis* y *trans* poliisoprenos, en relaciones de 1:1, 1:4 o 3:7 en la goma comercial, y 1:1 en el látex de un mismo árbol; en la India se ha encontrado que la relación *cis* a *trans* está alrededor de 21:79 [47, 146–148]. Los dos isómeros del poliisopreno son muy diferentes en su apariencia física a temperatura ambiente, la forma *cis* (*cis*-PI) es amorfa y elástica, mientras que la forma *trans* (*trans*-PI) es cristalina y dura [139]. Se ha determinado que el látex además contiene carbohidratos, oxalato de calcio monohidratado y una fracción resinosa compuesta por triterpenos pentacíclicos [149–151].

Actualmente, el chicle se sigue aprovechando no sólo como goma de mascar, también para fabricar adhesivos, pinturas y barnices resistentes al agua, así como aislantes para los cables de conducción eléctrica [129, 152]. Su madera sólida y duradera, gracias a los triterpenoides que contiene, es resistente a insectos y a la descomposición, tanto que aún soporta estructuras en las ruinas mayas [126, 153]. Como la tala de árboles para obtener la madera está prohibida en las principales regiones productoras, y la extracción selectiva del látex no afecta la diversidad del bosque, la recolección y aprovechamiento del chicle podría desempeñar un papel

importante en la conservación de los bosques tropicales y en el desarrollo sostenible de la Latinoamérica rural [134, 154–155].

1.2.3 Guayule (*Parthenium argentatum*)

A principios de 1900, el 50 % del hule que abastecía a los Estados Unidos era hule de guayule. México era el único productor de este hule, el cual contaba con 14 plantas piloto que exportaban aproximadamente 2 722 kg de este material [156–157]. El cultivo de guayule aumentó la economía del país hasta que la cantidad de arbustos silvestres empezó a disminuir y el hule se dejó de producir y exportar [157–158].

En el año 1942, se estableció el Proyecto de Emergencia de Hule para expandir el conocimiento sobre el arbusto de guayule, los requerimientos de la tierra, la calidad del hule que producía, debido a que se suspendieron las importaciones de hule natural desde Asia en los Estados Unidos durante la segunda guerra mundial [159]. El programa se abandonó tres años después, a pesar de que se reunió abundante información sobre el cultivo de esta planta, industrialmente no arrojaba resultados prometedores ya que la resina quedaba en el hule procesado resultando un producto con características indeseables comparado con el hule de *Hevea*. Fue hasta la década de 1970 que el guayule empezó a ser estudiado nuevamente [157–158].

En el año 2000 se fundó Yulex Corporation, una empresa asociada con la Universidad de Arizona, y comenzó un programa de expansión de guayule en el Centro de Agricultura de Maricopa en Arizona [160]. Este programa se amplió posteriormente a la comunidad agrícola para proporcionar suficiente semilla de alto rendimiento para cultivar plantas de guayule en cantidades comerciales.

Una cosecha de casi 405 000 hectáreas de guayule genera aproximadamente 5 millones de toneladas de biomasa compuesta de 500 000 toneladas de hule, 500 000 toneladas de resina y 4 millones de toneladas de bagazo lignocelulósico [161]. Actualmente Yulex Corporation produce biomateriales diseñados para reemplazar

el hule a base de petróleo y también el hule natural tradicional en productos de consumo, industriales y médicos. Además, los residuos agrícolas generados son utilizados como materia prima para bioenergía [162]. Así, el guayule se posiciona como un modelo de cultivo industrial que podría alimentar una nueva generación de biorrefinerías capaces de producir una amplia gama de bioproductos y biocombustibles [161].

El guayule es un arbusto de hojas verde grisáceas que pesa aproximadamente entre 0,5 a 1,0 kg. Mide al menos 1 m de altura y puede ser cosechado después de dos años de haber sido plantado. Es endémico de la región semiárida del norte de México y el suroccidente de Estados Unidos. En México, está distribuido en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Nuevo León, San Luis Potosí y Zacatecas. Una pequeña población de guayule silvestre se encuentra en Hidalgo [163].



Figura 3. Distribución del guayule (*Parthenium argentatum*) en México [163].

El guayule prospera en suelos alcalinos, bien drenados, con veranos calurosos e inviernos fríos sin nevadas o graves heladas [157, 161]. El contenido de hule varía

dependiendo del genotipo, del sitio de recolección, del nivel de ploidía, de la estación del muestreo, de la etapa de crecimiento de la planta, de la densidad de la población, de las precipitaciones, de la temperatura y de la salinidad [163].

Las plantas pueden establecerse mediante trasplantes o por siembra directa de la semilla. Como cultivo, el guayule tiene muchas ventajas ambientales, requiriendo relativamente poca agua y fertilizantes, y prácticamente ningún pesticida [161–162]. El hule se produce en las paredes delgadas del parénquima celular, que se encuentra en las ramas, tallos y raíces de la planta [147, 157].

Para obtener el *cis*-PI, se debe cortar o desenterrar el arbusto y se procede a la extracción del hule [164]. Ya que el guayule no contiene antioxidantes naturales, se debe procesar el arbusto en los dos o tres días posteriores a su cosecha [157]. El látex está disponible el año entero [162]. Para extraerlo, el arbusto se debe hidratar en un medio alcalino. Los protocolos de molienda se deben optimizar para cada sistema, de tal forma que se rompa cada célula que contiene hule sin causar daños a las partículas de hule. La molienda y extracción ineficientes afectan en gran medida la rentabilidad.

El guayule seco a granel se produce principalmente por dos métodos: flotación y extracción con disolvente. El proceso de flotación fue el más usado durante la primera parte del siglo XX, y se desarrolló en la planta piloto del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Saltillo, Coahuila [165]. En dicho proceso, se usaba una disolución cáustica diluida que coagulaba el hule y la resina en partículas sólidas llamadas “gusanos” después de que se realizaba la molienda en húmedo. Estos coágulos se retiraban de la superficie y se lavaban con acetona para limpiarlos de resina, se secaban y se comprimían en paquetes. Alternativamente, el hule deresinado se disolvía en hexano o cualquier otro disolvente no polar, se le añadía un antioxidante a dicha disolución antes de filtrarlo y retirar el disolvente. Entre las desventajas de este proceso se pueden mencionar la limitada velocidad de la etapa de deresinado y la necesidad de disponer de grandes cantidades de medio de flotación cáustica.

Por otra parte, el proceso de extracción con disolventes aborda la necesidad de remover la resina del hule. Para este fin se han probado dos métodos: la extracción en secuencia y la simultánea [161]. En el primero, el material vegetal es deresinado por extracción con un disolvente orgánico polar como la acetona. Luego, el hule sin resina se extrae con un disolvente no polar como el hexano. En la extracción simultánea, se usa un disolvente como el tolueno o una mezcla de disolventes como el azeótropo pentano-acetona para extraer tanto el hule como la resina [166]. Esto produce una micela de hule-resina, a partir de la cual el hule se coagula por adición de un disolvente polar como el metanol o la acetona [165].

Sin embargo, la extracción con disolvente demostró ser demasiado costosa para producir hule de guayule comercialmente competitivo comparado con el bajo costo del hule *Hevea*. Por otro lado, el proceso de extracción de látex a base de agua no sólo es más barato que el proceso basado en disolventes sino que produce hule de guayule en forma de látex que tiene mayor valor comercial [161]. En este proceso, el arbusto es picado y colectado en una solución acuosa 0,2 % NH_4OH (pH = 11), 0,1 % Na_2SO_3 (antioxidante) y después se muele en húmedo en un molino de martillo, luego es filtrado, empacado y almacenado a 4 °C [167–168]. El rendimiento del hule y el peso molecular del mismo no se afectan por la elección del medio de extracción, aunque, el rendimiento y la composición de la resina si se ven afectados [165].

El látex del guayule contiene menos proteínas (0,2 a 4 %) comparado con el de *Hevea* [161], por lo que se considera una fuente de hule hipoalergénico cuya producción es competitiva ya que tiene un mercado específico. Además, resalta el hecho de que ni siquiera el hule *Hevea* purificado puede producir un hule con tan bajos niveles de proteína, buenas propiedades y calidad como el guayule [161, 167, 169].

El rendimiento de hule (peso de las unidades *cis*-PI por volumen de látex) para el guayule está entre 8 – 15 %, por lo que compite bien respecto al hule de *Hevea* con rendimiento de 44,3 % [156, 169–170].



Figura 4. (Izquierda) Arbusto de guayule¹. (Centro) látex de guayule [160]. (Derecha) Hule de guayule purificado.

La distribución del peso molecular muestra una curva amplia y monodispersa determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), la cual indica que el látex de guayule de plantas maduras contiene hule de alto peso molecular (> 1 millón g/mol); mientras que presenta una distribución multimodal en plantas jóvenes [171–172]. Esta distribución es similar a la del *Hevea* [156–157, 161, 165, 169, 172].

El guayule además contiene antioxidantes naturales, carbohidratos, triglicéridos, proteínas y resina [157]. El hule de guayule contiene pocos epóxidos, aminas y grupos carbonilo, lo que resulta en una baja viscosidad y menor tiempo de relajación por estrés comparado con el hule de *Hevea* [161, 172]. El hule natural supera en rendimiento a los materiales sintéticos [157], pero el hule de guayule es más suave y se puede estirar más que el de *Hevea*, por lo que es un material ideal para guantes, globos, condones, catéteres.

La resina de guayule que se extrae con disolventes polares como la acetona, es una mezcla compleja de metabolitos secundarios [118, 161]. La literatura reporta como componentes de la fracción volátil de la misma, terpenos como α -pineno, dipenteno y cadineno. En la fracción no volátil se encuentran terpenoides

¹ Fotografía cortesía del Dr. Mario Alberto Cruz Hernández de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro UNARRO de Saltillo Coahuila.

(partenoles, carotenoides y otros) [173], triglicéridos de ácidos grasos (linoleico y linolénico, esteárico, palmítico), ácido transcinnámico, una cera aún no identificada (p. f. 76 °C), hule de bajo peso molecular y aceites secantes tipo "Shellac" [157–158, 174]. Por arrastre con vapor, proporciona 2 – 3 % de un aceite esencial, con 60 % de α -pineno, 6 % de limoneno y la no confirmada presencia de 4 % de fenadral VI. Por extracciones etanólicas del guayule seguidas de cromatografías sobre gel de sílice o alúmina, se han logrado aislar los cinamatos y p-anisatos de un alcohol derivado del germacreno, a los que se llamó guayulina A, guayulina B y guayulina C, respectivamente [175–178]. Además de estos ésteres, se aislaron triterpenos tetracíclicos derivados del cicloartenol, denominados incalinin, argentatinas A, B, C, D, E, F, G y H e isoargentatina B [165, 176] y lupeol [179]. Por cromatografías tanto en papel como en capa delgada de los extractos etanólicos del guayule, se han localizado 10 flavonoides metoxilados, derivados de la quercetagetina.

Por la abundancia del hule y corcho en el guayule, por la presencia de triterpenos tetracíclicos, y por la ausencia de sesquiterpenlactonas, así como por la abundancia de flavonoides metoxilados, puede considerársele una especie filogenéticamente muy evolucionada adaptada a su ambiente [158].

Como ya se mencionó, la resina del guayule contiene derivados del ácido cinámico tales como cinamato de partenilo, lo cual sugiere que este componente de la resina puede presentar fotoactividad bajo ciertas condiciones. El ácido linolénico y el corcho también presentes, pueden convertirse en polímeros y en corcho prensado, de importancia industrial [158].

Por otro lado, se ha considerado usar la resina sin fraccionar para el tratamiento (de baja toxicidad) de la madera, contra el ataque de termitas y la preservación de la misma en ambientes marinos y terrestres [161]. Esta resina también es prometedora como reemplazo renovable de monómeros y oligómeros a base de petróleo en adhesivos y recubrimientos [180]. También se podrían fabricar productos de resina/lignina como aditivos para resinas de fenol-formaldehído [161].

1.2.4 Hule natural (*Hevea brasiliensis*)

El árbol más importante comercialmente que produce hule *cis*-PI es el *Hevea brasiliensis* Muell Arg, un miembro de la familia *Euphorbiaceae* [181]. Esta especie es originaria de Latinoamérica, específicamente de Brasil, la savia viscosa o látex que exuda del tronco es producida en las células laticíferas. El árbol crece en regiones tropicales donde la precipitación anual no es inferior a 200 cm, requiere suelos profundos, fértiles y permeables para su mejor desarrollo; crece en ambientes con clima cálido húmedo (25 – 35 °C) [47].

La producción de látex comienza en el sexto año después de la plantación y se puede cosechar durante 30 años, aproximadamente [182]. Al cabo de este tiempo, se puede aprovechar su madera para fabricar pisos, muebles, etc. [183]. Para extraer el látex se realizan incisiones en la corteza del árbol, la exudación dura entre una y tres horas, de cada pica se obtienen alrededor de 100 – 200 ml, que se recogen en un recipiente que cuelga por debajo de dichos cortes. Normalmente, el sangrado se lleva a cabo una vez cada dos o tres días. El látex recolectado se deposita en recipientes de plástico en donde se le agrega ácido (ya sea muriático, fórmico o acético) para coagular el látex y obtener una masa elástica. Finalmente se forman paquetes conocidos como “quesos”, los cuales se dejan secar al aire libre para transportarlos a las fábricas de procesamiento [47, 184]. El látex contiene, aparte del hule (~ 30 %), otros componentes como aminoácidos, proteínas, carbohidratos, lípidos neutros y polares y sustancias inorgánicas que pueden modificar su reactividad química y sus propiedades físicas y mecánicas [63].

El hule natural tanto del árbol HB como del arbusto del guayule representa uno de los sistemas más eficientes para absorber energía solar y generar hidrocarburos altamente estereoregulares (*cis*-PI) mediante la fotosíntesis [164]. Además, es una materia prima vital, estratégica e irremplazable que se emplea en enormes cantidades en la industria comercial, médica y de transporte, debido a su estructura y alto peso molecular (> 1 millón g/mol), y a que posee excelentes propiedades como elasticidad, resiliencia, dispersión de calor, resistencia a la abrasión y

maleabilidad en frío, las cuales no pueden ser fácilmente imitadas por polímeros sintéticos derivados del petróleo [185].

La demanda por el hule natural ha aumentado en el último siglo a pesar de su competencia con el hule sintético. En 2016, la producción de hule natural fue de 12,4 millones de toneladas (46 % del hule producido en el mundo). Tailandia, Indonesia y Malasia junto a otros nueve países asiáticos controlan el 92 % de la producción de HB. En el mismo año, la producción de hule sintético ascendió a 14,8 millones de toneladas (54 %), de las cuales el 52 % se produjo en Asia [186].

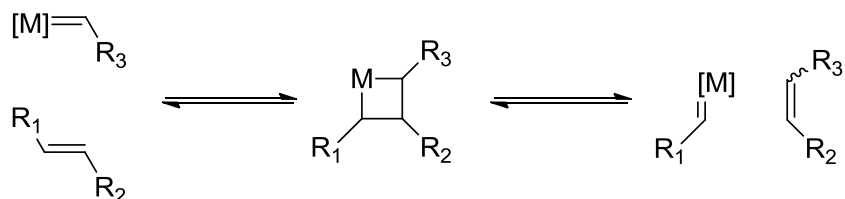
A pesar de que en México existen otras especies endémicas que también producen hule natural, como el árbol *Castilla elastica* originario del sureste del país, el 99 % es extraído de HB. El Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) informó que la producción de hule *Hevea* para el 2016 fue de 62 400 toneladas, con un valor de la producción de 685,7 millones de pesos. El principal estado productor es Veracruz, el cual cubre el 57,6 % de la producción nacional [184]. Asimismo, se ha impulsado el cultivo de HB para proteger bosques y selvas naturales, reforestar integralmente, promover el desarrollo forestal, y disminuir el CO₂ de la atmósfera [182].



Figura 5. Extracción del látex de hule natural del *Hevea brasiliensis* [184].

1.2.5 Metátesis de olefinas

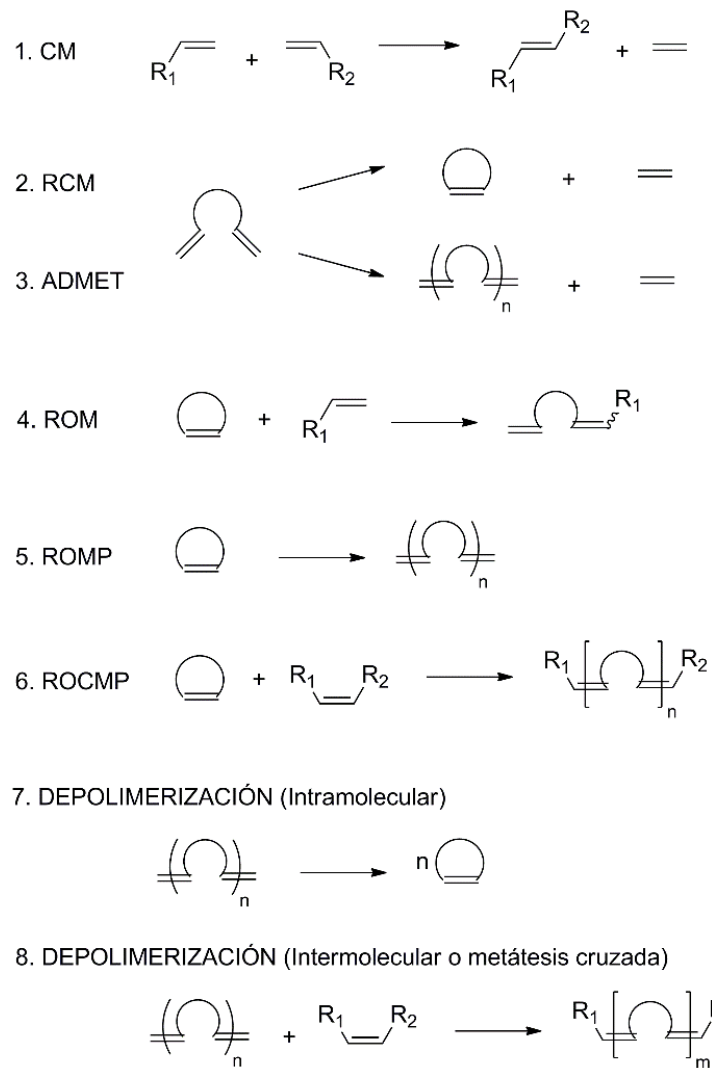
La palabra metátesis proviene del griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar) [38]. En química se aplica a la ruptura y reformación de los dobles enlaces olefínicos en presencia de un catalizador [187]. Chauvin y Hérisson describieron el mecanismo, estableciendo que la reacción de metátesis consiste en un intercambio entre los dobles enlaces carbono-carbono de una olefina y un metal-carbeno. Esta reacción ocurre vía el intermediario metalciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición (Esquema 2) [188].



Esquema 2. Mecanismo de la metátesis de olefinas [189].

Las reacciones de metátesis proporcionan una ruta para obtener moléculas insaturadas que a menudo son difíciles o imposibles de sintetizar por otros medios [189].

El Esquema 3, presenta estos tipos de transformaciones: 1) CM: metátesis cruzada (*cross-metathesis*); 2) RCM: metátesis por cierre de anillo (*ring closing metathesis*); 3) ADMET: polimerización por metátesis de dienos acíclicos (*acyclic diene metathesis polymerization*); 4) ROM: metátesis por apertura de anillo (*ring opening metathesis*); 5) ROMP: polimerización vía metátesis por apertura de anillo (*ring opening metathesis polymerization*); 6) ROCMP: polimerización vía metátesis cruzada por apertura de anillo (*ring opening cross metathesis polymerization*); 7) depolimerización intramolecular (*intramolecular depolymerization*); y; 8) depolimerización intermolecular o depolimerización vía metátesis cruzada (*cross-metathesis depolymerization*) [38, 62, 189–190].



Esquema 3. Tipos de reacciones de metátesis de olefinas.

Durante los últimos años, las reacciones de metátesis de olefinas se han aplicado de diferentes maneras con respecto a la química de los hules. Tanto la polimerización vía ROMP como la ADMET pueden usarse para la síntesis de hules insaturados [35].

En la ROMP de olefinas cíclicas, la liberación de la tensión del anillo es la fuerza motriz de la reacción; dependiendo del sistema catalítico y las condiciones del proceso conduce a la formación de polímeros tanto lineales como macrocíclicos [191]. En muchos casos, puede llevarse a cabo como una polimerización viviente, lo que permite la preparación de copolímeros en bloque y arquitecturas poliméricas

más complejas [192–193]. Los únicos polialquenos que han ganado importancia económica y que se producen a gran escala son el polioctenamer (Vestenamer ® producido por Evonik Industries) y el polinorborneno (Norsorex ® disponible en Astrotech) [3, 35].

Por su parte, la policondensación ADMET sigue un mecanismo de crecimiento escalonado, en el cual, las diolefinas con dobles enlaces terminales (α,ω -dienos) forman polímeros lineales con dobles enlaces en la cadena principal del polímero, y eteno [194]. Este último, es removido constantemente de la solución de reacción para mover el equilibrio hacia el lado del polímero [195].

Por otra parte, éstas reacciones, así como la ROCMP y las depolimerizaciones intermoleculares e intramoleculares se pueden usar para transformar hules en polímeros u oligómeros telequéricos. Respecto a estos últimos, el peso molecular de los productos se controla experimentalmente mediante las relaciones molares monómero/ATC o polímero/ATC [80, 196]. La depolimerización vía intramolecular ocurre a bajas concentraciones del polímero en el disolvente, el equilibrio se alcanza rápidamente formando un conjunto de oligómeros cíclicos [75, 77]. La depolimerización intermolecular se realiza a altas concentraciones del polímero en el disolvente e incluso a condiciones en masa. Es por esto que se ha podido aplicar en el reciclaje de hules reticulados industriales y llantas de desecho [54, 58, 61].

La metátesis de olefinas se ha basado en la disponibilidad de catalizadores o sistemas de iniciadores adecuados. Así, en las últimas décadas se ha introducido una gran variedad de catalizadores que han acelerado el éxito de estas reacciones.

1.2.6 Catalizadores de metátesis

Se han probado un gran número de sistemas catalíticos capaces de iniciar las reacciones de metátesis de olefinas. Cabe resaltar, que los complejos metálicos que intervienen en las reacciones de metátesis se suelen denominar catalizadores, si bien de manera más precisa, cabría definirlos como "iniciadores" ya que salvo

algunas excepciones, no suelen recuperarse intactos al término del ciclo catalítico [197–198].

Los primeros sistemas catalíticos eran multicomponentes heterogéneos y homogéneos no definidos; consistían en sales de metales de transición que estaban combinados con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunos sistemas clásicos son: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 , Re_2O_7/Al_2O_3 [189]. Debido a su bajo costo y fácil preparación, estos sistemas catalíticos tuvieron un lugar importante en la metátesis de olefinas con aplicaciones comerciales en el campo de la petroquímica como fueron los procesos Tri Olefin, SHOP y en la polimerización del dicitopentadieno mediante el moldeo por inyección reacción (RIM) [1].

Esfuerzos posteriores, llevaron al descubrimiento de los primeros catalizadores homogéneos, de un solo componente, basados en metales de transición temprana. Sin embargo, estos catalizadores están limitados por la alta oxofilicidad de los centros metálicos, lo que los hace extremadamente sensibles al oxígeno y la humedad. Por lo que la síntesis y manipulación requiere una atmósfera inerte y disolventes y reactivos rigurosamente purificados, secos y desgasificados. Además, poseen una limitada tolerancia a grupos funcionales, lo que limita la cantidad de sustratos en lo que se pueden utilizar [189, 199–200].

Los catalizadores basados en metales de transición tardía como el rutenio, reaccionan preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono en comparación con las otras especies; lo que los hace estables frente a alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos, minimizando así los efectos nocivos del aire y la humedad [80, 189].

La Tabla 1, muestra la afinidad de los metales de transición temprana y tardía a los diferentes grupos funcionales [189].

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía a los grupos funcionales.

Ti	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	<u>Olefinas</u>
Alcoholes, Agua	Alcoholes, Agua	Alcoholes, Agua	Ácidos
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes, Agua
Cetonas	Cetonas	<u>Olefinas</u>	Aldehídos
Esteres, amidas	<u>Olefinas</u>	Cetonas	Cetonas
<u>Olefinas</u>	Esteres, amidas	Esteres, amidas	Esteres, amidas

↑
Aumenta la reactividad

El primer complejo alquilideno de rutenio bien definido $[Cl_2Ru(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2]$, activo en metátesis se desarrolló en el grupo de investigación de Grubbs en 1992 [201]. Se obtuvieron otros derivados mediante el intercambio de los ligandos fosfina [202–203]. La actividad catalítica de estos complejos aumenta con la basicidad de las fosfinas en el orden $PPh_3, PPr_3 < PCy_3$. Los cuales mostraron buena tolerancia a los grupos funcionales, pero actividad limitada.

Refinamientos posteriores dieron lugar al bencilideno de rutenio, conocido como el catalizador Grubbs de primera generación $[Cl_2Ru(=CHPh)(PCy_3)_2]$ (G1) [204]. El cual es un complejo estable de carbeno de Ru de 16 electrones, pentacoordinado, estable en presencia de disolventes prácticos [201]. También se encontró, que el intercambio de un ligando fosfina por un carbeno N-heterocíclico (NHC) aumenta la actividad y selectividad en las reacciones de metátesis de olefinas. De esta manera, se sintetizaron los catalizadores con ligandos NHC saturados e insaturados [199, 205–210]. Además, se notó que entre los halógenos Cl, Br, I; el cloruro es el sustituyente aniónico óptimo (-X); el efecto electroattractor de este grupo es contrarrestado por las fosfinas electrodonadoras [206, 210].

El complejo con el ligando IMesH₂ (1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) es conocido como el catalizador Grubbs de segunda generación (G2). Este complejo, además de ser tolerante al oxígeno, a la humedad y a las impurezas, es estable en

muchos disolventes y tolerante a diversos grupos funcionales; ha demostrado una mayor actividad que su predecesor G1 e incluso mayor que los catalizadores a base de molibdeno [49]. Se ha reportado que puede hacer ROMP de olefinas débilmente tensionadas [211], y olefinas estéricamente impedidas tal como las olefinas trisustituídas [212–213]. Además, es capaz de llevar a cabo la RCM de dienos para formar olefinas di-, tri-, y tetra-sustituídas [212, 214–215].

Los complejos tipo Grubbs han impulsado el descubrimiento de otros catalizadores basados en rutenio. Ejemplo de esto es el catalizador Hoveyda-Grubbs de primera generación (HG1); el cual fue descubierto accidentalmente en el año 1999, durante estudios de las transformaciones de estirenil éter a cromeno catalizadas mediante G1 [216]. Este complejo, en donde se reemplazó uno de los ligandos fosfina por un oxígeno aril-éter, puede formar las mismas especies activas que G1. Además, ofrece la ventaja de ser excepcionalmente robusto y reciclable; ya que puede ser recuperado mediante cromatografía de gel de sílice, después de la reacción de metátesis en fase homogénea, manteniendo su actividad catalítica.

De la misma manera, se realizó el cambio de la fosfina por el ligando NHC y se mantuvo el éter de estireno, obteniéndose así el catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG2). El ligando heterocíclico aumenta significativamente la actividad catalítica, y el éter de estireno permite recuperar fácilmente el complejo de Ru [217].

Este catalizador promueve la RCM y la formación eficiente de varias olefinas trisustituídas y tetrasustituídas [212]. Se obtiene con rendimiento > 95 % después de la cromatografía en gel de sílice, y se puede reusar directamente en reacciones posteriores [217].

Los catalizadores alquilidenos de rutenio comerciales de Grubbs y Hoveyda-Grubbs tanto de primera como de segunda generación se muestran en la Figura 6.

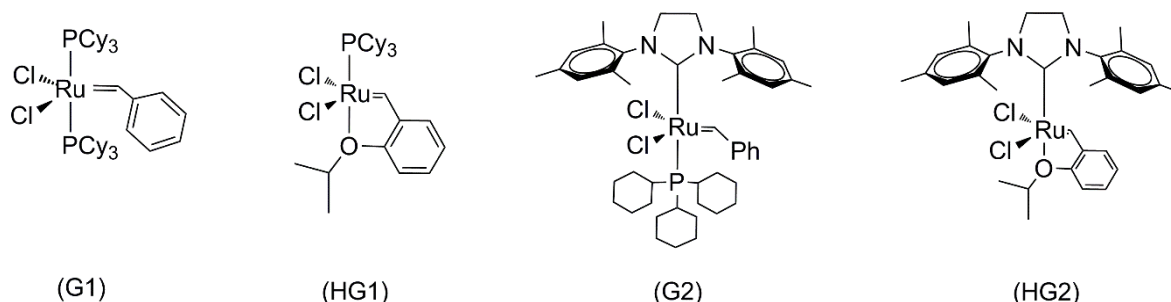


Figura 6. Catalizadores alquilidenos de rutenio comerciales de primera (G1 y HG1) y segunda generación (G2 y HG2).

Los catalizadores a base de rutenio (G1, HG1 y G2) que poseen fosfinas (PCy₃) en su estructura siguen un mecanismo disociativo para su activación [206]. Para los catalizadores de segunda generación G2 y HG2 el mecanismo se muestra en el Esquema 4.

En el sistema bisfosfina (G1), se disocia con frecuencia un ligante fosfina para formar el intermediario de 14 electrones. En la siguiente etapa, el sustrato olefínico se coordina con el Ru para dar el complejo de 16 electrones, de este modo se forma un anillo de metalciclobutano. Luego, este ciclo se rompe para formar de manera productiva una nueva olefina y un nuevo complejo alquilideno y de manera no productiva regenera los compuestos iniciales. Sin embargo, la recoordination del PCy₃ libre compite con la unión del sustrato. La especie activa realiza pocas conversiones catalíticas antes de que se vuelva a unir con el PCy₃ libre.

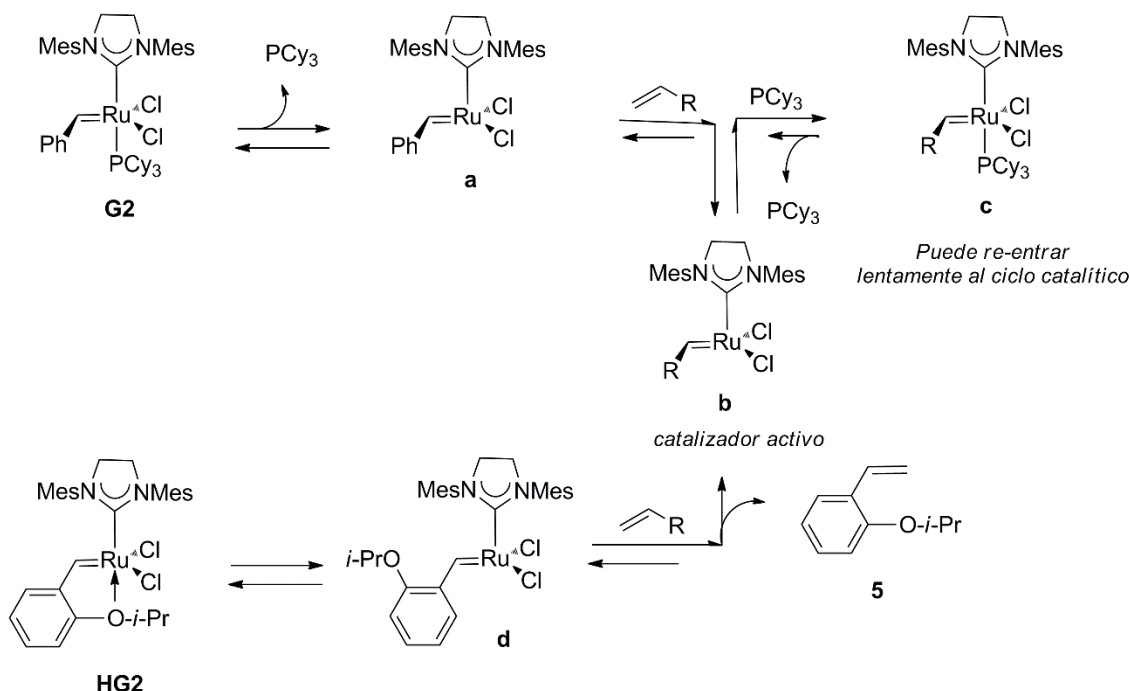
Por el contrario, el catalizador G2 disocia la fosfina de forma relativamente ineficaz. Sin embargo, una vez que la fosfina es liberada, la olefina se coordina más fácilmente en comparación con PCy₃. Así, el carbeno activo puede realizar metátesis con varias olefinas antes de que se vuelva a coordinar la fosfina y vuelva a su estado de reposo [206].

La actividad de HG2 puede explicarse por el hecho de que no posee un ligante fosfina y, por lo tanto, en el transcurso de la reacción de metátesis no hay fosfina libre en solución [218]; mientras que en el caso de G2, las fosfinas libres pueden reasociarse con el complejo Ru activo de 14 electrones (*b*→*c*, en el Esquema 4) inhibiendo así, la coordinación de las olefinas al centro de Ru [206].

Visto de otra manera, la ausencia de un ligando fosfina en el catalizador HG2 evita la formación de complejos tales como *c* (que se forman cuando se usa G2) los cuales no pueden volver a entrar en el ciclo catalítico fácilmente [218]. De igual manera, la activación de HG2 se lleva a cabo mediante la pérdida de la quelación de O→Ru (HG2→*d*, Esquema 4). Sin embargo, en este caso, el ligante éter de estireno es menos eficiente en volver a unirse al complejo de metal de transición activo (*c*) y, por lo tanto, compite menos eficientemente con los sustratos de olefina para su coordinación con el Ru. Asimismo, se puede llevar a cabo la conversión eficiente sin secuestrar el complejo activo *b* [218].

Estos efectos son más pronunciados en la metátesis cruzada de alquenos deficientes en electrones [219–220]. Con los carbenos que retiran electrones (R = CN, difluorometilideno; *b* en el Esquema 4), la quelación del PCy₃ básico de Lewis se ve más favorecido y proporciona un complejo que es reactivo a la reiniciación (*c*); solo altas temperaturas o aditivos para promover la disociación de la fosfina (CuCl o HCl) restablecen la actividad del complejo de Ru (*b*), afectando significativamente la actividad de G2. Por lo tanto, para estos casos el catalizador HG2 resulta más adecuado.

Estos catalizadores alquilidenos de rutenio de segunda generación, muestran una alta tolerancia a una amplia variedad de grupos funcionales, lo que permite una mayor libertad en términos de la elección de las funcionalidades que pueden ser incorporadas por el agente de transferencia de cadena (ATC) en los extremos de las cadenas [17, 80, 213].

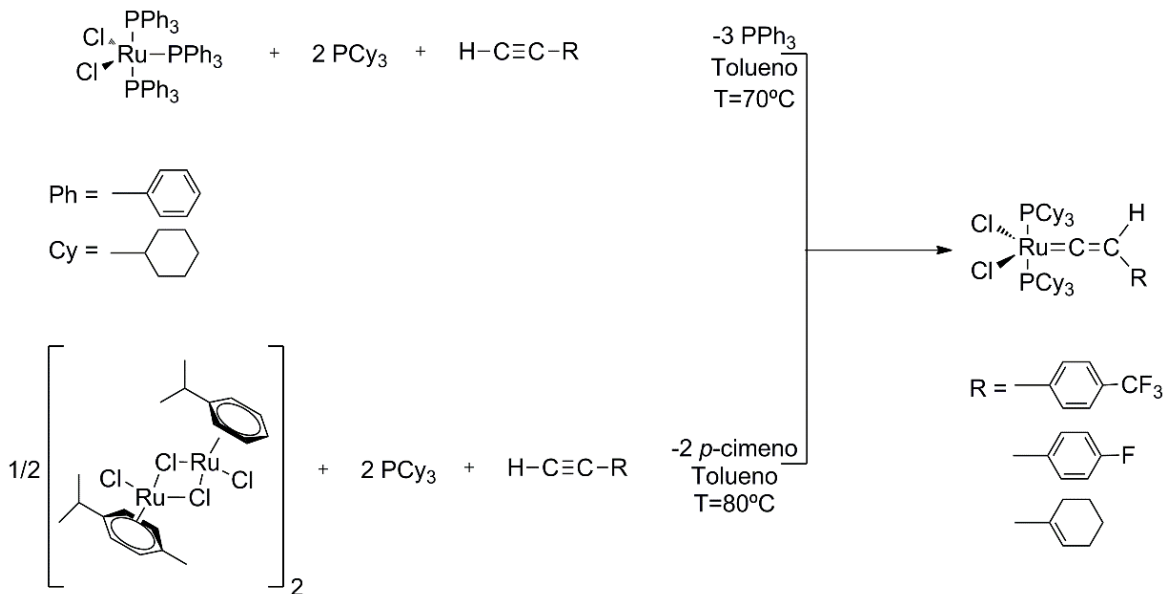


Esquema 4. Mecanismo de los catalizadores de Ru de segunda generación HG2 y G2 [218].

En nuestro laboratorio se han sintetizado catalizadores vinilidenos de rutenio por una ruta accesible que emplea $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y los derivados de acetilenos terminales y derivados de fenil acetilenos [48, 58, 62, 96, 221]. La síntesis de los Ru-vinilidenos a partir de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ y los acetilenos terminales 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno, 1-etinil-4-fluorobenceno y 1-etinilciclohexeno se muestra en el Esquema 5 [96].

Se ha demostrado que estos complejos Ru-vinilidenos presentan una notable estabilidad hacia el oxígeno y la humedad. Además, son muy eficientes en la degradación vía metátesis de polialquenos [48, 62, 93–94, 96, 221–225] y en la ROMP de derivados de norborneno [221, 226–227].

El reciente desarrollo de nuevos catalizadores a base de rutenio altamente activos abre nuevas posibilidades en la metátesis de olefinas y su aplicación a la síntesis controlada de productos deseados [37].



Esquema 5. Síntesis de los catalizadores vinilidenos de rutenio a partir de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ y acetilenos terminales [96].

1.2.7 Surfactantes

Los tensoactivos, también llamados surfactantes, son moléculas cuya estructura presenta a la vez un grupo polar o hidrofílico y un grupo apolar hidrófobo o lipofílico ($\text{C}_{12} - \text{C}_{20}$). El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos (O, S, N, P), mientras que el grupo apolar en la mayoría de los casos es un hidrocarburo parafínico, derivado en muchos casos de un ácido graso o alquil-aromático [228].

Se clasifican según la ionicidad del grupo hidrófilo. Pueden ser aniónicos, cuando presenta una carga eléctrica negativa, catiónicos cuando es positiva, anfóteros cuando manifiesta propiedades catiónicas o aniónicas según el pH del medio, y no iónicos cuando aun mostrando una cierta ionicidad, ésta no está definida netamente como negativa o positiva [229].

Las grasas y aceites naturales son fuentes tradicionales para la producción de tensoactivos [229]. Asimismo, se obtienen a partir de petróleo, los cuales poseen niveles de biodegradabilidad y ecotoxicidad menos aceptables que los que provienen de fuentes renovables [230].

Los tensoactivos pueden hacer que partículas de suciedad dejen de adherirse a las superficies que “ensucian”, gracias a la modificación del equilibrio de tensiones interfaciales del sistema formado por el substrato (lo que está sucio) la suciedad y el baño de lavado (donde está disuelto el tensoactivo). Por esta razón, los tensoactivos son los componentes principales de los detergentes [228].

Un detergente se define como aquel agente que es capaz de realizar una acción detergente, es decir, que es capaz de lavar. Por ejemplo, el agua pura es un detergente, ya que por sí sola puede lavar, aún sin ser un tensoactivo. Los detergentes comerciales son normalmente mezclas complejas de tensoactivos con otros aditivos como: álcalis, secuestrantes de iones, dispersantes, oxidantes, blanqueadores, colorantes, perfumes, cargas, entre otros. Todos estos componentes sirven para dos funciones fundamentales: dar estabilidad y estructura a la formulación y en muchos casos, presentan un efecto sinérgico en el proceso de limpieza [228].

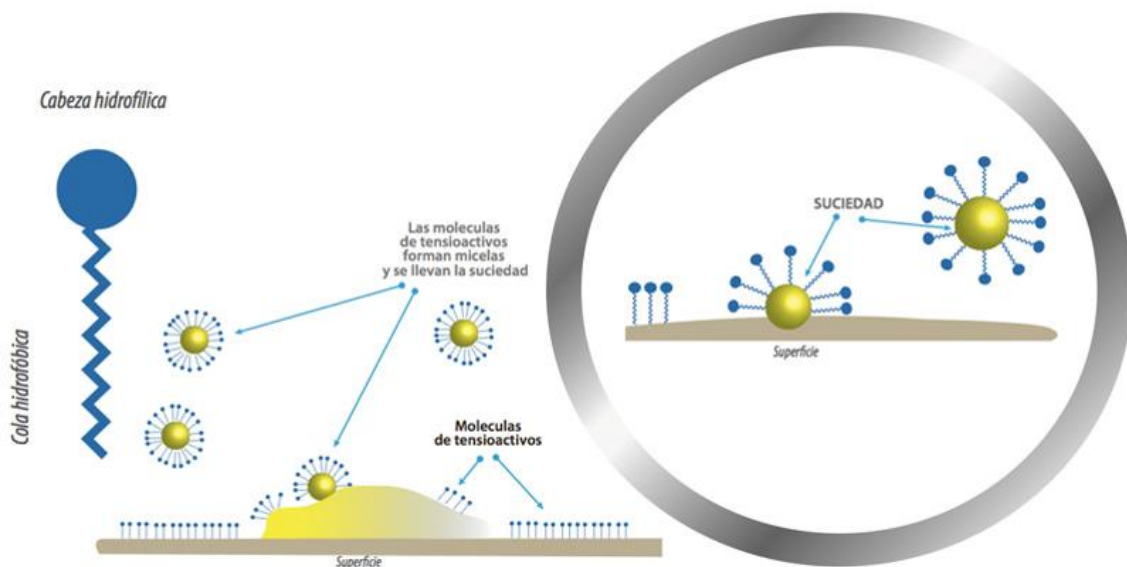


Figura 7. Surfactante y formación de micelas [231].

CAPÍTULO 2

SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se discutirán los reactivos, los procedimientos experimentales, las técnicas, y los equipos empleados en la caracterización de las materias primas y de los productos de las reacciones de metátesis cruzada.

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Durante la experimentación se emplearon los disolventes: cloroformo, acetona, metanol, tolueno, acetato de etilo, los cuales fueron adquiridos de Tecsiqum y utilizados sin posterior purificación.

El cloroformo-*d*, metanol anhidro, clorobenceno anhidro, tolueno anhidro y THF grado HPLC; fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor Sigma-Aldrich. El disolvente 1,2-dicloroetano se secó por destilación con hidruro de calcio y posteriormente fue almacenado en atmósfera de nitrógeno (N₂). El agua destilada fue proporcionada por la planta del IIM–UNAM.

Los siguientes reactivos se utilizaron tal como se recibieron del proveedor Sigma-Aldrich: lupeol (≥94 %) el cual fue empleado como agente de transferencia de cadena y estándar. Las olefinas maleato de dimetilo (DMM, 96 %), maleato de dietilo (DEM, 97 %), metacrilato de metilo (MMA, ≤ 30 ppm MEHQ como inhibidor, 99 %), *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB, 95 %), β-pineno (99 %), 1,7-octadieno (98 %) y *cis*-3-metil-2-penteno (≥ 97 %). El ácido clorhídrico, N-fenil-naftilamina (98 %), nitrato de plata (AgNO₃), etil vinil éter y ditranol (≥ 90 % HPLC).

Los catalizadores alquilidenos de rutenio: *bis*(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV) (catalizador Grubbs de primera generación, G1), bencilideno [1,3-*bis* (2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno] dicloro (triciclohexilfosfina) rutenio (catalizador Grubbs de segunda generación, G2), y (1,3-*bis*-(2,4,6- trimetilfenil)-2-2-

imidazolidinilideno) dicloro (o-isopropoxifenilmetileno) rutenio (catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación, HG2), fueron comprados a Sigma-Aldrich. Por el contrario, el vinilideno de rutenio (VF) $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2]$ se sintetizó en nuestro laboratorio siguiendo el procedimiento descrito por Martínez y colaboradores [96, 221].

El aceite esencial destilado de naranja fue provisto por 3QR Materias S.A de C.V., el cual se empleó sin purificar, como agente de transferencia de cadena en las depolimerizaciones vía metátesis cruzada de los hules naturales.

La goma base del chicle natural del árbol de chicozapote (*Manilkara zapota*) fue comprado al Consorcio Chiclero de Quintana Roo. El látex de guayule (*Parthenium argentatum*) libre de proteínas se adquirió a Hort & Crop Science, USA, y fue purificado antes de usarlo. El hule natural SGR5L del árbol *Hevea brasiliensis* (HB) proveniente de las plantaciones de Campollo en Guatemala, se compró a Suministro de especialidades S.A de C.V. El polibutadieno (98 % *cis*-PB) y los copolímeros estireno-butadieno en bloque SBS (30 % PS) y al azar SBR (23 % PS) y el monómero biciclo [2.2.1] hept-2-eno (99 % 2-norborneno, NB), se obtuvieron de Sigma-Aldrich.

2.2 CARACTERIZACIÓN

A continuación, se enlistan las técnicas y equipos utilizados en la caracterización de las materias primas y los productos de las reacciones de metátesis cruzada.

2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El porcentaje (%) de la pérdida de masa en función de la temperatura (TGA) se obtuvo en un equipo TA Instrument (TGA Q5000 IR) en el intervalo de 25 a 500 °C, con rampa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno. El peso de la muestra fue alrededor de 5 mg.

A través de esta técnica se determinó la composición y estabilidad térmica, tanto de los hules naturales, como de los productos obtenidos. Para esto, se graficaron las

curvas termogravimétrica (TGA) y su primera derivada (DTG). El pico de la primera derivada (punto de inflexión) indica el punto de mayor tasa de cambio en la curva de pérdida de peso; éste se empleó para determinar la temperatura de descomposición T_d de los polímeros.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para obtener los termogramas DSC se empleó el equipo TA Instrument (DSC Q2000). La charola de aluminio sellada que contiene la muestra se introdujo en el aparato junto con una charola vacía que se usó como referencia. El peso de la muestra fue de aproximadamente 5 mg y se calentó desde -88 a 100 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

La calorimetría diferencial de barrido se empleó para caracterizar los procesos como la temperatura de transición vítrea (T_g) y la fusión (T_f) de los polímeros.

2.2.3 Dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS)

Los análisis de dispersión de rayos X en ángulo amplio se llevaron a cabo en aire a temperatura ambiente, usando un difractómetro Bruker D-8 Advance con la geometría Bragg-Brentano θ - θ , radiación $\text{CuK}\alpha$, filtro Ni 0,5 % $\text{Cu-K}\beta$ en el haz secundario, y un detector unidimensional de tira de silicón sensible a la posición (Bruker, Lynxeye). Se midieron las intensidades de difracción como una función del ángulo 2θ entre 2° y 30° con un paso 2θ de 0,02037° y 0,4 s por punto.

2.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-500. Se reportan las intensidades de difracción en función del ángulo 2θ entre 2 – 70° a 35 kV, con radiación de lámpara de cobre ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

2.2.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La identificación de los grupos funcionales de las materias primas y productos telequímicos se realizó mediante FT-IR. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron a

temperatura ambiente, con una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$; usando un espectrómetro Thermo Scientific NICOLET 6700 FT-IR, con una celda ATR con punta de diamante.

2.2.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C (NMR)

Los espectros NMR ^1H y ^{13}C se registraron en un espectrómetro Varian Inova Unit 300 (300 y 75 MHz, respectivamente), y también en un equipo Bruker Avance III HD 400 Sonda BBI 400 MHz SB 5 mm con Z gradientes. Se usó cloroformo (CDCl_3) como disolvente. Los desplazamientos químicos se reportaron en ppm usando tetrametilsilano como estándar interno (TMS, $\delta = 0,00\text{ ppm}$). Mediante esta técnica se determinaron las estructuras de las materias primas y los productos de la depolimerización vía metátesis.

2.2.7 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Los análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) se llevaron a cabo a $35\text{ }^\circ\text{C}$ en THF ($0,3\text{ ml/min}$); se usó un equipo Waters ALLIANCE 2695 Separation Module equipado con dos columnas: Waters Styragel HR 4E ($M_w 5 \times 10^2$ a 1×10^5) y Styragel HR 5E ($M_w 2 \times 10^3$ a 4×10^6); y un detector de índice de refracción (RI).

Para calibrar el GPC se usaron estándares monodispersos de poliestireno lineal (PS) con pesos moleculares desde $3,70 \times 10^2$ a $4,290 \times 10^6\text{ g/mol}$.

2.2.8 Espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF)

El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el índice de polidispersidad (M_w/M_n) se determinaron mediante GPC, y por espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF), y se calcularon mediante las ecuaciones 1 y 2 que se muestran a continuación [232]:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (\text{Ec. 2})$$

El espectro de masas MALDI-TOF fue registrado en un Bruker Microflex, equipado con un láser de nitrógeno ($\lambda = 337 \text{ nm}$). El espectro se obtuvo en modo lineal con un voltaje de aceleración de 19 kV. Típicamente, se sumaron 100 adquisiciones individuales para dar un espectro de masa compuesto. La placa se preparó a partir de una solución de la muestra en THF usando ditranol ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3$) como matriz y nitrato de plata (AgNO_3) como cationizante.

2.2.9 Cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS)

Los análisis de cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) se llevaron a cabo usando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 N con una columna capilar HP5 (30 m x 0,25 mm; 0,25 μm espesor de película). Se acopló con un detector de masas JEOL JMS-GC mate II.

La temperatura se programó a 40 °C la cual se mantuvo así durante un minuto y después se incrementó a 310 °C a una velocidad de 8 °C/min, durante 6 min. La temperatura del inyector se fijó a 310 °C. Se usó helio como gas acarreador con un flujo constante de 1 ml/min. Los cromatogramas se obtuvieron a en modo impacto electrónico (EI) a 70 eV.

La identificación de los componentes se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención y espectros de masas de la muestra con respecto a estándares auténticos. La concentración de los compuestos se estimó midiendo las áreas de los picos en los cromatogramas de iones, después de calcular un factor de corrección entre el área del pico en el cromatograma de iones específico y el área del pico en el cromatograma de corriente total de iones (TIC).

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los procedimientos para purificar los hules naturales, así como la metodología de las transformaciones mediante metátesis cruzada,

usando catalizadores carbenos de rutenio, y diversas olefinas como agentes de transferencia de cadena (ATCs).

2.3.1 Purificación del chicle natural (*Manilkara zapota*)

La marqueta de chicle comercial, es decir el chicle crudo se purificó de acuerdo a la metodología previamente descrita por Schlesinger y Leeper [139]; con el objetivo de llevar a cabo la caracterización de cada una de las fracciones del chicle.

Los constituyentes inorgánicos y los carbohidratos se separaron de los polímeros y resinas del chicle mediante la disolución del chicle en tolueno, en el intervalo de temperatura 25 – 35 °C durante 24 h, a agitación constante. Luego la mezcla se centrifugó para separar la solución de tolueno, es decir, la fracción orgánica (FO) de color amarillo-café de la fracción insoluble de color café, es decir, la fracción inorgánica o residuo. Después de esto, se precipitó la solución de tolueno (FO) en acetato de etilo (AcOEt) y la mezcla se refrigeró durante la noche para precipitar la fracción de hule del chicle (HC). Este HC se filtró en un embudo Büchner, y posteriormente se extrajo con acetona en un aparato Soxhlet durante 24 h, para remover ceras e impurezas resinosas. A continuación, el *trans*-1,4-poliisopreno (TPI) extraído se secó a temperatura ambiente en un horno de vacío hasta que el peso se mantuvo constante. El TPI se usó para análisis posteriores. El filtrado obtenido al separar el HC se disolvió en acetona con el fin de precipitar el *cis*-1,4-poliisopreno (CPI). Este polímero se recuperó decantando el líquido sobrenadante y luego se extrajo en un Soxhlet con acetona durante 24 h. Seguidamente, este polímero se disolvió en tolueno, se filtró en papel filtro y se reprecipitó en acetona. Finalmente, se secó a vacío a temperatura ambiente. El CPI se usó para análisis posteriores. Por otro lado, la fracción orgánica del chicle (FO) o chicle refinado se precipitó en metanol para aislar los poliisoprenos de la resina. Esta fracción se designó como chicle precipitado, y se usó para determinar la relación *cis/trans* de poliisopreno en el chicle mediante ¹H NMR.

La resina se obtuvo de coleccionar el filtrado de la solución de AcOEt y acetona y concentrarla en el rotavapor. Luego, ésta se secó en el horno de vacío a

temperatura ambiente. La resina tenía color amarillo y se cristalizó durante el secado.

2.3.2 Aislamiento de los triterpenos pentacíclicos de la resina del chicle mediante columna cromatográfica

Se tomó una muestra de 1,2758 g de la resina del chicle obtenida del fraccionamiento anterior, la cual se soportó en una columna de SiO₂ (230 – 400 µm) con medidas de 1,5 x 15 cm, para separarla por cromatografía de columna.

La columna se eluyó con una mezcla de hexano-acetato de etilo, al 5 % de AcOEt. Se obtuvieron 20 fracciones, las cuales se juntaron en 5 fracciones y se etiquetaron como F1, F2, F3, F4 y F5. En la fracción F3 se obtuvo la mayor cantidad de producto, el cual se secó en alto vacío durante 3 h. Esta fracción se analizó por NMR y se comparó con la resina cruda, comprobándose que el componente mayoritario fue F3.

En el espectro de NMR ¹H de F3 se observaron cuatro señales diferentes para los metilos unidos a un carbonilo (acetato); mientras que en el espectro de NMR ¹³C aparecieron 120 picos, lo cual permitió deducir que se trata de una mezcla de cuatro triterpenos. Se procedió a realizar una cromatografía de capa fina (CCD), en la cual apareció solo un punto, es decir, un mismo R_f para toda la mezcla. Ya que la solubilidad es la misma, se pudo inferir que se trata de isómeros estructurales, los cuales se identificaron mediante NMR y GC-MS, comparando los datos adquiridos con resultados previamente reportados y estándares auténticos de triterpenos pentacíclicos.

2.3.3 Purificación del guayule (*Parthenium argentatum Gray*)

El látex de guayule fue purificado con el objetivo de separar el *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-PI) de la resina, y usarlo en las reacciones de depolimerización por metátesis.

Para esto, se depositó el látex de guayule en cajas Petri que se dejaron secando en el horno de vacío hasta que se evaporó el agua. Estas películas se cortaron

finamente y el hule seco de guayule se colocó en un Erlenmeyer de 500 ml, al que se adicionaron 200 ml del disolvente eco-amigable acetato de etilo (AcOEt). El Erlenmeyer se cubrió con papel aluminio y se dejó agitando a 30 °C, durante 24 h [233]. La solución se filtró en un embudo Büchner para separar el polímero. El *cis*-PI se cortó en finos trozos y se dejó secando en el horno a vacío a 30 °C, hasta que el peso fuera constante. Éste hule obtenido se nombró guayule purificado (HGP).

2.3.4 Procedimiento de metátesis cruzada de los hules con olefinas como ATCs

Para efectuar las reacciones de metátesis cruzada se pesó el hule, y se colocó en un matraz bola, se le hizo vacío y se adicionó nitrógeno (N₂). Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de disolvente (2, 3, 10, 20, 50, y 80 % m/v), y prácticamente en masa, es decir, el único disolvente presente fue el usado para disolver el catalizador. Posteriormente, se adicionó el ATC a diferentes relaciones molares (hule/ATC = 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 y 200:1), y la solución de catalizador ([C=C]/catalizador = (100/1, 200/1, 250/1, 500/1, 1000/1, y 1500/1).

Las reacciones se llevaron a cabo calentando el matraz de reacción dentro de un baño de silicón, a temperatura constante (45, 50, 60, y 80 °C), con agitación magnética y presión atmosférica. Para las reacciones que se llevaron a cabo a 45 y 50 °C se usó el 1,2-dicloroetano como disolvente, y para las que se realizaron a 80 °C se empleó clorobenceno o tolueno anhidro.

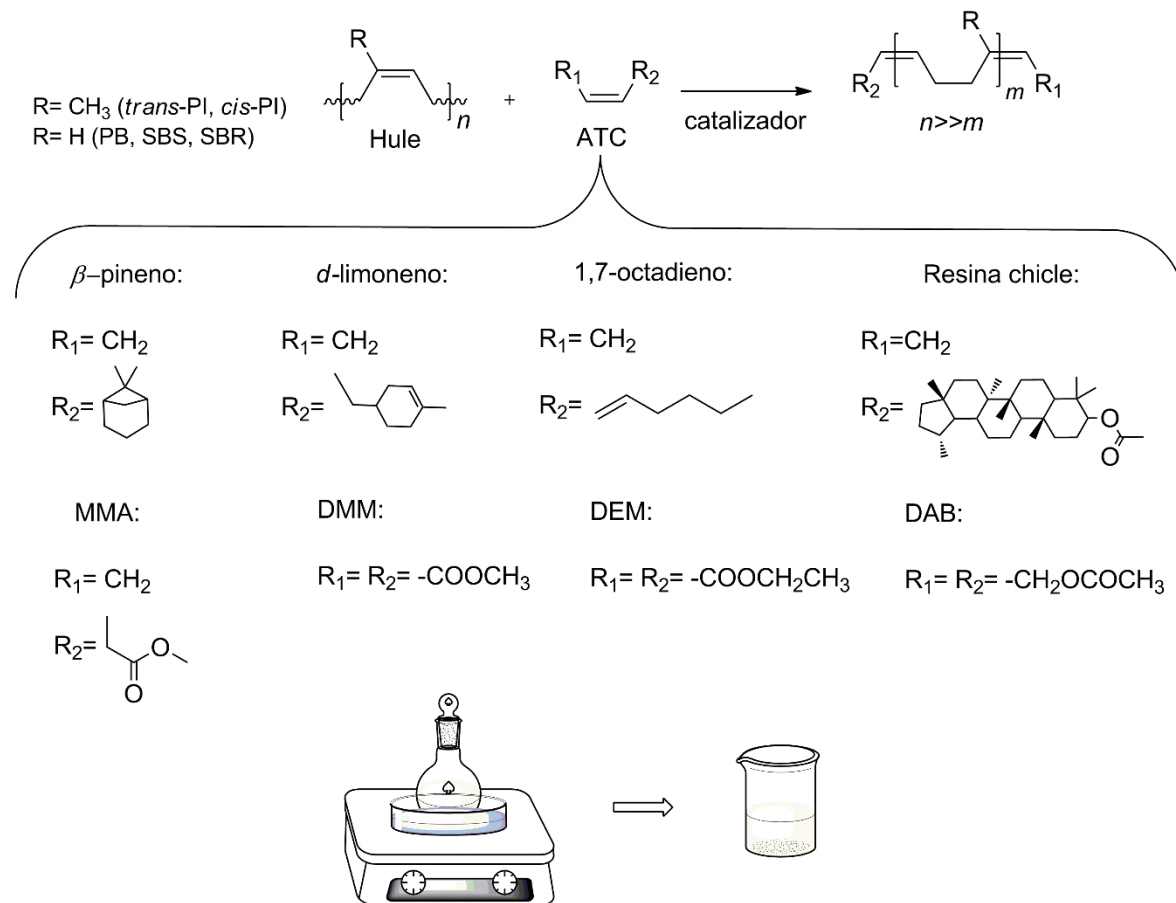
Trascurrido el tiempo de reacción, se adicionó etil vinil éter y se precipitaron los productos en una solución ácida (HCl) de metanol, con estabilizador (N-fenil-naftilamina). Se aislaron los productos, se secaron a vacío y se determinó el rendimiento por gravimetría. Los oligómeros obtenidos se caracterizaron por: FT-IR, ¹H (¹³C) NMR, GPC, GC-MS (EI) y MALDI-TOF.

Para las reacciones de *self*-metátesis del chicle (0,5 g; 1,2 mmol) y las reacciones de metátesis cruzada se emplearon los hules: chicle natural (*Manilkara zapota*), guayule (*Parthenium argentatum*), hule natural (*Hevea brasiliensis*) (0,5 g; 7,4

mmol), polibutadieno (98 % *cis*-PB) (0,5 g; 9,2 mmol), copolímero estireno-butadieno en bloque (30 % PS) (0,5 g; 6,4 mmol) y copolímero al azar estireno-butadieno (23 % PS) (0,5 g; 7,1 mmol).

Las olefinas que se utilizaron como agentes de transferencia de cadena fueron: maleato de dimetilo (DMM), maleato de dietilo (DEM), metacrilato de metilo (MMA), *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB), 1,7-octadieno, lupeol, la resina del chicle, β -pineno y el aceite esencial de naranja.

El Esquema 6 muestra la metátesis cruzada de los hules naturales (HC, HGP y HB) y los hules sintéticos (PB, SBS y SBR) con las olefinas anteriormente mencionadas (ATCs), catalizada por los Ru-alquilidenos (HG2, G2, y G1) y el Ru-vinilideno (VF).



Esquema 6. Depolimerización de hules naturales y sintéticos mediante metátesis cruzada.

En la Figura 8, se muestran los catalizadores empleados en las reacciones de metátesis, los complejos carbenos alquilidenos de rutenio: catalizadores de

segunda generación Hoveyda-Grubbs (HG2) y Grubbs (G2), y el catalizador Grubbs de primera generación (G1). También, se presenta el catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2]$ (VF) sintetizado en nuestro laboratorio.

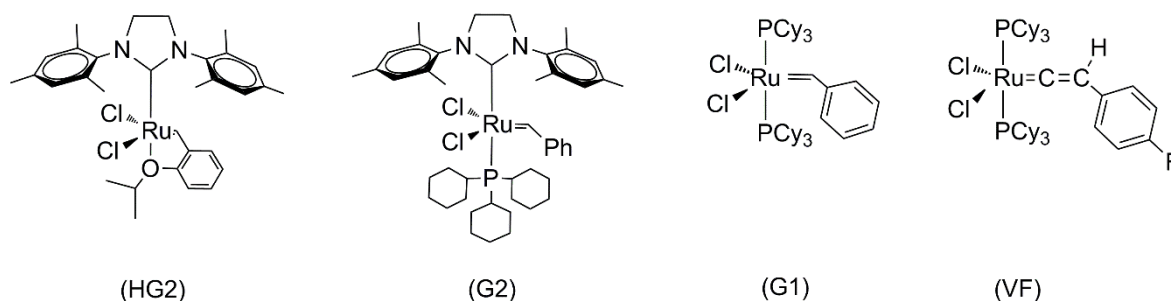


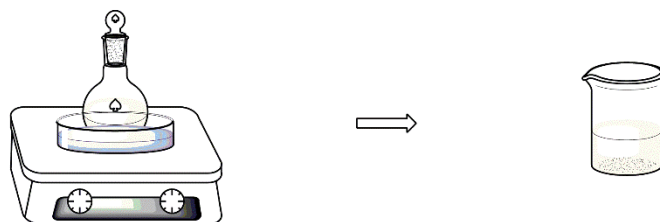
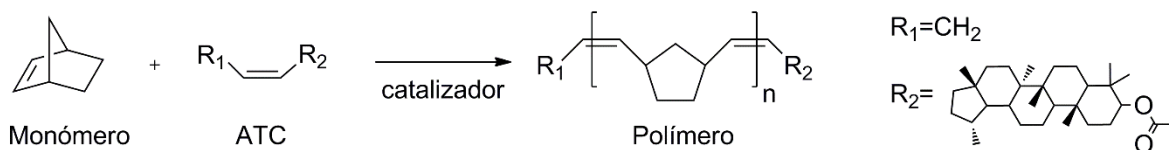
Figura 8. Catalizadores de metátesis a base de rutenio.

2.3.5 ROCMP del 2-norborneno (NB) con la resina de chicle

En un matraz de vidrio de 25 ml, se colocaron el NB (0,5 g; 5,3 mmol), 5,3 ml de tolueno anhidro y una barra magnética. La resina de chicle (0,39 g; 0,35 mmol) se disolvió en tolueno y se adicionó mediante jeringa a la solución de NB en agitación. Luego, el catalizador HG2 (0,0034 g; 0,005 mmol) se adicionó al matraz de reacción, y éste se sumergió en un baño de silicón a 80 °C. La ROCMP se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno durante 24 h. Para finalizar la reacción se adicionó etil vinil éter. Los productos se estabilizaron agregando N-fenil-naftilamina a una solución ácida (HCl) de metanol.

El precipitado blanco se colectó mediante filtración y se secó a vacío a temperatura ambiente; luego se caracterizó por FT-IR, NMR ¹H (¹³C), GPC, TGA, DSC y DRX. El polímero bio-híbrido obtenido es soluble en cloroformo, tolueno, tetrahidrofurano entre otros disolventes.

El Esquema 7, muestra la polimerización del 2-norborneno (NB) vía metátesis cruzada por apertura de anillo (ROCMP) en un solo paso de reacción, empleando la resina del chicle (59,8 % acetato de lupeol) como ATC.



Esquema 7. Polimerización del 2-norborneno vía ROMP.

2.3.6 Experimento de *self*-metátesis del metacrilato de metilo

1 ml (9,2 mmol) de metacrilato de metilo (MMA) fue colocado en un matraz con atmósfera inerte (N_2). Posteriormente, se adicionó el catalizador Grubbs de segunda generación (G2) disuelto en tolueno anhidro, en una relación molar olefina/catalizador = 1000/1 (0,5 ml). La reacción se efectuó en masa, a temperatura constante (80 °C) y agitación magnética, durante 24 h. Trascurrido ese tiempo, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó etil vinil éter. Los productos se analizaron por NMR ^1H (^{13}C), y GC-MS (EI).

2.3.7 Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con metacrilato de metilo

Para efectuar la reacción de metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con metacrilato de metilo (MMA), se midieron 1,50 ml (12 mmol) de *cis*-3-metil-2-penteno, y se adicionaron a un matraz bola con atmósfera inerte (N_2). Posteriormente, se agregó el MMA en relación molar 1/1 (1,3 ml), y el catalizador Grubbs de segunda generación (G2) en relación molar $[\text{C}=\text{C}]/\text{catalizador} = 1000/1$ (1,2 ml). La reacción se llevó a cabo en masa y se mantuvo a temperatura constante (45 °C), con agitación magnética y presión atmosférica durante 24 h. Trascurrido el tiempo de reacción, se adicionó etil vinil éter. Los productos se caracterizaron por FT-IR, NMR ^1H (^{13}C), y GC-MS (EI).

Este experimento y el de *self*-metátesis de MMA se llevaron a cabo como controles para las reacciones de metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos con MMA.

2.3.8 Procedimiento de la metátesis intramolecular de los hules de chicle y guayule

Las reacciones de degradación vía metátesis intramolecular del hule de chicle (HC) y guayule (HGP) se llevaron a cabo a 45 °C, en condiciones diluidas (2 – 3 % m/v de hule), durante 24 h. Se pesaron 0,20 g (2,9 mmol) de hule desgaseificado y se colocaron en un matraz bola con N₂. Posteriormente, se adicionó tolueno anhidro en el caso de HC, y 1,2-dicloroetano para el HGP; y se dejó agitando a temperatura ambiente hasta que el hule se disolvió completamente. Luego, se adicionó la solución con el catalizador HG2 (hule/HG2 = 500/1), y se sumergió en el baño de calentamiento. Trascurridas las 24 h de reacción, se adicionó etil vinil éter y se precipitaron los productos en una solución ácida (HCl) de metanol con estabilizador (N-fenil-naftilamina).

Los productos aislados se secaron a vacío y se caracterizaron por: FT-IR, NMR ¹H (¹³C), GPC, y GC-MS (EI). Para ambos casos, el rendimiento fue >98 %.

Mediante este estudio se pudo diferenciar la disminución del peso molecular causada por la ciclización del hule como reacción secundaria, de la debida a la metátesis cruzada en presencia de las diferentes olefinas que actúan como ATCs. Así, mediante GPC empleando THF como disolvente, se determinaron los valores $M_n = 15\ 823$ g/mol con polidispersidad igual a 1,4; y $M_n = 43\ 187$ g/mol ($M_w/M_n = 2,2$), para los productos mayoritarios obtenidos a partir de HC y HGP, respectivamente. También, por medio de GC-MS se observó la formación de ciclos con unidades de isopreno $m = 2 - 6$, siendo el trímero ($m = 3$), *trans-trans-trans*-1,5,9-trimetil-1,5,9-ciclododecatrieno, el más estable termodinámicamente.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la goma base obtenida del látex de chicozapote (*Manilkara zapota*), el hule de guayule (*Parthenium argentatum*), el hule natural (*Hevea brasiliensis*), el polibutadieno (PB), el copolímero estireno-butadieno en bloque (SBS, 30 % PS), el copolímero al azar estireno-butadieno (SBR, 23 % PS), y el 2-norborneno (NB).

También, se analizaron las olefinas: aceite esencial de naranja, β -pineno, lupeol, 1,7-octadieno, metacrilato de metilo (MMA), maleato de dimetilo (DMM), maleato de dietilo (DEM), y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB).

Además, la caracterización del catalizador Ru-vinilideno (VF) $\text{RuCl}_2(\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2$, ha sido reportada.

Algunas de las técnicas empleadas fueron: dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS, por sus siglas en inglés), análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR, por sus siglas en inglés), resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés), cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF, por sus siglas en inglés), cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés), y cromatografía de columna de gel de sílice.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA GOMA DE CHICLE (*Manilkara zapota*)

El chicle crudo o goma base de chicle, obtenido del látex de chicozapote (*Manilkara zapota*) proveniente de la selva tropical del Gran Petén en la península de Yucatán, se separó en tres fracciones: el residuo, los isómeros de poliisopreno (TPI y CPI), y la resina. Este fraccionamiento confirma que estos componentes no están químicamente mezclados en el chicle sino que se trata de una mezcla física, como lo mencionó Stillwell previamente [151]. El procedimiento de purificación se detalla en la Sección Experimental 2.3.1.

3.1.1 Dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS)

Los patrones de difracción WAXS y los porcentajes de cristalinidad del chicle y sus fracciones se muestran en la Figura 9. La distancia interplanar d se determinó usando la Ley de Bragg, la cristalinidad (%) fue calculada usando la siguiente ecuación, donde I_c e I_a son las integrales de las intensidades de la fase cristalina y amorfa, respectivamente [234]:

$$X_c = I_c / (I_a + I_c) \quad (\text{Ec. 3})$$

En la Figura 9 se puede observar que la fracción CPI presenta un patrón de difracción amorfo con una baja cristalinidad (3,15 %), mientras que TPI es parcialmente cristalino, y se identificaron dos fases polimórficas α y β [151]. La fase α tiene una celda unitaria monoclinica con dos cadenas, cada una contiene dos unidades repetitivas de poliisopreno ($d = 7,82; 5,52; 5,09; 4,48; 4,28; 3,99; 3,60; 3,31; 2,95; 2,72 \text{ \AA}$). La fase β tiene una celda unitaria ortorrómbica con cuatro cadenas, cada una contiene una unidad repetitiva ($d = 4,80; 3,86; 2,95 \text{ \AA}$) [151, 235–237].

Por otro lado, la resina presenta un patrón cristalino con una cristalinidad de 43,94%. Respecto al residuo, los picos de difracción corresponden a las mismas posiciones 2θ del oxalato de calcio puro, confirmando la presencia de oxalato de calcio monohidratado como constituyente de la fracción inorgánica, como había sido reportado por Stillwell [151].

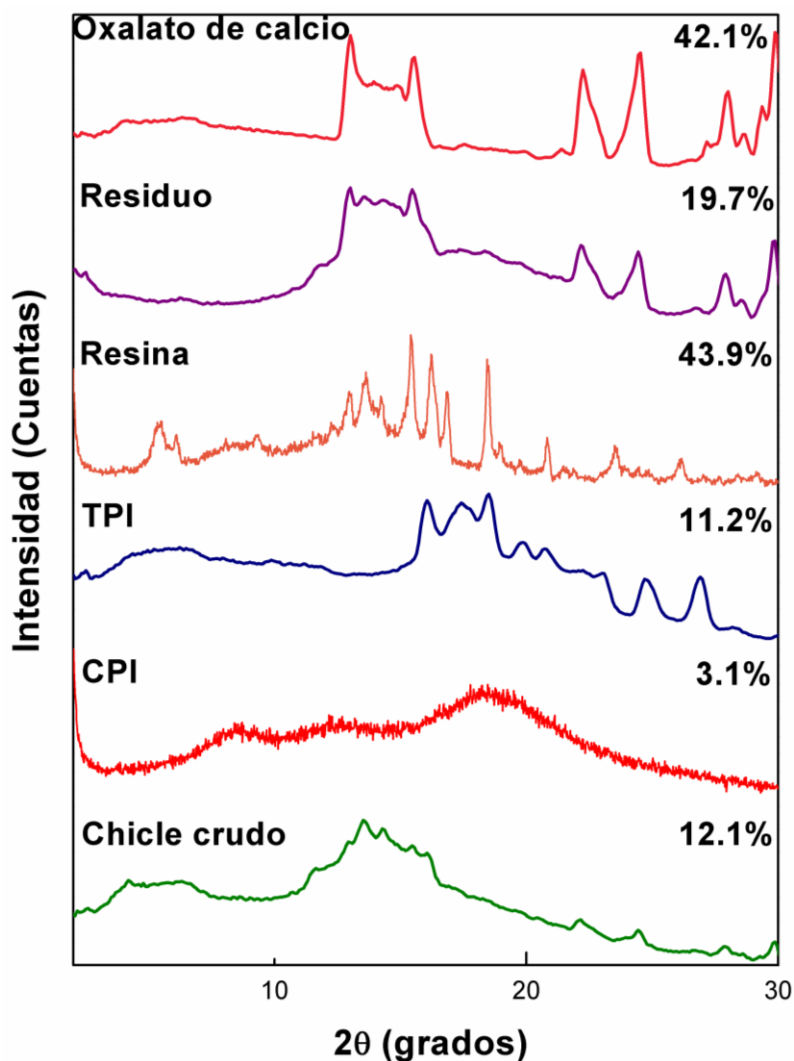


Figura 9. Diffractogramas WAXS del chicle y sus fracciones.

3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

La goma base del chicle se sometió a un análisis termogravimétrico. En la Figura 10 se muestra el termograma TGA/DTG, en el cual se observan tres etapas de la pérdida de peso. La primera ocurre en el intervalo de 50 a 350 °C con un 72,2 % de pérdida de peso y está relacionada a la resina. La segunda etapa se aprecia entre 350 y 438 °C con una pérdida de peso de 16,5 %, atribuida a la degradación de los *cis*-1,4 y *trans*-1,4 poliisoprenos. El 11,3 % de la masa residual al final del proceso de degradación térmica (500 °C) se refiere al oxalato de calcio monohidratado, la fracción inorgánica. Este resultado concuerda a lo encontrado en el fraccionamiento del chicle.

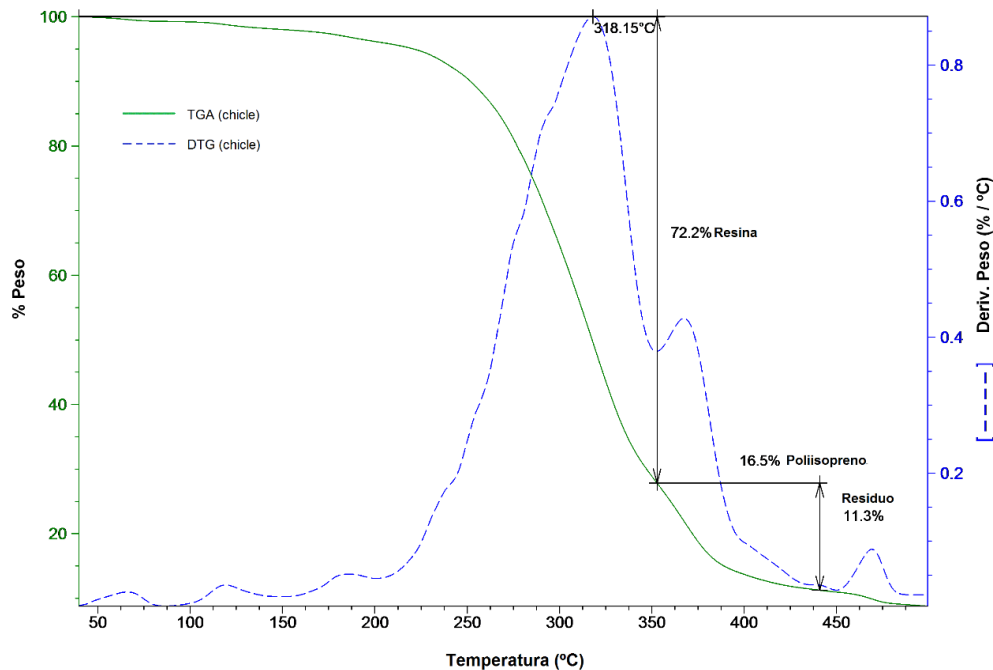


Figura 10. Termograma TGA/DTG del chicle crudo.

3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los poliisoprenos aislados de la goma del chicle se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido. Los dos polímeros presentan diferente apariencia física a temperatura ambiente. El isómero *trans* (TPI) es cristalino y duro, mientras que *cis* (CPI) es amorfo y elástico.

Las Figuras 11a y 11b muestran los termogramas DSC de las fracciones TPI y CPI, respectivamente. La T_g de un polímero semi-cristalino como el TPI es más amplia y presenta una magnitud ΔC_p marcadamente reducida, comparada con la transición vítrea observada en la muestra amorfa CPI ($T_g = -61,92 \text{ }^\circ\text{C}$) [238]. La Figura 11a indica la presencia de ambas fases α y β de TPI, con predominio de la fase α ; representadas por dos picos definidos (95,68 J/g) a $T_f = 64,92 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_f = 60,67 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente [139, 235, 239]. En CPI (Figura 11b) existe una diferencia significativa en el valor de la entalpía 10,57 J/g a la $T_f = 58,29 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta discrepancia puede ser atribuida a la presencia de TPI como impureza, ya que no se pudo obtener CPI puro, a pesar de que se realizó la extracción en Soxhlet. Esta observación se corroboró con el análisis de $^1\text{H NMR}$ de CPI ($\delta = 1,60 \text{ ppm}$), el espectro se presenta en la Figura 14c.

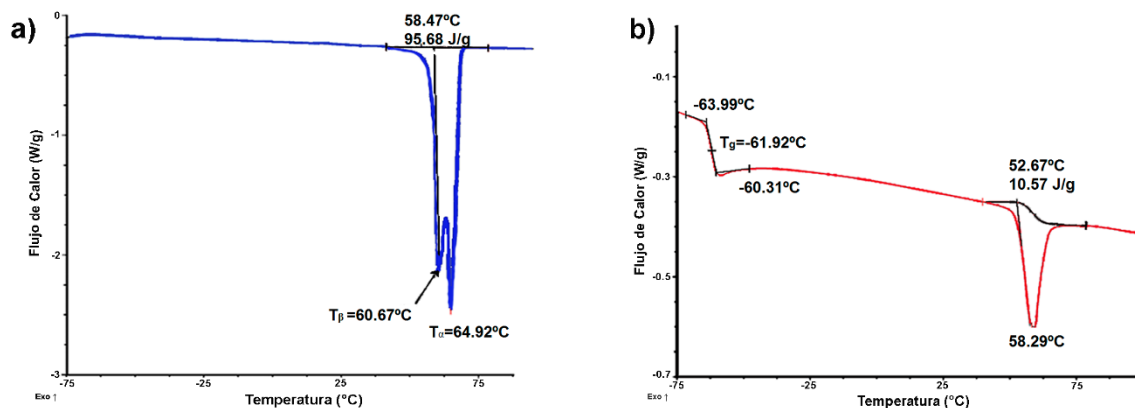


Figura 11. Termogramas DSC para las fracciones de hule de chicle a) TPI y b) CPI.

3.1.4 Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

El chicle crudo, las fracciones de hule TPI y CPI, y la resina se analizaron por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). La Tabla 2 resume las principales bandas de los poliisoprenos, con sus respectivas frecuencias de vibración. La Figura 12 ilustra los espectros FT-IR del chicle crudo y las fracciones TPI y CPI.

Tabla 2. Principales bandas características para el poliisopreno [139, 148, 240–245].

Asignaciones	Frecuencia (cm ⁻¹)			
	CPI	TPI	α-TPI	β-TPI
CH ₃ tensión asimétrica	2967			
CH ₂ tensión asimétrica	2923		2879	2914
CH ₃ tensión simétrica	2857		2872	2906
C=C (-CCH ₃ =CH-)	1664			
CH ₃ asimétrica	1450			
CH ₃ simétrica	1380			
CH ₂ aleteo	1361			
CH ₃ flexión en el plano + CH ₂ torsión (fase α)			1340	1348
=CH (-CCH ₃ =CH)	1315	1325		
CH ₂ torsión	1245			
C-C tensión + CH ₃ flexión en el plano (fase β) CH flexión en el plano			1205	1212
C-CH ₃ (-CCH ₃ =CH)	1130	1152		
CH ₃ balanceo	1040			
C-C tensión + CH ₃ balanceo			1030	997
C-CH ₂ tensión	1013			
C-CH ₃ tensión	980			
CH flexión fuera del plano (-CCH ₃ =CH ₂)	890			
CH ₃ aleteo fuera del plano	878			
CH aleteo fuera del plano (-CCH ₃ =CH)	845			
CH ₂ balanceo			750	750
CCH ₃ =CH	742			

Las muestras presentaron bandas características de las unidades 1,4- (*cis* o *trans*) alrededor de 2960 (tensión asimétrica CH₃); 2912 (tensión asimétrica CH₂); 2851 (tensión simétrica CH₂); 1664 (tensión C=C); 1446 (deformación CH₂); 980 (tensión C-CH₃); y 836 (CH cabeceo fuera del plano (-CCH₃=CH)) cm⁻¹. Algunas otras bandas específicas para las unidades 1,4-*cis* aparecieron a 1315, 1130, 742, y 572 cm⁻¹. Para las unidades 1,4-*trans* aparecen picos a 1325, 1152, 801, y 600 cm⁻¹. La espectrometría IR además permitió la identificación de las señales relacionadas a las formas α (2879, 2872, 1340, 1205, 1030, y 750 cm⁻¹) y β (2914, 2906, 1348, 1212, 997, y 750 cm⁻¹) de TPI [139, 148, 240–245].

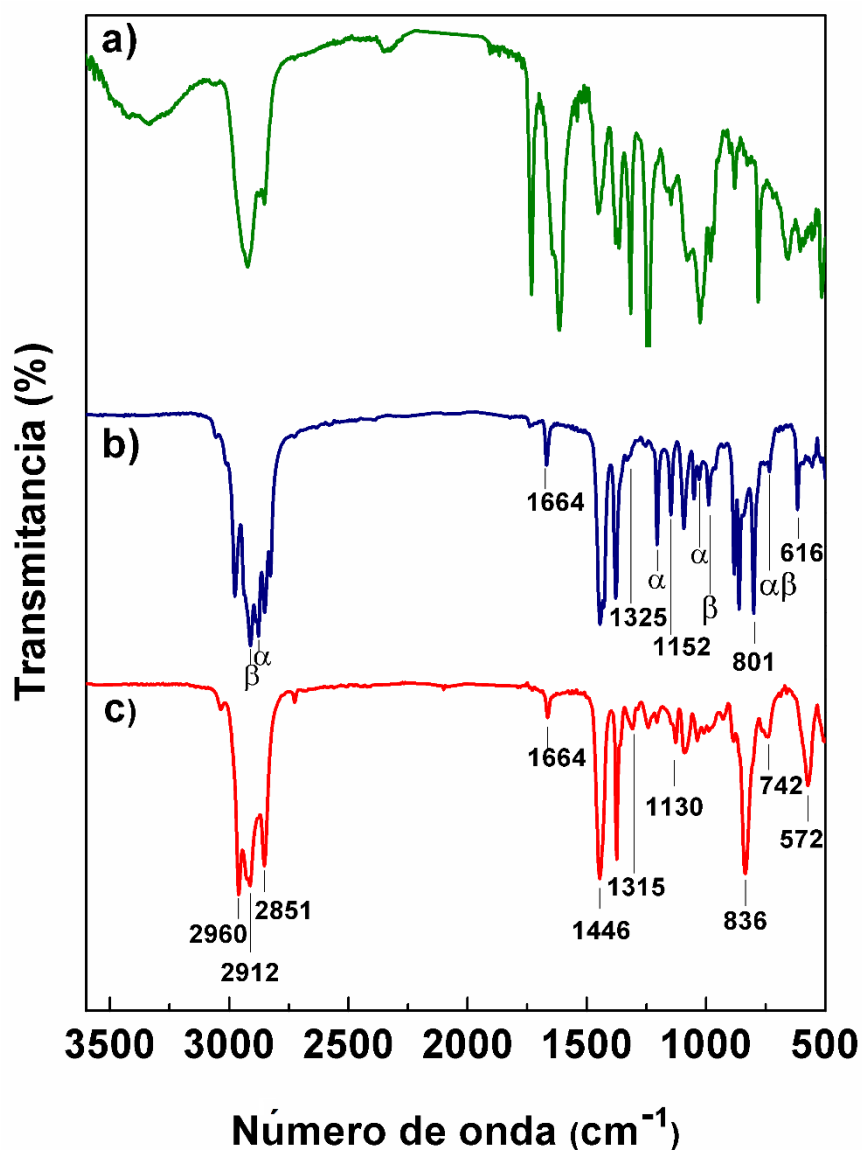


Figura 12. Espectros FT-IR de a) chicle crudo y fracciones b) TPI y c) CPI.

La resina también se analizó por esta técnica, el espectro se muestra en la Figura 13; donde aparecieron bandas a 3063 ($-\text{C}=\text{CH}_2$); 2927 (tensión asimétrica CH_2); 2852 (tensión simétrica CH_2); 1729 (tensión $\text{C}=\text{O}$); 1643 (tensión simétrica $\text{C}=\text{C}$); 1454 (deformación CH_2); 1362 (deformación asimétrica CH_3); 1242 (tensión asimétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1024 (balanceo CH_3); 980 (tensión $\text{C}-\text{CH}_3$); 880 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} .

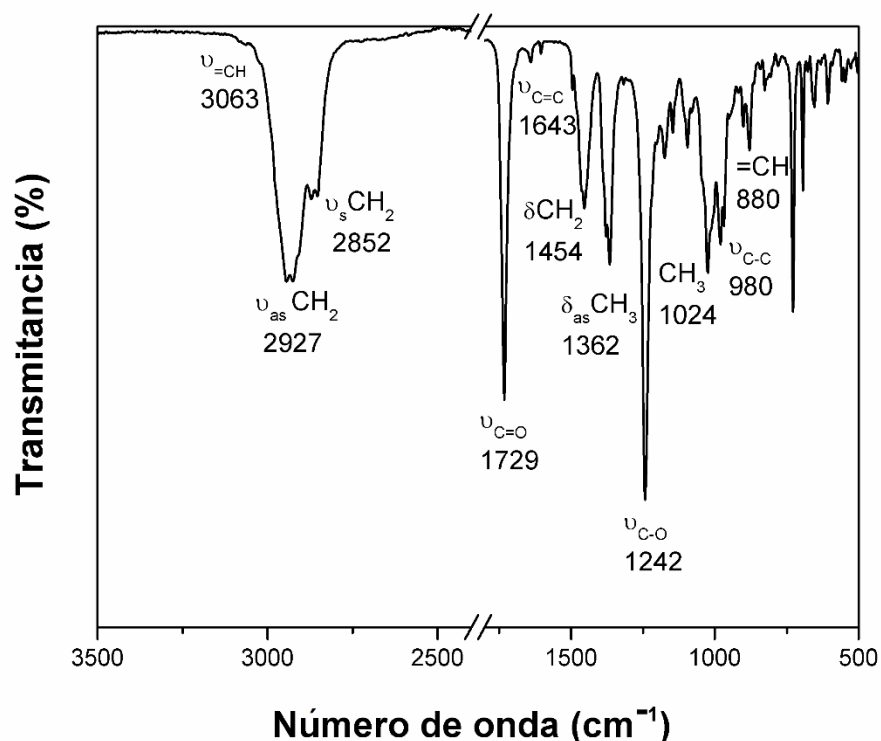


Figura 13. Espectro FT-IR de la resina del chicle.

3.1.5 Análisis de resonancia magnética nuclear (NMR)

La Figura 14 muestra los espectros ^1H NMR a) del chicle crudo, y las fracciones b) TPI y c) CPI con sus correspondientes asignaciones. En la Figura 15 se exhiben las señales de ^{13}C NMR en CDCl_3 para las mismas muestras [146, 241, 245–248].

TPI: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,12 (m, mH, $\text{CH}=\text{C}$); 2,06; 2,00 (m, 4H, CH_2); 1,60 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 134,93 (C-2); 124,23 (C-3); 39,75 (C-1); 26,73 (C-4); 16,03 (C-5).

CPI: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,12 (m, mH, CH=C); 2,04 (m, 4H, CH_2); 1,67 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 135,18 (C-2); 125,0 (C-3); 32,19 (C-1); 26,38 (C-4); 23,42 (C-5).

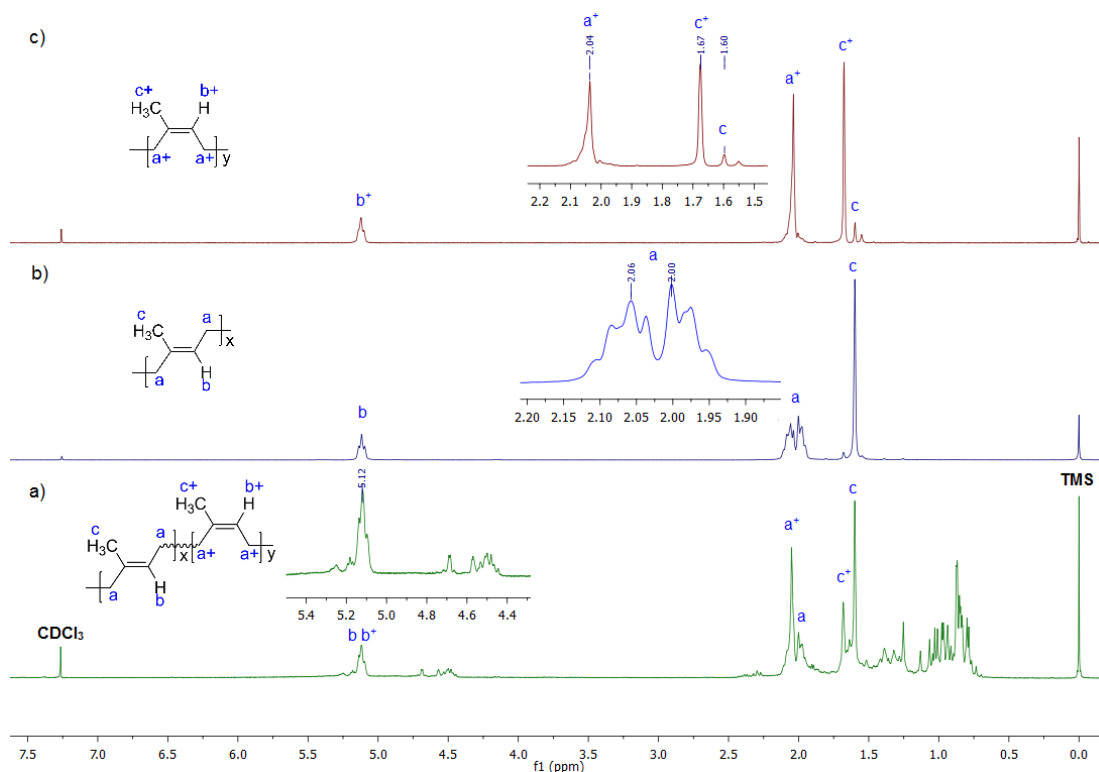


Figura 14. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) chicle crudo, b) TPI y c) CPI.

Se ha encontrado que los análisis de NMR son más certeros que los métodos basados en análisis infrarrojo en la determinación de la relación *cis/trans* en las mezclas de poliisopreno [249]. De acuerdo con esto, se midieron las áreas relativas de las señales de los protones metílicos en el chicle precipitado, es decir, chicle sin resina y sin residuo (δ 1,67 y 1,60 ppm para CPI y TPI, respectivamente) y se estimó que la relación *cis/trans* es de 25:75.

Tanaka y colaboradores, demostraron mediante ^{13}C NMR que el *trans*-PI del chicle está constituido por una unidad terminal dimetilalilo y una larga secuencia de unidades *trans* que terminan con un grupo funcional hidroxilo. Esto indica que es un homólogo de alto peso molecular del Solanesol, el cual es un nonúmero ($n = 9$)

ampliamente distribuido en el reino vegetal [146]. Más aún, en nuestros espectros ^{13}C NMR, la ausencia de desdoblamientos en las señales de C-1 y C-2 indica que el chicle contiene tanto *cis* como *trans*-PI puros. Este resultado está acorde con los hallazgos previos [139, 146–147, 248].

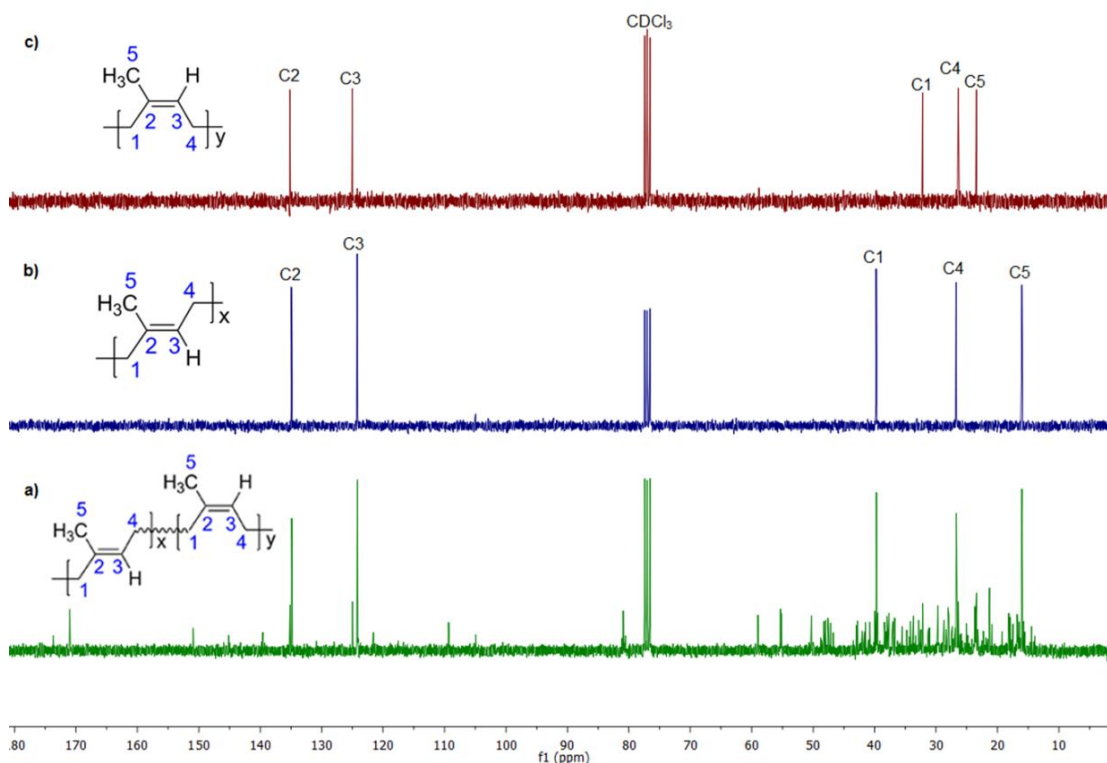


Figura 15. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectros de a) chicle crudo, b) TPI y c) CPI.

La resina aislada de la goma del chicle, cuya fracción mayoritaria F3 se obtuvo por columna cromatográfica, se analizó por ^1H NMR (Figura 16). El procedimiento se detalla en la Sección Experimental 2.3.2.

El acetato de lupeol ($\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$) es el triterpeno pentacíclico presente en mayor proporción, el cual muestra desplazamientos químicos de los protones 29a y 29b correspondientes al doble enlace del acetato de lupeol ($\delta = 4,68$ y $4,57$ ppm). La señal del protón H-3 unido al acetilo aparece a $\delta = 4,48$ ppm debido a la influencia de la electronegatividad del oxígeno y la presencia del grupo acetilo a $2,05$ ppm (H-2'). Los desplazamientos químicos por debajo de 2 ppm están relacionados con los CH_3 , CH_2 y CH alifáticos típicos del esqueleto base de compuestos triterpenoides. Hay siete singuletes de protones metilos con los desplazamientos químicos (δH)

ppm: 1,68 (H-30); 1,04 (H-25); 0,94 (H-28); 0,87 (H-23); 0,85 (H-24); 0,84 (H-26); y 0,80 (H-27).

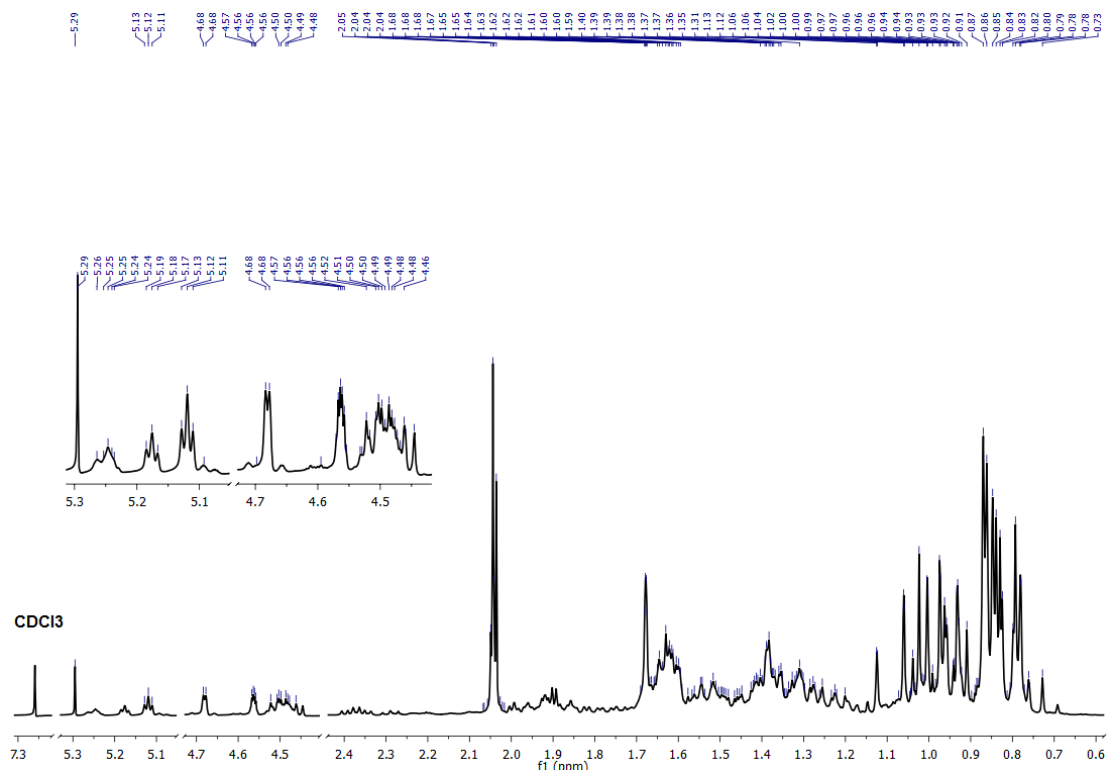


Figura 16. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectro de la resina del chicle.

El espectro ¹³C NMR de la mezcla de triterpenos pentacíclicos de la fracción F3 de la resina se muestra en la Figura 17.

Se observan señales del acetato de lupeol (C₃₂H₅₂O₂) δ (ppm) = 171,1 (C-1'); 151,1 (C-20); 109,5 (C-29); 81,1 (C-3); 55,4 (C-5); 50,5 (C-9); 48,4 (C-18); 47,8 (C-19); 43,1 (C-17); 42,9 (C-14); 41,7 (C-8); 40,9 (C-22); 38,4 (C-1); 38,0 (C-4); 37,8 (C-10); 36,5 (C-13); 35,7 (C-16); 34,9 (C-7); 29,9 (C-21); 28,1 (C-2'); 27,6 (C-23); 25,2 (C-15); 23,7 (C-12); 21,5 (C-2); 21,1 (C-11); 19,4 (C-30); 18,2 (C-6); 17,9 (C-28); 16,9 (C-24); 16,3 (C-25); 15,9 (C-26); 14,6 (C-27).

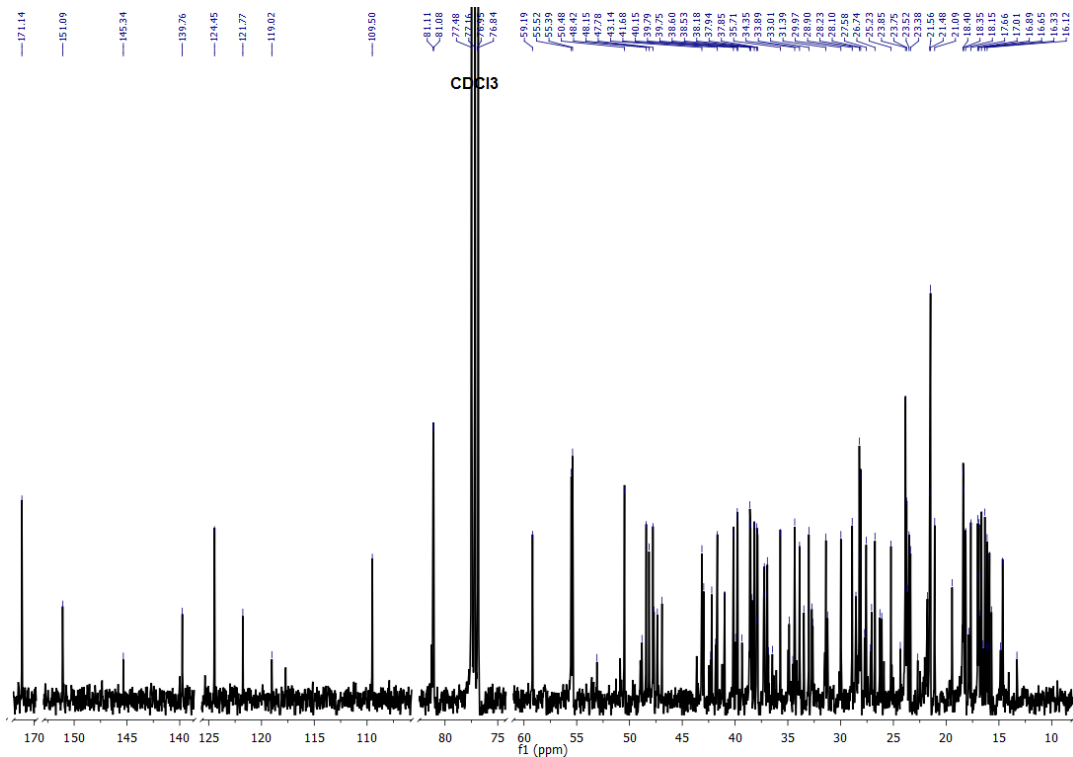


Figura 17. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro de la resina del chicle.

3.1.6 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La Figura 18 presenta los cromatogramas GPC para el chicle refinado, CPI y TPI, es decir, las fracciones orgánicas aisladas de la goma de chicle. Se determinó que el peso molecular de la fracción CPI es $M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol, con polidispersidad $M_w/M_n = 2,9$; y exhibe una distribución bimodal. También se puede notar que la fracción TPI muestra una distribución monomodal con $M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol y $M_w/M_n = 1,6$; similar en peso al pico de bajo peso molecular de CPI. La distribución del peso molecular del chicle refinado es atribuida a la presencia de CPI, TPI y la resina de bajo peso molecular. Tanaka y colaboradores, reportaron los valores de $M_n = 1,4 \times 10^5$ g/mol y $M_w/M_n = 1,3$ para CPI; y $M_n = 7,9 \times 10^3$ g/mol y $M_w/M_n = 1,2$ para TPI, usando un fotómetro de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) equipado con un detector de índice de refracción (RI) [146]. Mientras que Hager y colaboradores, usando un detector RI obtuvieron los valores $M_n = 1,5 \times 10^5$ g/mol y $M_n \approx 10^4$ para CPI y TPI, respectivamente [147]. Estos resultados para CPI y TPI pueden atribuirse al hecho de que se usó un detector RI, y por lo tanto los valores obtenidos fueron relativos a estándares de poliestireno (PS).

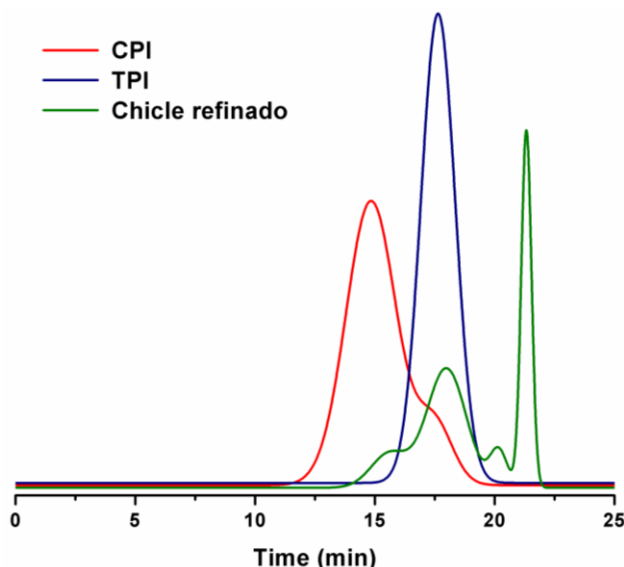


Figura 18. Cromatogramas GPC para el chicle refinado y las fracciones CPI y TPI.

3.1.7 Espectrometría de Masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS)

Una de las ventajas más importantes de usar la espectrometría MALDI-TOF (MS) en el análisis de polímeros es que permite determinar los pesos moleculares absolutos de los oligómeros, lo opuesto a los pesos relativos obtenidos por técnicas cromatográficas [250]. Por lo tanto, el chicle crudo se analizó mediante MALDI-TOF, el espectro se muestra en la Figura 19. Los picos de la muestra identifican la masa de las moléculas de poliisopreno ionizadas con plata (Ag^+). La diferencia entre los picos es igual a la masa de la unidad repetitiva del isopreno ($M = 68$). Las masas moleculares fueron calculadas mediante las ecuaciones que han sido reportadas previamente, arrojando los siguientes valores $M_n = 7\,988$ g/mol, $M_w = 8\,373$ g/mol, y $M_w/M_n = 1,05$ [251]. Estos valores bajos de la distribución de peso molecular eran de esperarse, ya que el principal componente en la mezcla polimérica del chicle es el TPI con un 75 %. Con respecto a esto, para un *trans*-1,4-PI sintético ha sido reportado que el verdadero peso molecular M_n es la mitad del valor determinado por GPC con respecto a estándares de PS [252]. Por lo tanto, aplicando esta corrección a los valores de M_n obtenidos por GPC para la fracción TPI, estarían en concordancia con el peso M_n reportado por Tanaka y colaboradores, y estos resultados de MALDI-TOF.

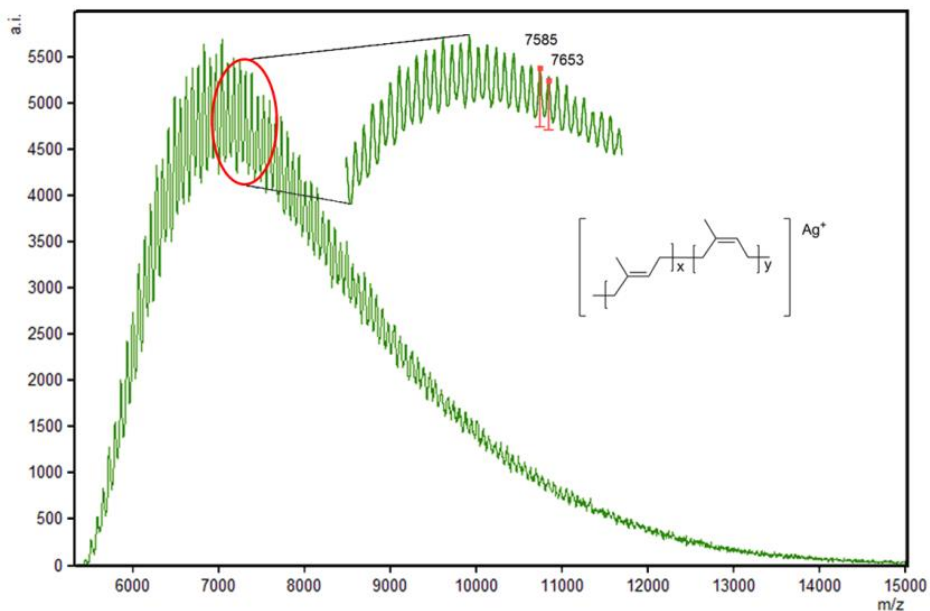


Figura 19. Espectro MALDI-TOF del chicle crudo.

3.1.8 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS)

La fracción resinosa del chicle se purificó en columna cromatográfica de sílice y también se analizó por GC-MS (EI). El procedimiento se detalla en la sección experimental. El cromatograma GC se muestra en la Figura 20, e indica que los cuatro triterpenos pentacíclicos eluyeron en el rango $t_R = 33 - 41$ min.

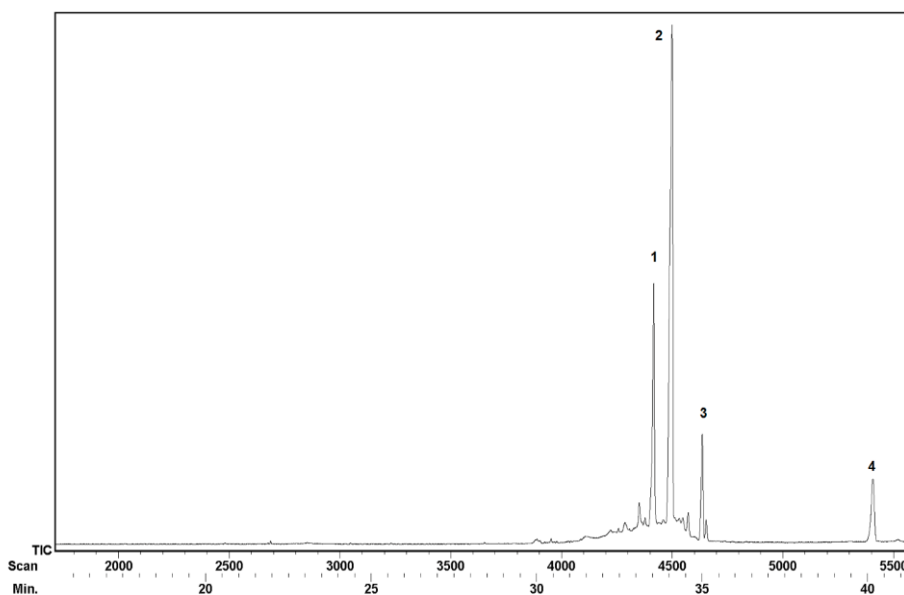


Figura 20. Cromatograma de gases de la resina del chicle.

La Tabla 3 reporta el tiempo de retención (t_R), las masas (M^+), la concentración (%), y la asignación de los compuestos en la resina del chicle. Los picos de GC fueron identificados mediante la comparación de los espectros obtenidos con auténticos estándares y espectros MS y NMR previamente reportados [253–256]. Los espectros de masas se muestran junto con las estructuras en la Figura 21.

Tabla 3. Triterpenos pentacíclicos en la resina del chicle identificados mediante GC-MS.

Pico	T. Ret. (t_R min)	Nomenclatura sistemática	Nomenclatura común	M^+	Tipo de estructura	%
1	33,55	Olean-12-en-3 β -yl acetato	Acetato de β -amirina	468,75	Oleanano	23,4
2	34,1	Lup-20(29)-en-3 β -yl acetato	Acetato de lupeol	468,75	Lupano	59,80
3	35,01	Taraxast-20(30)-en-3 β -yl acetato	Acetato de taraxasterol	468,75	Taraxastano	8,34
4	40,17	Urs-12-en-3 β -yl acetato	Acetato de α -amirina	468,75	Ursano	8,5

Los espectros de masas de los triterpenos pentacíclicos ($C_{32}H_{52}O_2$) exhiben iones en $m/z = 468, 453, 408,$ y 393 ($[M^+]$, $[M^+ -15]$, $[M^+ -60]$, es decir, pérdida del grupo acetato en C-3 y $[M^+ -15 -60]$, respectivamente) con una intensidad que depende del compuesto.

Los picos 1 y 4 en el cromatograma se caracterizan por fragmentos intensos en $m/z = 189, 203, 204,$ y 218 , de los cuales el ion con $m/z = 218$ es el más abundante, y corresponde a los hidrocarburos triterpénicos con doble enlace C(12)-C(13), pertenecientes a la estructura oleanano y ursano.

Finalmente, los compuestos 2 y 3 con pico base en $m/z = 189$ fueron asignados como acetato de lupeol y acetato de taraxasterol, que corresponden a los grupos lupano y taraxastano, respectivamente. Estos hallazgos son consistentes con los reportados previamente para chicles provenientes de Campeche y Guatemala [123, 149–150].

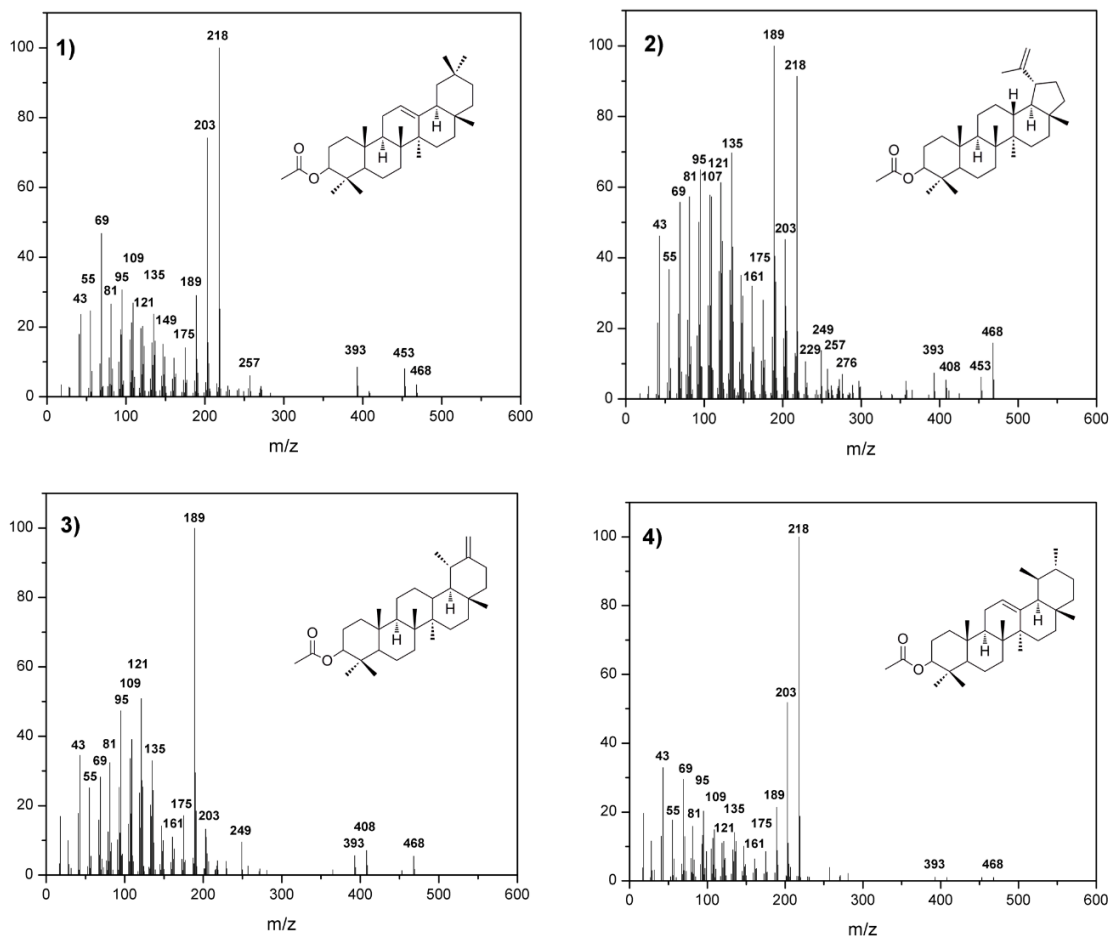


Figura 21. Espectros de masas (EI) experimentales y estructuras de los compuestos en la resina del chicle. Los números se refieren a la Tabla 3.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL GUAYULE (*Parthenium argentatum*)

El látex de guayule (*Parthenium argentatum*) libre de proteínas, 100 % *cis*-1,4-PI con $M_n = 548\ 665$ g/mol y $M_w/M_n = 1,7$ fue comprado a Hort & Crop Science, USA.

El procedimiento de purificación del látex para obtener el hule de guayule purificado (HGP) se detalla en la Sección Experimental 2.3.3. El hule es un sólido de color amarillo pálido con olor a terpenos. A continuación, se muestran los resultados de su caracterización por las técnicas: TGA, DSC, ^1H (^{13}C) NMR.

La Figura 22 muestra el termograma TGA/DTG del guayule purificado (HGP). En el cual se observa una etapa de pérdida de peso en el intervalo de 50 a 500 °C, que

corresponde al *cis*-1,4-PI (99,47 %). La temperatura de descomposición (T_d) estimada fue de 370,80 °C.

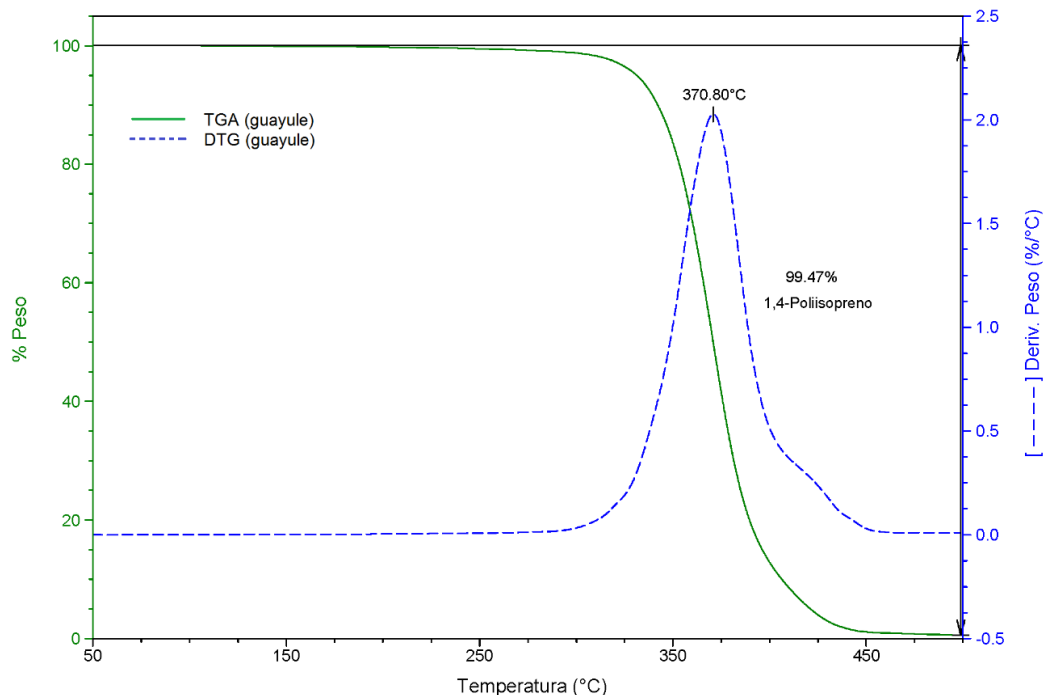


Figura 22. Termograma TGA/DTG del guayule purificado (HGP).

La Figura 23 presenta el termograma DSC para el hule HGP con transición vítrea $T_g = -62,41$ °C del polímero amorfo *cis*-1,4-PI.

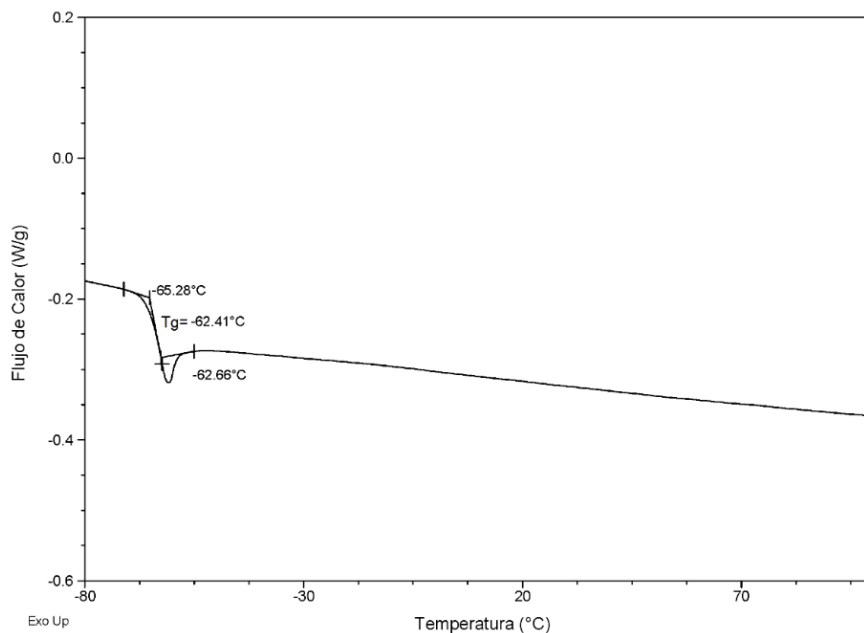


Figura 23. Termograma DSC para el guayule purificado (HGP).

En las Figuras 24 y 25 se exhiben los espectros ^1H y ^{13}C NMR en CDCl_3 de HGP.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,12 (s, 1H, CH=C); 2,05 (s, 4H, CH_2); 1,67 (s, 3H, CH_3).

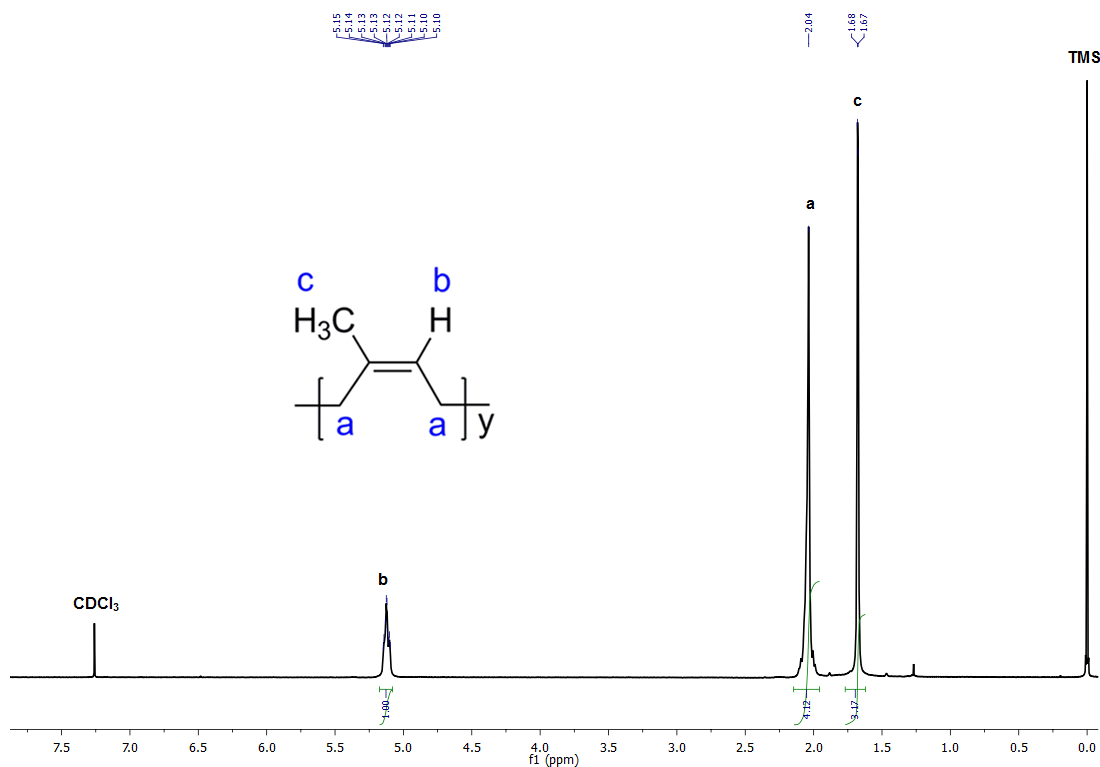


Figura 24. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectro del guayule purificado (HGP).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 135,18 (C-2); 124,99 (C-3); 32,18 (C-1); 26,37 (C-4); 23,42 (C-5).

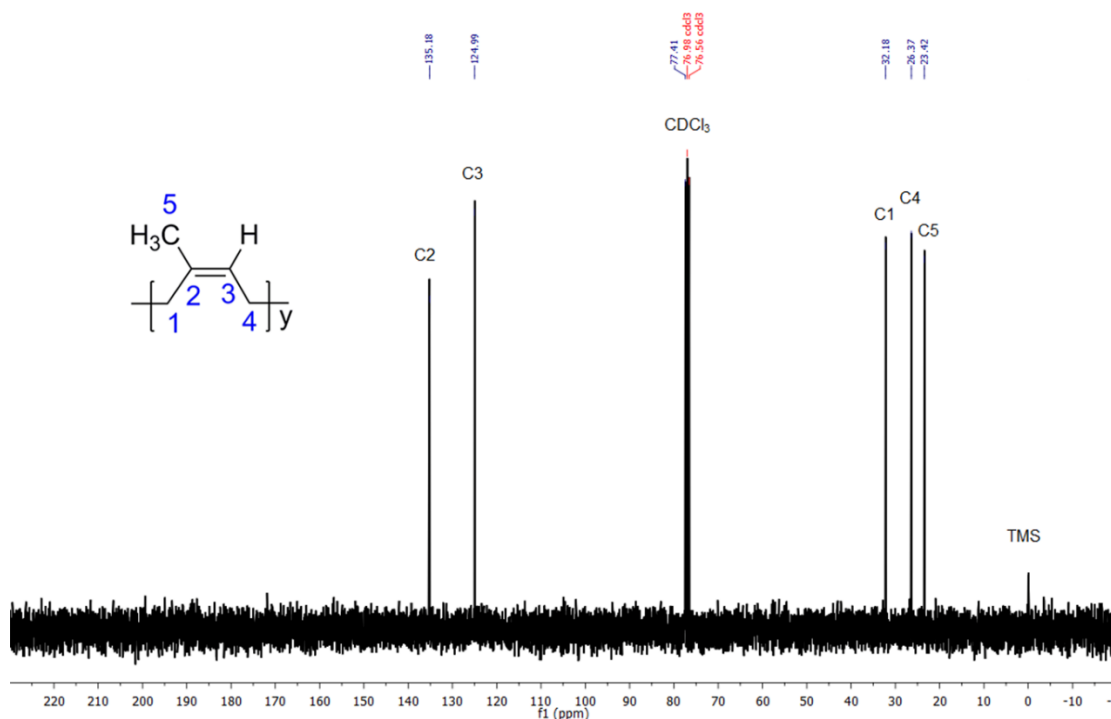


Figura 25. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) Espectro del guayule purificado (HGP).

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL HULE DE GUATEMALA HB (*Hevea brasiliensis*)

El hule natural SGR5L del árbol *Hevea brasiliensis* (HB) proveniente de las plantaciones de Campollo en Guatemala, fue adquirido en forma de hule coagulado y fue empleado en forma de pellets, sin previa purificación, en las reacciones de metátesis cruzada. Es un elastómero de color amarillo pálido, con un ligero olor a amoníaco y fue caracterizado por GPC, TGA, DSC, y ¹H (¹³C) NMR.

La Figura 26 muestra el cromatograma GPC del hule HB que tiene una distribución de pesos moleculares $M_n = 2,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w = 1,1 \times 10^6$ g/mol; y $M_w/M_n = 4,4$. De la gráfica se observa que presenta una distribución bimodal de peso molecular que corresponde con lo que se ha reportado para el hule de *Hevea* [147, 257].

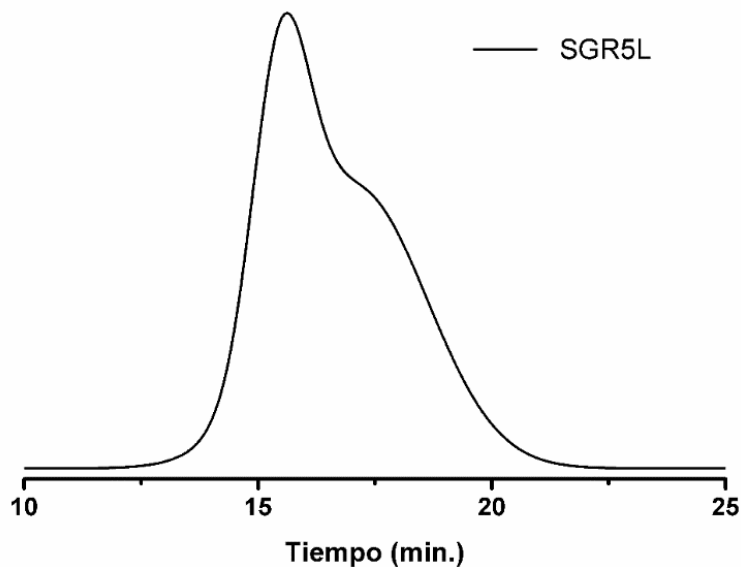


Figura 26. Cromatograma GPC del hule *Hevea brasiliensis* (HB).

La Figura 27 muestra el termograma TGA/DTG del hule *Hevea brasiliensis* (HB). Se observa sólo una etapa de pérdida de peso en el intervalo de 50 – 500 °C, que corresponde al *cis*-1,4-PI (99,43 %). La temperatura de descomposición fue $T_d = 371,54$ °C.

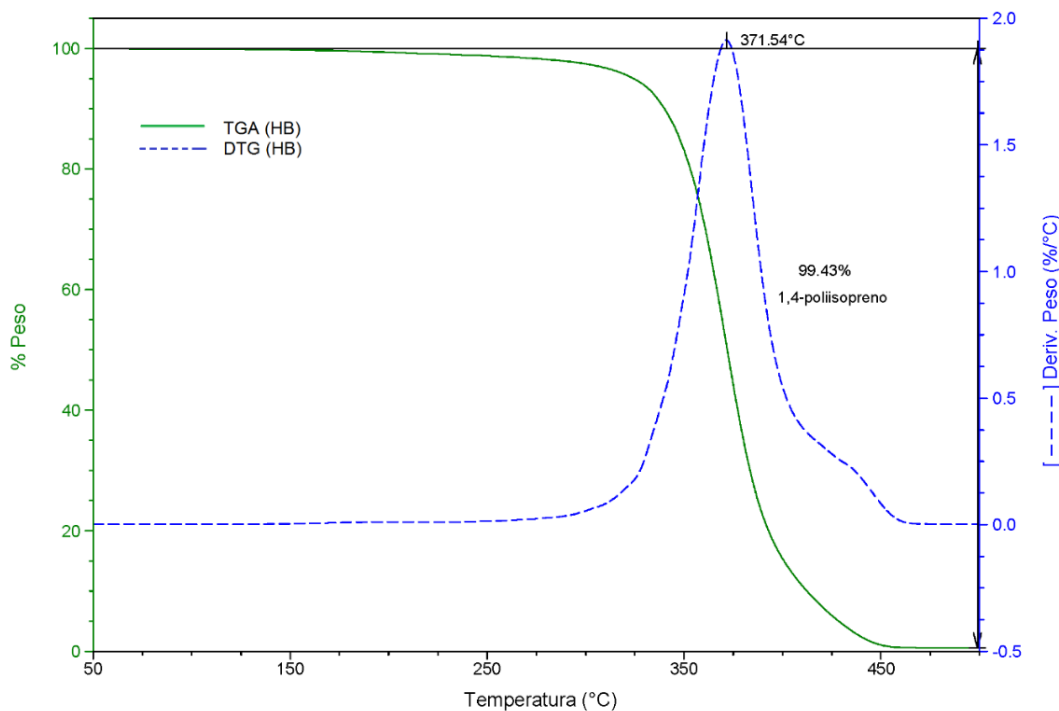


Figura 27. Termograma TGA/DTG del hule *Hevea brasiliensis* de Guatemala (HB).

La Figura 28 presenta el termograma DSC de HB. Se muestra la transición vítrea del polímero amorfo *cis*-1,4-PI ($T_g = -62,81\text{ }^\circ\text{C}$).

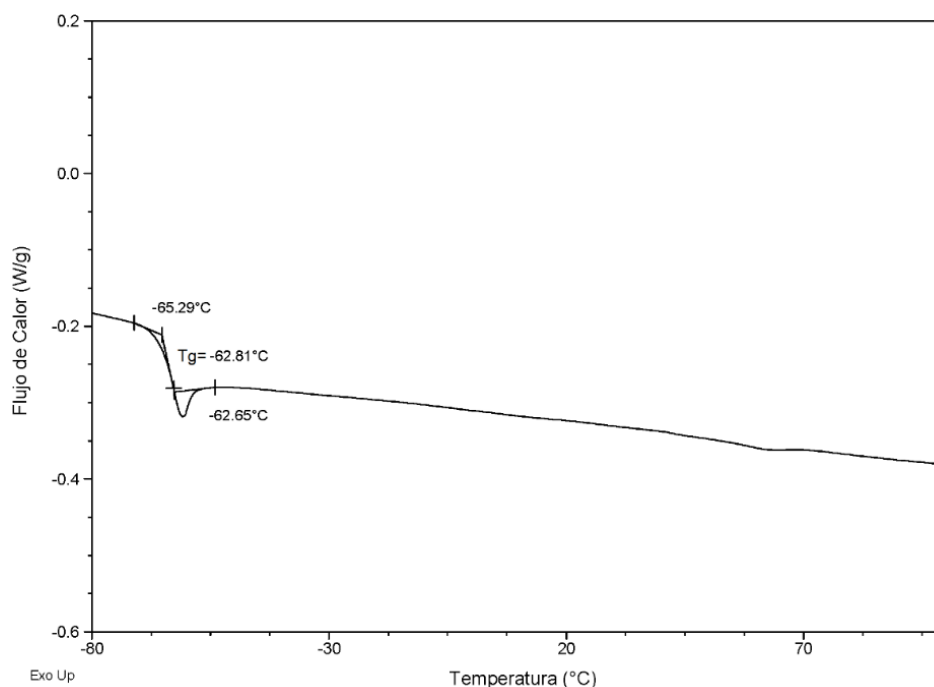


Figura 28. Termograma DSC del hule *Hevea brasiliensis* de Guatemala (HB).

En las Figuras 29 y 30 se exhiben los espectros ^1H y ^{13}C NMR en CDCl_3 para HB, respectivamente.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,11 (s, 1H, CH=C); 2,04 (s, 4H, CH_2); 1,68 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 135,20 (C-2); 125,01 (C-3); 32,19 (C-1); 26,38 (C-4); 23,43 (C-5).

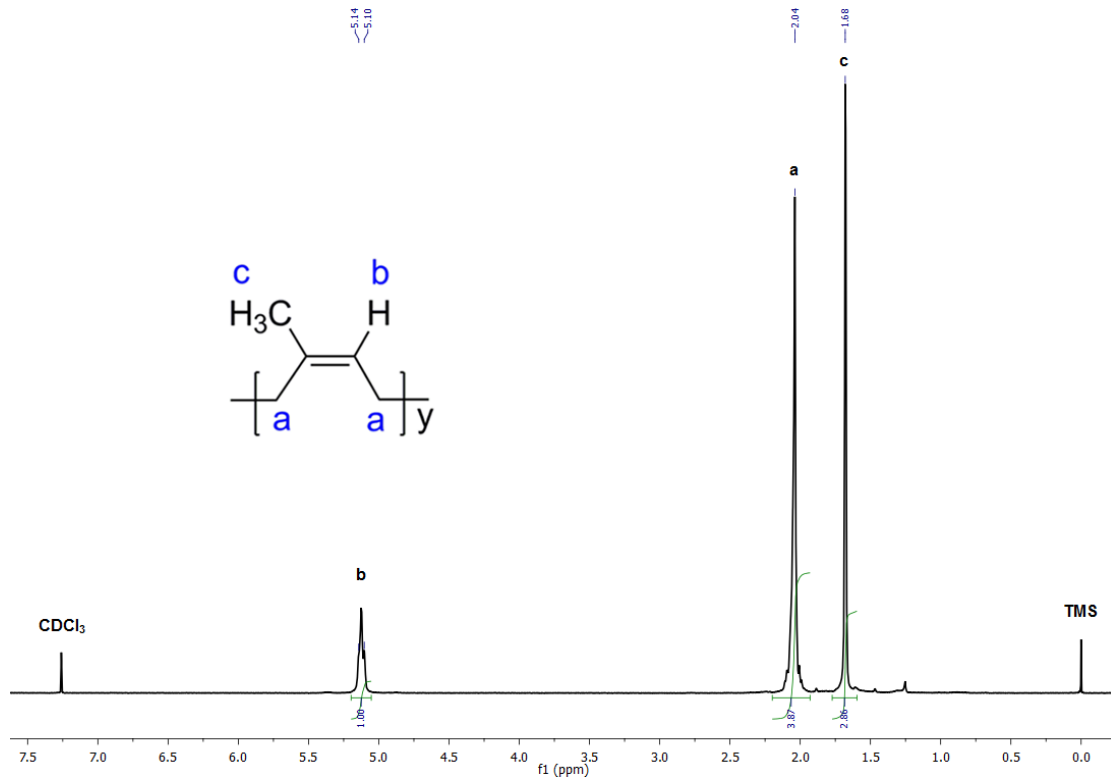


Figura 29. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectro del *Hevea brasiliensis* de Guatemala (HB).

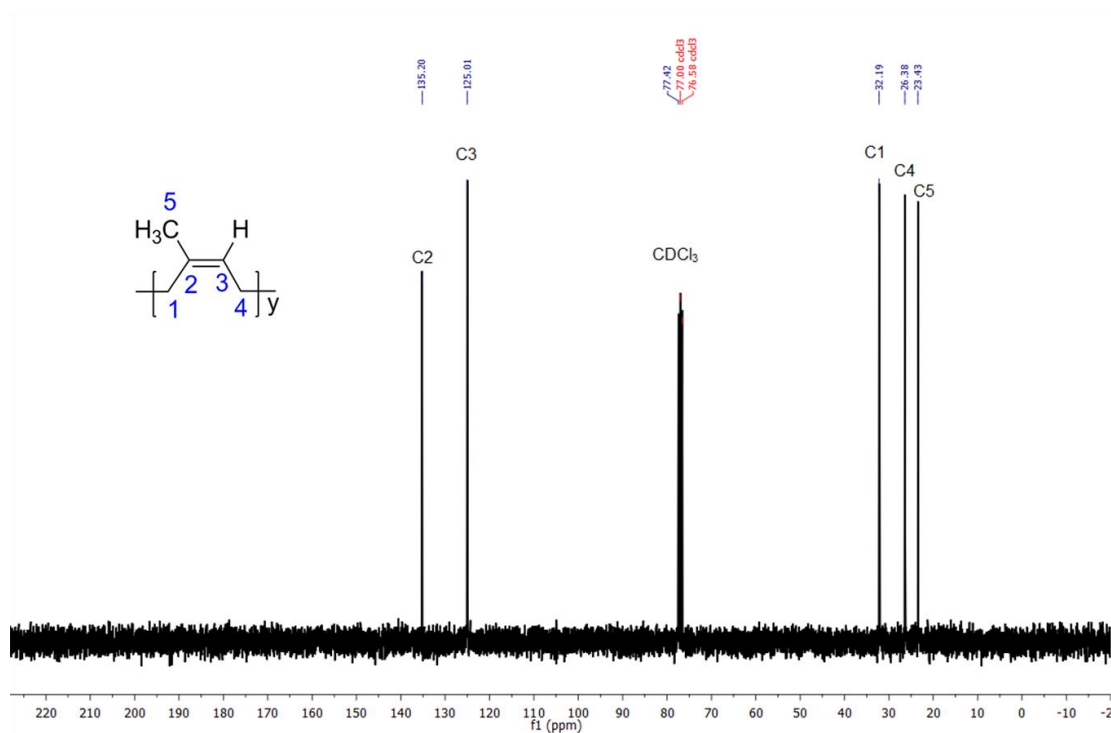


Figura 30. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) Espectro del *Hevea brasiliensis* de Guatemala (HB).

3.4 CARACTERIZACIÓN DEL *CIS*-1,4-POLIBUTADIENO (PB)

El polibutadieno (98 % *cis*-1,4-PB) se compró a Sigma-Aldrich y se empleó en las reacciones de metátesis sin purificarlo previamente. Es un material elastomérico de color ámbar e inodoro, el cual se caracterizó por GPC, y ^1H (^{13}C) NMR [258–259].

Se determinó el peso molecular promedio en número $M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol, con una polidispersidad $M_w/M_n = 2,3$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = ***cis*-1,4-PB**: 5,42 – 5,37 (m, 2H, CH=CH); 2,08 – 2,03 (m, 4H, CH_2). **1,2-PB**: 4,98 – 4,92 ($\text{CH}_2=\text{C}$ -) ppm (Figura 31).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 129,59 ($\text{CH}=\text{CH}$); 27,43 (CH_2).

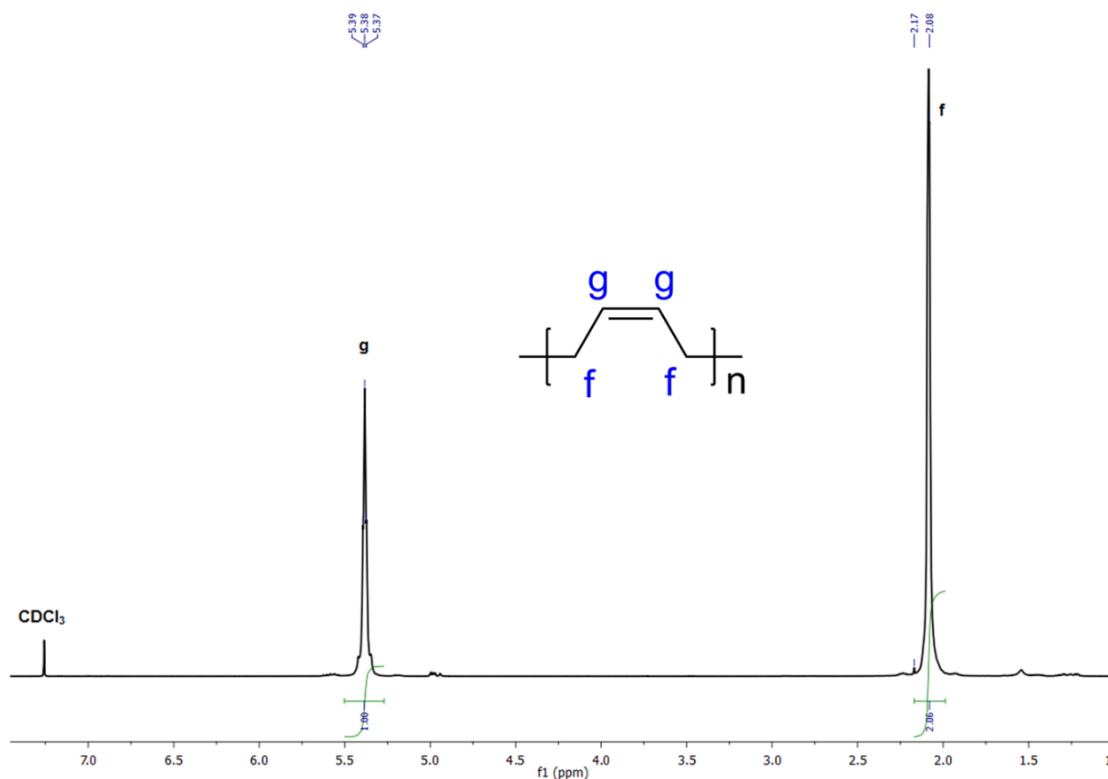


Figura 31. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) Espectro del *cis*-1,4-polibutadieno (PB).

3.5 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO EN BLOQUE, 30 % ESTIRENO (SBS)

El copolímero estireno-butadieno en bloque (SBS) con un contenido del 30 % en peso de estireno fue obtenido de Sigma-Aldrich en forma de pellets y, se empleó tal como se recibió, en las reacciones de degradación vía metátesis cruzada.

El SBS es un elastómero de color amarillo pálido e inodoro. Se caracterizó por GPC, y ^1H (^{13}C) NMR [260–262].

El peso molecular promedio en número determinado fue $M_n = 2,1 \times 10^5$ g/mol con una polidispersidad $M_w/M_n = 1,5$.

En la Figura 32 se muestra el espectro de ^1H NMR para este copolímero. La relación de las integrales de los protones del bloque de polibutadieno (PB) respecto al bloque de poliestireno (PS), es decir, $\text{PS/PB} = 0,67/1,15 = 0,30$ confirma el 30 % en peso de estireno en el copolímero.

La señal que se observa en $\delta = 4,96$ ppm corresponde a los protones de los dobles enlaces terminales ($\text{CH}_2=\text{C}-$), por lo tanto, el copolímero además de contener unidades *cis/trans*-1,4-PB en su microestructura, también posee 7 % de 1,2-PB.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = **1,4-PB**: 5,42 – 5,37 (d, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 2,07 – 2,03 (d, 4H, CH_2). **1,2-PB**: 5,58 (m, H, $=\text{CH}-$); 4,96 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}-$); 1,27 (m, 4H, CH_2). **PS**: 7,10 – 7,07; 6,48 (m, 5H, aromáticos); 2,27 (m, H, CH); 1,90 (m, 2H, CH_2); 1,43 (m, 4H, CH_2).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = **1,4-cis-PB**: 129,59 (C-2); 129,43 (C-3); 32,71 (C-1); 27,39 (C-4). **1,4-trans-PB**: 130,11 (C-2); 130,01 (C-3); 38,17 (C-1); 30,12 (C-4). **1,2-PB**: 142,68 (C-3); 114,19 (C-4); 43,48 (C-2); 34,07 (C-1). **PS**: 145,19 (C-3); 129,41 – 127,76 (C-5,7 – C4,8); 125,66 (C-6).

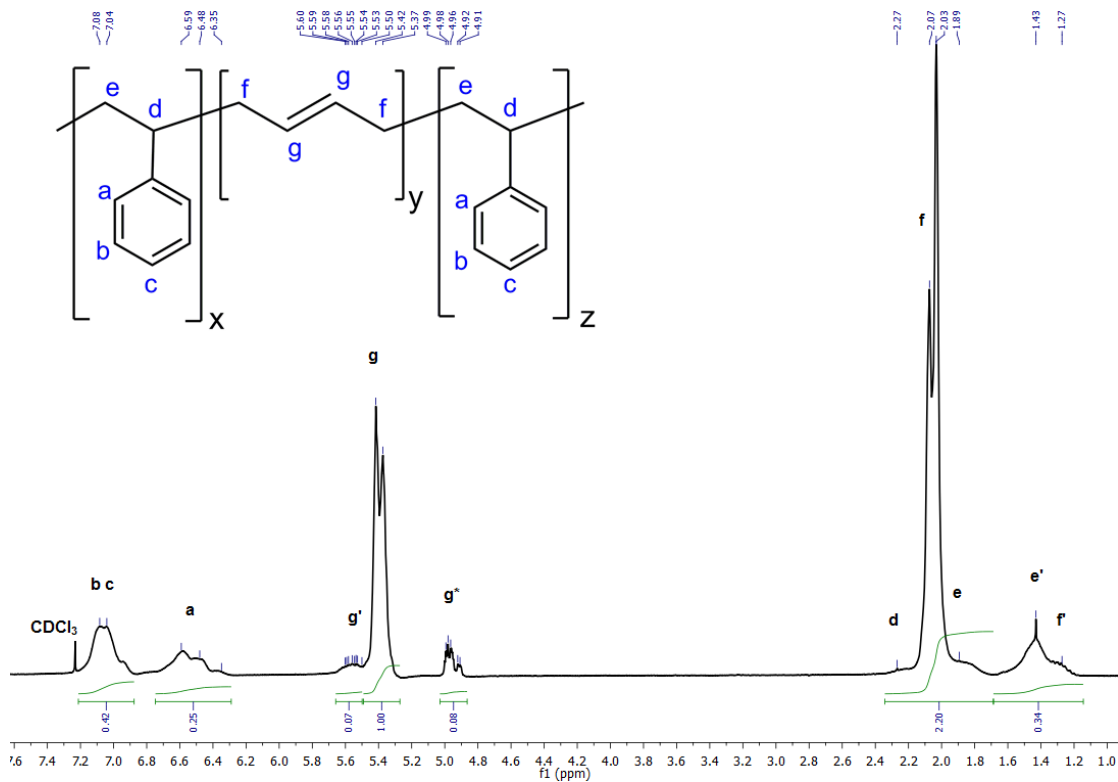


Figura 32. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectro del copolímero en bloque estireno-butadieno 30 % PS (SBS).

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO ESTIRENO-BUTADIENO AL AZAR, 23,6 % ESTIRENO (SBR)

El copolímero estireno-butadieno al azar (SBR) con un contenido del 23,6 % en peso de estireno, fue adquirido en bloque y fue cortado en pellets para emplearlo en las reacciones de degradación vía metátesis cruzada, sin posterior purificación.

El SBR es un material elastomérico de color pálido e inodoro. Fue caracterizado por GPC, ^1H (^{13}C) NMR [260–262].

El peso molecular promedio en número es $M_n = 1,17 \times 10^5$ g/mol con una polidispersidad $M_w/M_n = 2,8$.

En la Figura 33 se muestra el espectro de ^1H NMR de este copolímero. La relación de intensidades de las señales de los protones de los dobles enlaces con respecto a los protones aromáticos ($\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}$ aromáticos), es decir, PB/PS determinó que el copolímero está conformado por 23 % en peso de estireno. La señal de los

protones de dobles enlaces terminales ($\delta = 4,96$ ppm) indica que el copolímero además de contener *cis/trans*-1,4-PB, también posee aproximadamente 12 % de 1,2-PB.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = **1,4-PB**: 5,4 – 5,35 (d, 2H, CH=CH); 2,02 (d, 4H, CH_2). **1,2-PB**: 5,55 (m, H, =CH-); 4,96 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$ -); 1,26 (m, 4H, CH_2). **PS**: 7,26 – 7,23; 7,12 (m, 5H, aromáticos); 2,37 – 2,24 (m, H, CH); 1,83 (m, 2H, CH_2); 1,43 (m, 2H, CH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = **1,4-*cis*-PB**: 129,41 (C-2,3); 32,71 (C-1); 27,39 (C-4). **1,4-*trans*-PB**: 129,98 (C-2); 131,36 (C-3); 40,08; 38,16 (C-1); 30,43; 30,12 (C-4). **1,2-PB**: 142,68 (C-3); 114,20 (C-4); 43,49 (C-2); 33,97 (C-1). **PS**: 145,36 (C-3); 128,12 – 127,77 (C-5,7 – C4,8); 125,83 (C-6); 45,66 (C-2); 35,65 (C-1).

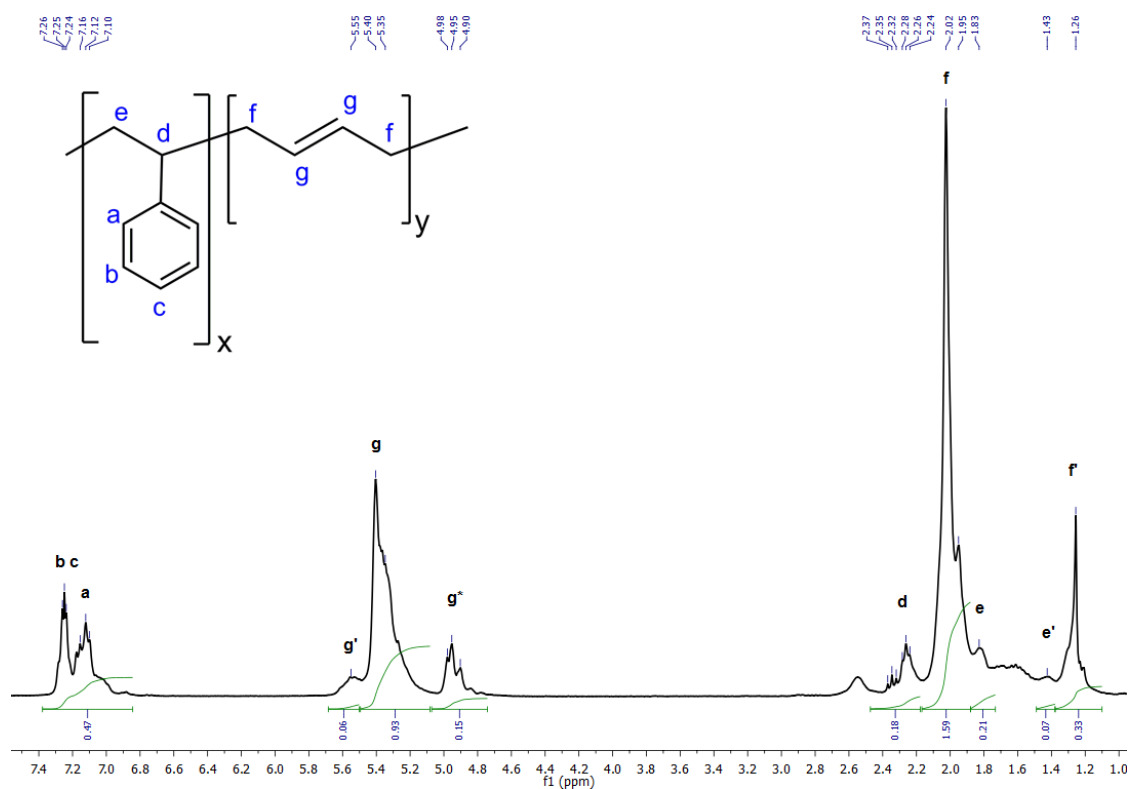


Figura 33. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) Espectro del copolímero al azar estireno-butadieno 23 % PS (SBR).

3.7 CARACTERIZACIÓN DEL 2-NORBORNENO (NB)

El norborneno, norbornileno o norcamfeno es un hidrocarburo bicíclico (Sigma-Aldrich). Consiste en un anillo de ciclohexeno con un puente de metileno entre los carbonos C-2 y C-6. La molécula lleva un doble enlace que induce una significativa reactividad y deformación anular. Al igual que muchos de sus derivados, se hace por una reacción de Diels-Alder de ciclopentadieno y etileno.

El norborneno es un sólido blanco con un olor acre y agrio. En la Figura 34 se muestra el espectro ^1H NMR [263].

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,99 (m, 2H, CH=CH); 2,84 (dq, 2H, CH); 1,61 (m, 4H, CH_2); 1,31 (dq, 2H, CH_2); 1,08 (dt, 4H, CH_2); 0,96 (m, 2H, CH_2).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 135,33 (CH=CH); 48,51 (CH_2); 41,74 (CH); 24,58 (CH_2).

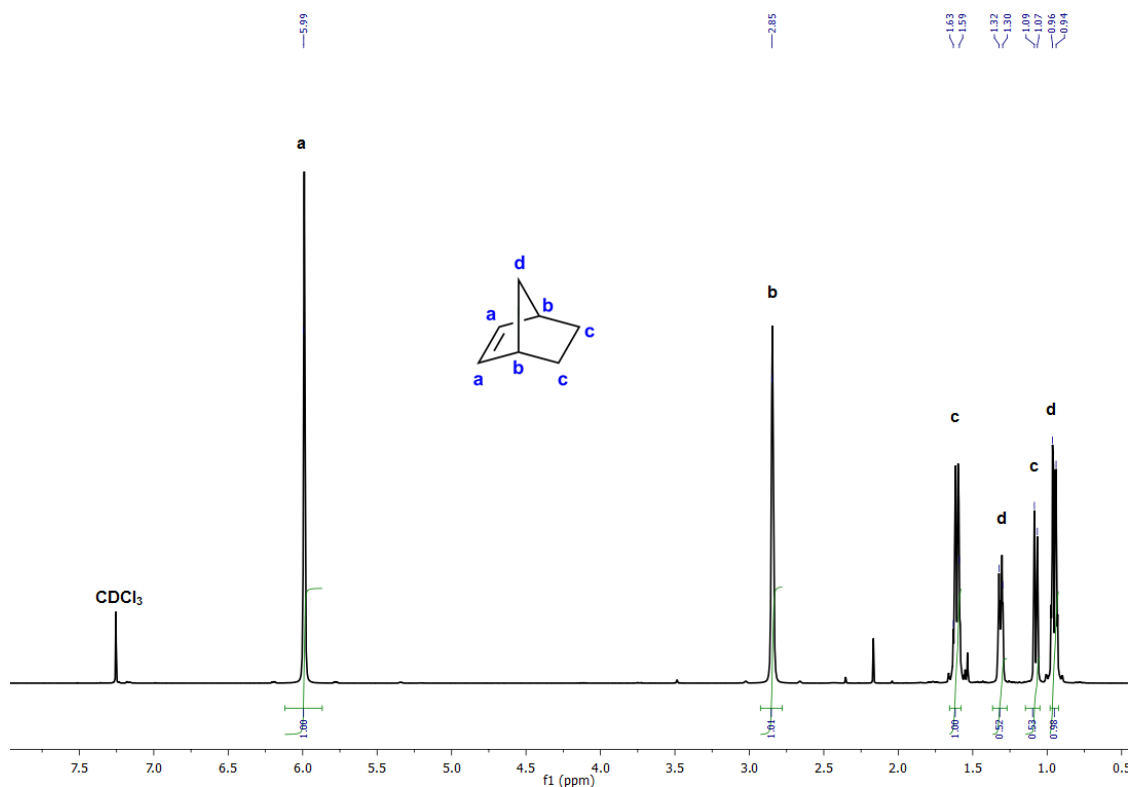


Figura 34. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) Espectro de 2-norborneno (NB).

3.8 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

Los aceites esenciales de cítricos, que anteriormente se habían descartado como desechos, ahora son utilizados por la industria alimentaria como agentes aromatizantes, antimicrobianos y antioxidantes. La presencia de terpenos y trazas de componentes oxigenados imparten el aroma característico del aceite esencial de cáscara de cítricos [264]. Entre estos aceites esenciales, el aceite de naranja extraído de la cáscara de naranjas dulces (*Citrus sinensis* L. Osbeck, familia Rutaceae) es por mucho el más producido (más de 10 000 ton/año).

El aceite esencial de naranja fue comprado a 3QR Materias S.A. de C.V., y se caracterizó por las técnicas: GC-MS (EI), FT-IR y, ^1H (^{13}C) NMR.

En la Figura 35 se presenta el cromatograma de gases obtenido experimentalmente del aceite esencial de naranja.

GC-MS (EI) min (Componente; m/z; abundancia): 6,59 (β -mirceno; 136; 4,11 %); 7,33 (d -limoneno; 136; 95,9 %).

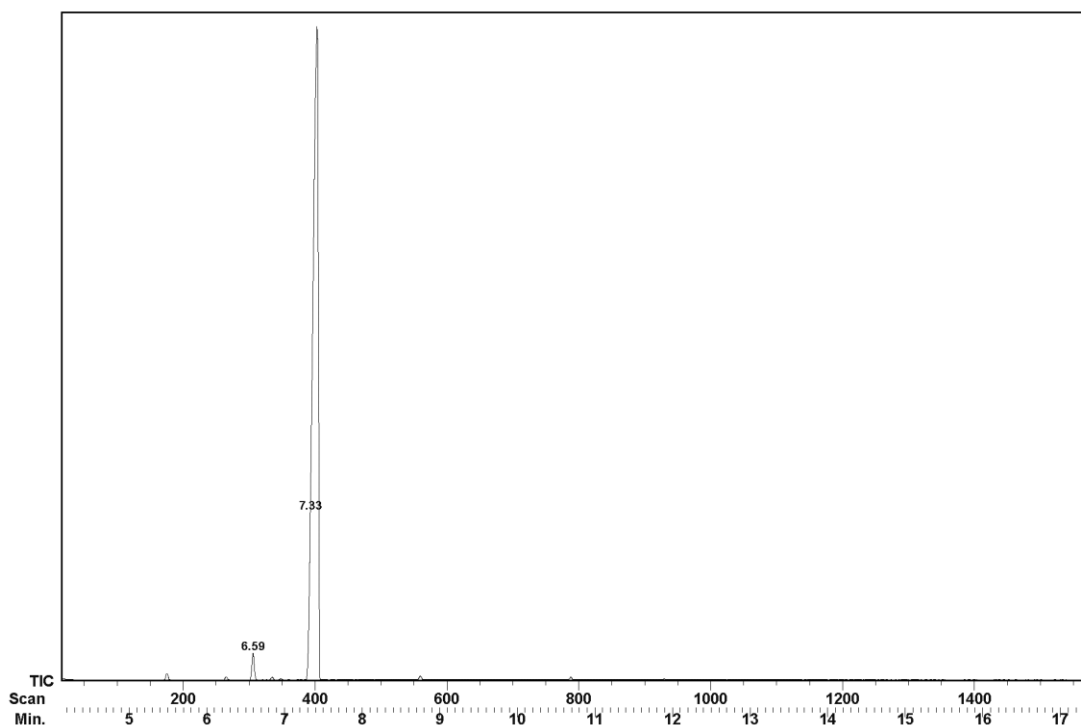


Figura 35. Cromatograma GC del aceite esencial de naranja.

La Figura 36 muestra los espectros de masas obtenidos experimentalmente y las estructuras del β -mirceno y del α -limoneno, terpenos presentes en el aceite de naranja.

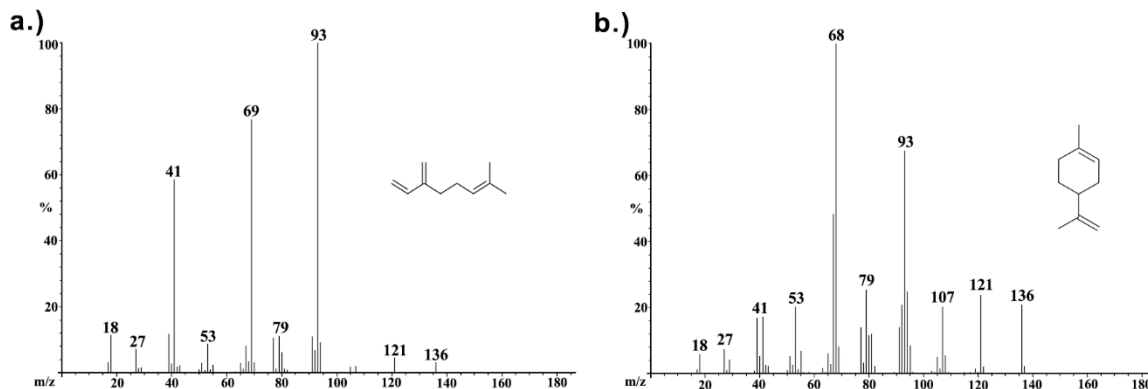


Figura 36. Espectros de masas (EI) experimentales y estructuras de los compuestos a) β -mirceno y b) α -limoneno presentes en el aceite esencial de naranja.

El aceite de naranja presentó las siguientes bandas en el IR: 3100 ($-\text{C}=\text{CH}_2$); 2964 (tensión asimétrica CH_3); 2916 (tensión asimétrica CH_2); 2855 (tensión simétrica CH_2), 1644 (tensión $\text{C}=\text{C}$); 1435 (deformación CH_2); 1376 (deformación asimétrica CH_3); y 885 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} .

La Figura 37 muestra el espectro de ^1H NMR del aceite de naranja, en él se observan dos señales de protones olefínicos con una relación de intensidad de 1:2.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 5,41 – 5,29 (m); 4,80 – 4,62 (m); 2,11, 2,09 – 2,01 (m); 1,97 (d, $J = 7,1$ Hz); 1,95 – 1,92 (m); 1,91 (d, $J = 2,0$ Hz); 1,85 – 1,75 (m); 1,73 (t, $J = 1,1$ Hz); 1,65 (d, $J = 0,9$ Hz); 1,57 – 1,39 (m).

La Figura 38 muestra el espectro de ^{13}C NMR del aceite de naranja, el cual presenta los siguientes desplazamientos químicos:

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 149,88 (C-8); 133,44 (C-1); 120,66 (C-2); 108,38 (C-9); 41,09 (C-4); 30,80 (C-3); 30,58 (C-6); 27,90 (C-5); 23,38 (C-7); 20,68 (C-10).

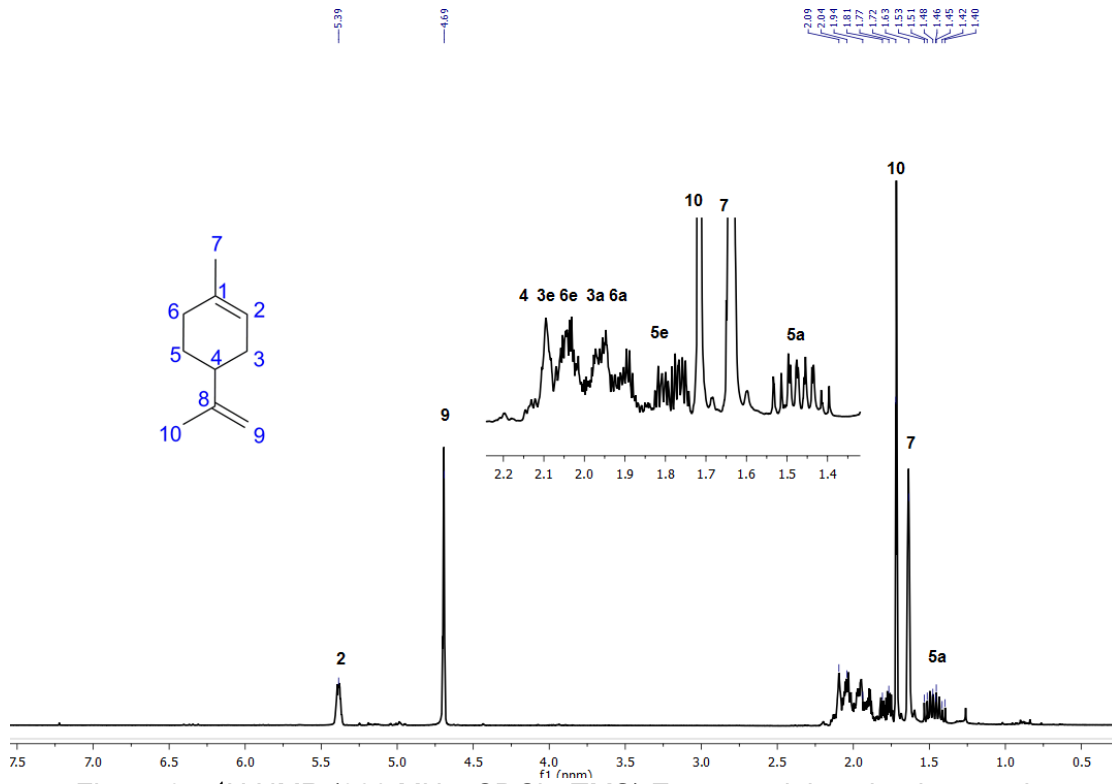


Figura 37. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) Espectro del aceite de naranja.

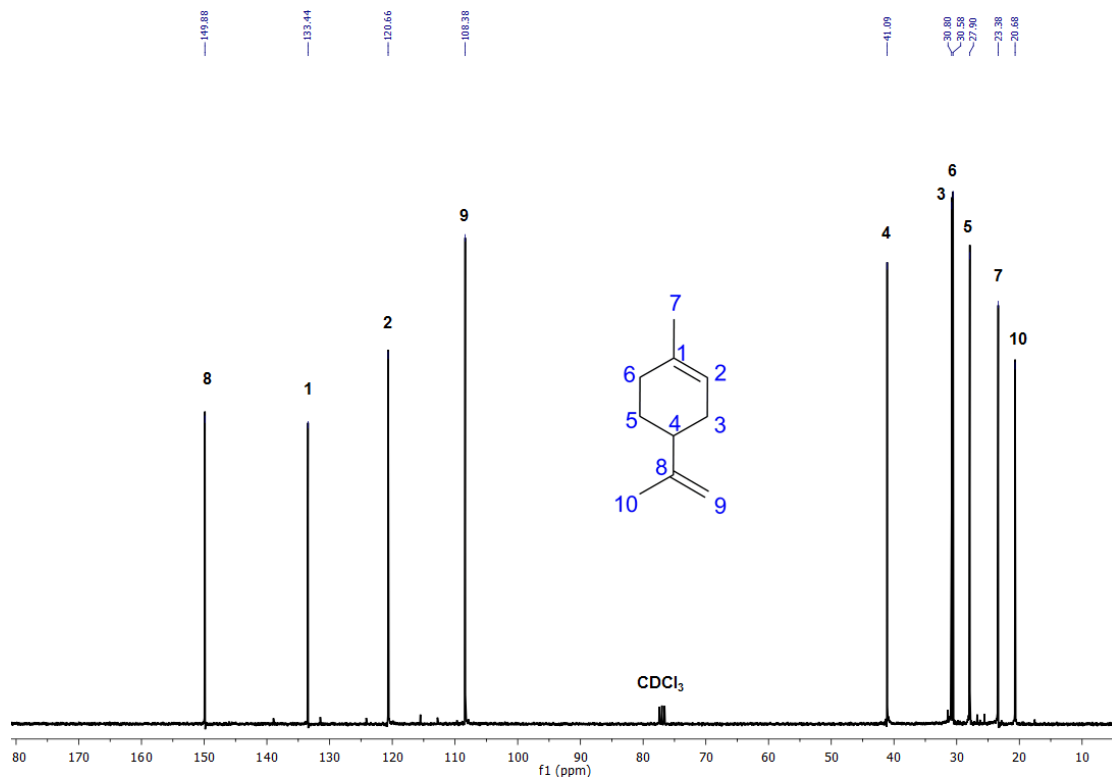
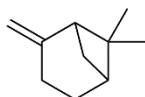


Figura 38. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) Espectro del aceite de naranja.

Se determinó que el aceite de naranja está constituido principalmente por el monoterpeno *d*-limoneno (95,9 %), el cual es un alcadieno cíclico. La composición de este aceite esencial está en concordancia con lo reportado en la literatura, en donde se encontró que el *d*-limoneno es el componente principal de los aceites de mandarina, limón y naranja [265].

Se escogió el aceite de naranja como ATC en las reacciones de depolimerización de hules naturales mediante metátesis cruzada debido a su alto contenido de *d*-limoneno, ya que este monoterpeno posee dobles enlaces en su estructura que le permiten participar en reacciones de metátesis.

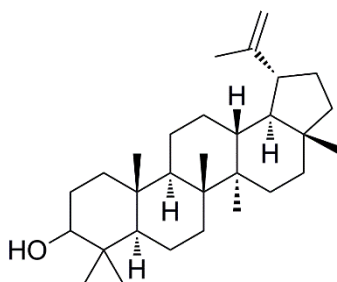
3.9 β -PINENO $C_{10}H_{16}$ (99 %)



1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ (ppm) = 4,63; 4,56 (s, 2H, =CH₂); 2,54 (m, 1H, CH₂); 2,45 (m, 1H, CH); 2,33 (m, 1H, CH₂); 2,28 (m, 1H, CH₂); 1,97 (m, 1H, CH); 1,84; 1,81 (m, 2H, CH₂); 1,44 (d, 1H, CH₂); 1,23 (s, 3H, CH₃); 0,72 (s, 3H, CH₃).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ (ppm) = 151,82 (C=CH₂); 106,09 (=CH₂); 51,77 (CH); 40,63 (C); 40,44 (CH); 26,95 (CH₂); 26,10 (CH₃); 23,61; 23,57 (CH₂); 21,83 (CH₃).

3.10 LUPEOL $C_{30}H_{50}O$ (≥ 94 %)



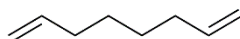
FT-IR (cm^{-1}): 3431,79 (tensión hidrógeno unido al OH); 2941,78, 2357,89 (tensión de C-H en CH₂ y CH₃); 1641,94 (tensión simétrica C=C); 1563,48 (tensión asimétrica

C=C); 1418,25 (deformación de C-H en CH₂ y CH₃); 1365,93 (tensión C-H); 1036,39 (tensión C-O del alcohol secundario); 887,86 (=C-H flexión exocíclica CH₂).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 4,68; 4,56 (2H, s, H-29a, 29b); 3,16 (1H, dd, *J* = 4,76; 11,00 Hz, H-3), 0,75; 0,78; 0,82; 0,93; 0,95; 1,02; 1,25 (cada uno 3H, s, CH₃ × 7).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 151,1 (C-20); 109,5 (C-29); 79,1 (C-3); 55,5 (C-5); 50,6 (C-9); 48,5 (C-18); 48,1 (C-19); 43,2 (C-17); 43,0 (C-14); 41,0 (C-8); 40,2 (C-22); 39,0 (C-13); 38,9 (C-4); 38,2 (C-1); 37,3 (C-10); 35,8 (C-16); 34,5 (C-7); 30,0 (C-21); 28,2 (C-23); 27,6 (C-15); 27,5 (C-12); 25,3 (C-2); 21,1 (C-11); 19,5 (C-30); 18,5 (C-6); 18,2 (C-28); 16,3 (C-25); 16,2 (C-26); 15,6 (C-24); 14,7 (C-27).

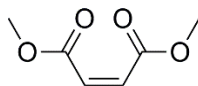
3.11 1,7-OCTADIENO (98 %)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 5,82 (ddt, *J* = 16,4; 10,0; 6,2 Hz, 2H, -CH=CH₂); 5,13 (ddt, *J* = 10,1; 2,1; 1,1 Hz, 2H, =CH₂); 4,88 (ddt, *J* = 16,7; 2,0; 1,1 Hz, 2H, =CH₂); 2,08 (m, 4H, CH₂); 1,38 (m, 2H, CH₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 138,80 (CH=CH₂); 115,12 (=CH₂); 35,17; 28,45 (CH₂).

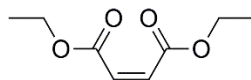
3.12 MALEATO DE DIMETILO (DMM) (96 %)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 6,30 (s, 2H, CH=CH); 3,77 (cada uno 3H, s, -OCH₃ × 2).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 165,09 (C=O); 129,23 (CH=CH); 51,43 (-OCH₃).

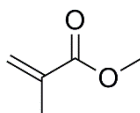
3.13 MALEATO DE DIETILO (DEM) (97 %)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 6,27 (s, 2H, CH=CH); 4,21 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H, -OCH₂CH₃); 1,28 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H, -OCH₂CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 164,35 (C=O); 129,12 (CH=CH); 60,19 (-OCH₂CH₃); 13,13 (-OCH₂CH₃).

3.14 METACRILATO DE METILO (MMA) (99 %)

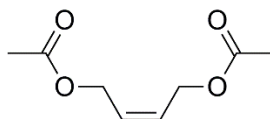


Estabilizado con ≤ 30 ppm éter monometílico de hidroquinona (MEHQ).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 6,10 (dq, *J* = 1,6, 1,0 Hz, 1H, =CH₂); 5,56 (p, *J* = 1,6 Hz, 1H, =CH₂); 3,75 (s, 3H, -COOCH₃); 1,95 (m, 3H, =CCH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 167,60 (C=O); 136,00 (=CCH₃); 125,16 (=CH₂); 51,51 (-OCH₃); 18,06 (CH₃).

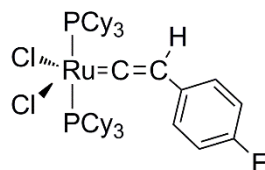
3.15 CIS-1,4-DIACETOXI-2-BUTENO (DAB) (95 %)



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 5,75 (m, 2H, CH=CH); 4,68 (m, 4H, CH₂); 2,06 (m, 6H, -OCOCH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 170,16 (C=O); 127,71 (CH=CH); 59,53 (CH₂); 20,36 (-OCH₃).

3.16 CATALIZADOR VINILIDENO DE RUTENIO [RuCl₂(=C=CH(p-C₆H₄F))(PCy₃)₂]



El vinilideno de rutenio VF (C₄₄H₇₁Cl₂FP₂Ru = 852,96 g/mol) fue sintetizado en nuestro laboratorio a partir de una fuente de rutenio [RuCl₂ (*p*-cimeno)₂], un ligante fosfina (PCy₃, 2,2 equiv/Ru), y el alquino terminal 1-etinil-4-fluorobenceno; con un rendimiento del 93 %. La ruta de síntesis y la caracterización del catalizador VF han sido reportados en trabajos anteriores [96, 221].

Análisis elemental:

Teórico: C: 61,96 %; H: 8,39 %.

Experimental: C: 61,98 %; H: 8,41 %.

Temperatura de fusión: 195 °C.

FT-IR (cm⁻¹): 2921 (tensión asimétrica C-H); 2847 (tensión simétrica C-H); 1609 (tensión C_α=C_β); 1585 (tensión en anillo aromático C=C); 1502 (tensión C-F); 1443 (tensión C-H).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 6,85; 6,83 (d, 4H, Ph); 4,33 (t, ⁴J_{PH} = 3,4 Hz, 1H, =C=CH); 2,65 – 2,55; 2,06 – 2,02; 1,70 – 1,51; 1,25 – 1,17 (m, 66H, Cy).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 342,41 (t, ²J_{PC} = 13,8 Hz, Ru=C_α=C); 161,37 (s, C¹ de Ph); 158,17; 128,87; 126,18; 114,91 (s, C^{2,6} de Ph); 107,68 (t, ³J_{PC} = 4,4 Hz, Ru=C=C_β); 33,16 (t, J = 8,6 Hz, C¹ de Cy); 30,16 (s, C^{3,5} de Cy); 27,99 (t, J = 4,9 Hz, C^{2,6} de Cy); 26,59 (s, C⁴ de Cy).

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = 21,36 (s).

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃, TMS) δ (ppm) = -119,35 (s).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados de las transformaciones vía metátesis de los hules naturales (HC, HGP, HB) y sintéticos (PB, SBS, SBR, PNB) con olefinas de fuentes renovables como: β -pineno, *d*-limoneno y triterpenos pentacíclicos provenientes de la resina del chicle. También se usaron como agentes de transferencia de cadena (ATC) el 1,7-octadieno y los ésteres: metacrilato de metilo (MMA), maleato de dimetilo (DMM), maleato de dietilo (DEM) y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB).

Las reacciones fueron catalizadas por los alquilidenos de rutenio comerciales: *bis*(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV) (catalizador Grubbs de primera generación, G1), benciliden [1,3-*bis* (2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno] dicloro (triciclohexilfosfina) rutenio (catalizador Grubbs de segunda generación, G2) y (1,3-*bis*-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno) dicloro (*o*-isopropoxifenilmetileno) rutenio (catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación, HG2), y el vinilideno de rutenio (VF) $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2$ sintetizado en nuestro laboratorio.

Se estudió el desempeño de los catalizadores, en particular su tolerancia a los grupos funcionales, con el fin de encontrar las condiciones de reacción que permitieran una mayor selectividad, altos rendimientos, y mejor control sobre la distribución de pesos moleculares de los oligómeros y polímeros funcionalizados obtenidos.

Los productos a partir de estas fuentes renovables alternativas tienen el potencial de ser empleados como precursores para la síntesis de polímeros por condensación, surfactantes, biocombustibles y otros productos de valor agregado potencialmente valiosos en la industria de la química fina.

4.1 TRANSFORMACIONES VÍA METÁTESIS DE HULES DE CHICLE Y GUAYULE CON TERPENOS

Nuestro grupo de investigación ha estudiado a detalle la depolimerización del hule natural (HB) tanto en látex como su forma coagulada, la de hules sintéticos (PB y SBR), y también la de las llantas de desecho mediante la metátesis cruzada con los terpenos (*d*-limoneno y β -pineno) y los aceites esenciales cítricos (mandarina, limón, naranja) empleados como disolventes verdes y agentes de transferencia de cadena (ATCs) [58, 62, 93–100, 221–222, 224].

Aparte de los estudios experimentales también se ha realizado el modelado computacional de las reacciones con estas moléculas renovables [266–268]. Conjuntamente, se han desarrollado catalizadores vinilidenos a base de rutenio del tipo $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R})\text{L}_2]$ [48, 58, 62, 96, 221], los cuales han exhibido alta estabilidad en las reacciones de metátesis y una actividad comparable con los catalizadores Ru-alquilideno de Grubbs de primera generación [48, 62, 93–94, 96, 221–225].

Estudios computacionales y experimentales demuestran que los terpenos como el *d*-limoneno y el β -pineno no llevan a cabo reacciones de isomerización y *self*-metátesis [98–99, 266]. En el caso del β -pineno, la ruta de reacción de *self*-metátesis productiva es inhibida por factores cinéticos y termodinámicos desfavorables. El primero, relacionado con los altos impedimentos estéricos en los estados de transición, y el segundo, con la baja estabilidad del metalcarbeno primario formado [266].

Como ha sido reportado, la metátesis cruzada del hule natural (HB) con terpenos procede mediante la formación de la olefina menos sustituida y el metalcarbeno más sustituido. Adicionalmente, se han llevado a cabo cálculos para la metátesis cruzada de (*Z*)-3-metil-2-penteno (como modelo de HB) con β -pineno, catalizada por G2, que concuerdan con los datos experimentales y demostraron que las olefinas trisustituídas tienen energías de activación más altas en comparación con las olefinas disustituídas [266, 268]. El metalcarbeno terciario mostró una mayor

estabilidad y una mayor energía de activación en comparación con el menos sustituido. El modelado computacional también reveló que la metátesis cruzada del β -pineno con (*Z*)-3-metil-2-penteno procedió más lentamente que la *self*-metátesis de (*Z*)-3-metil-2-penteno, debido al aumento de las energías de activación de las etapas de la metátesis cruzada [266].

Asimismo, los resultados experimentales de la metátesis cruzada de HB con β -pineno condujeron al aislamiento de tres tipos de productos oligoméricos: *Am*, *Bm* y *Cm* (Figura 39). En el que *Am* es el oligoisopreno mayoritario, con un metileno y un terpeno monocíclico en cada extremo de la cadena. Seguido de los oligómeros *Bm* con grupos terminales terpenos monocíclicos y los productos *Cm* con grupos terminales *bis*-vinil [94, 99].

Por otra parte, cuando se llevaron a cabo las reacciones con *d*-limoneno como ATC se produjeron dos tipos de productos: *Dm* y *Em* (Figura 39). Cuyo producto principal *Dm*, tiene un metileno y un terpeno monocíclico en cada extremo de la cadena, y *Em*, dos grupos vinilo terminales. Cabe resaltar que no se detectó la formación de oligómeros con ambos grupos terminales terpeno [93, 98].

La metátesis cruzada de HB con estos terpenos (*d*-limoneno y β -pineno) además va acompañada de reacciones intramoleculares del poliisopreno para formar el trímero cíclico *trans-trans-trans*-1,5,9-trimetil-1,5,9-ciclododecatrieno (C₁₅H₂₄, MW = 204 g/mol) como el producto cíclico más favorecido termodinámicamente [74, 76, 93, 98–99] (Figura 39).

Es notable que, el tipo y la carga del catalizador, así como la temperatura de reacción pueden mejorar la selectividad hacia la formación de los productos de metátesis cruzada deseados *Am* y *Dm*. En el caso de β -pineno, se ha reportado que cuando se usó G2 (HB/G2 = 1000:1) a 45 °C durante 24 h, condujo a la formación de oligómeros (*m* unidades isopreno; rendimiento %): *Am* (*m* = 1, 2; 42 %), *Bm* (*m* = 2, 3; 11 %), *Cm* (*m* = 1, 2; 17 %), y trímero (*m* = 3; 11 %) [99]; comparado con HG2 (HB/HG2 = 500: 1, T = 50 °C, t = 24 h), la distribución de los productos fue la

siguiente: *Am* ($m = 1, 2, 3$; 68 %), *Bm* ($m = 3$; 12 %), *Cm* ($m = 3, 4$; 15 %), y trímero ($m = 3$; 5 %) [93].

Por su parte, cuando se usó *d*-limoneno con G2 (HB/G2 = 250:1, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$) se produjeron los oligómeros: *Dm* ($m = 2, 3, 4$; 91 %), *Em* ($m = 2, 3$; 6 %), y trímero ($m = 3$; 3 %) [98]; en comparación con HG2 (HB/HG2 = 500:1, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ h}$), cuya distribución fue la siguiente: *Dm* ($m = 2, 3$; 86 %), *Em* ($m = 2, 3$; 9 %), y trímero ($m = 3$; 5 %) [93].

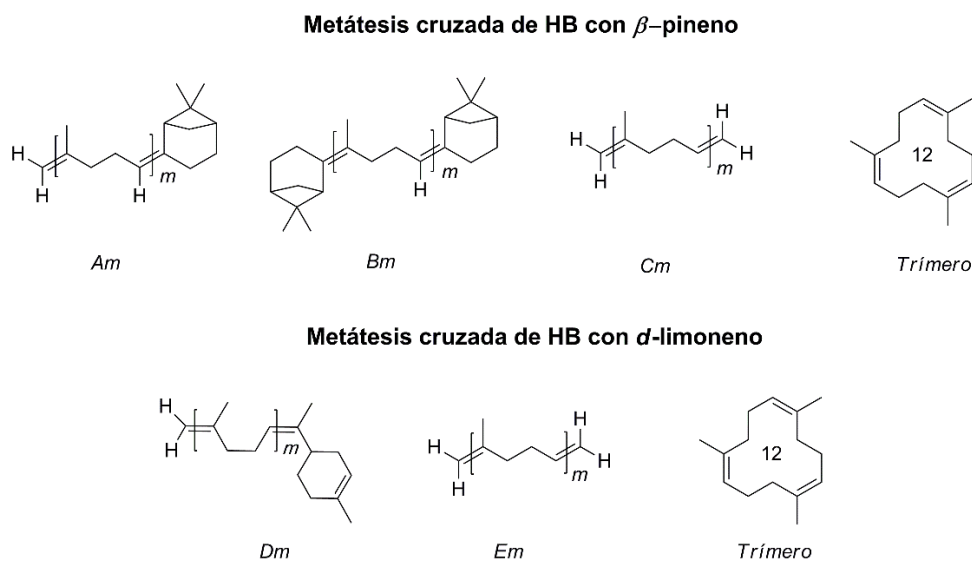


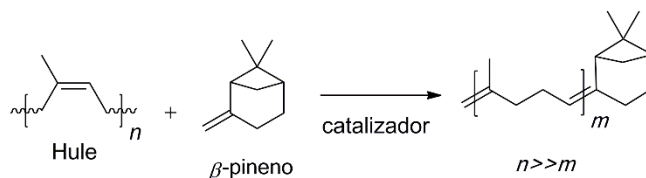
Figura 39. Productos de la metátesis cruzada de HB con β -pineno y *d*-limoneno como ATCs.

En esta sección se reporta por primera vez la metátesis cruzada de los hules naturales aislados de la goma del chicle (TPI y HC) y del guayule (HGP) con β -pineno (99 %), y con el aceite esencial de naranja (96 % *d*-limoneno) como co-reactantes, en presencia de los catalizadores comerciales HG2, G2, G1 y el vinilideno de rutenio VF sintetizado en nuestro laboratorio.

El objetivo de este estudio fue obtener los productos semi-telequéricos (*Am* y *Dm*) con altos rendimientos, a partir de fuentes renovables y también comparar las actividades de los catalizadores comerciales con el Ru-vinilideno VF.

Las reacciones se realizaron siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 2, Sección Experimental 2.3.4.

El Esquema 8 representa la estructura de los oligómeros con grupos terminales monoterpeno y metileno (Am) obtenidos como producto principal de la metátesis cruzada de TPI, HC, y HGP con β -pineno (99 %) como ATC, en presencia de los catalizadores HG2, G2, G1 y VF.



Esquema 8. Metátesis cruzada de los hules naturales TPI, HC, y HGP con β -pineno mediante catalizadores de rutenio.

La Tabla 4 resume los pesos moleculares experimentales de los oligómeros monofuncionalizados (Am) obtenidos a partir de la metátesis cruzada de TPI, HC, y HGP con β -pineno catalizada por HG2, G2, G1 y VF [269]. Con el fin de comparar los catalizadores G1 y VF, se fijó la temperatura a 80 °C ya que se reportó que la actividad catalítica de VF se incrementó al aumentar la temperatura desde 50 a 80 °C en la depolimerización vía metátesis cruzada de HB con aceites cítricos [94, 96, 221]. Las reacciones se realizaron en condiciones en masa. Las cargas de catalizador empleadas (250/1 y 500/1) permitieron la síntesis de los oligómeros deseados de manera selectiva y con un alto rendimiento (73 – 97 %) como se confirmó mediante FT-IR y NMR.

Tabla 4. Metátesis cruzada de TPI, HC, y HGP con β -pineno empleando HG2, G2, G1 y VF como catalizadores (hule/ATC = 1:1, T = 80 °C, t = 24 h, condiciones en masa).

Reacción	Hule	Cat.	C=C/ Cat.	Rend. (%) ^a	M_n (GPC) ^b	M_w (GPC) ^b	M_w/M_n (GPC) ^b
1	TPI	HG2	250/1	88	996	1 795	1,8
2	HC	HG2	500/1	73	1 637	2 095	1,3
3	HC	G2	500/1	92	2 486	5 689	2,3
4	HC	G1	500/1	74	14 929	25 248	1,7
5	HC	VF	500/1	78	13 504	20 164	1,5
6	HGP	HG2	500/1	82	2 216	3 298	1,5
7	HGP	G1	500/1	97	65 781	172 734	2,6
8	HGP	VF	500/1	94	19 454	43 673	2,2

TPI: *trans*-PI aislado de la goma de chicle ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$).

HC: Hule de chicle: 95 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$); 5 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$).

HGP: Hule de guayule 100 % *cis*-PI ($M_n = 5,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,7$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

G1: Catalizador Grubbs de primera generación.

VF: Ru-Vinilideno $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2]$.

^a: Rendimiento de los oligómeros en porcentaje en peso.

^b: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados con respecto a estándares de PS.

Las masas moleculares M_n determinadas a través de GPC variaron desde 996 a 65781 g/mol y las polidispersidades entre 1,3 y 2,9. La Figura 40a expone los cromatogramas obtenidos de la depolimerización de HC (reacciones 2 y 3). Se aprecia una curva monomodal de bajo peso molecular ($M_n = 1\ 637$ g/mol) cuando se empleó HG2; mientras que G2 exhibe una distribución polidispersa. Adicionalmente, para HGP los resultados se muestran en la Figura 40b. Se observan curvas monodispersas en las que se alcanzó una mayor degradación cuando se usó el catalizador HG2, seguido de VF y G1, con valores de $M_n = 2\ 216$, 19 454, y 65 781 g/mol, respectivamente.

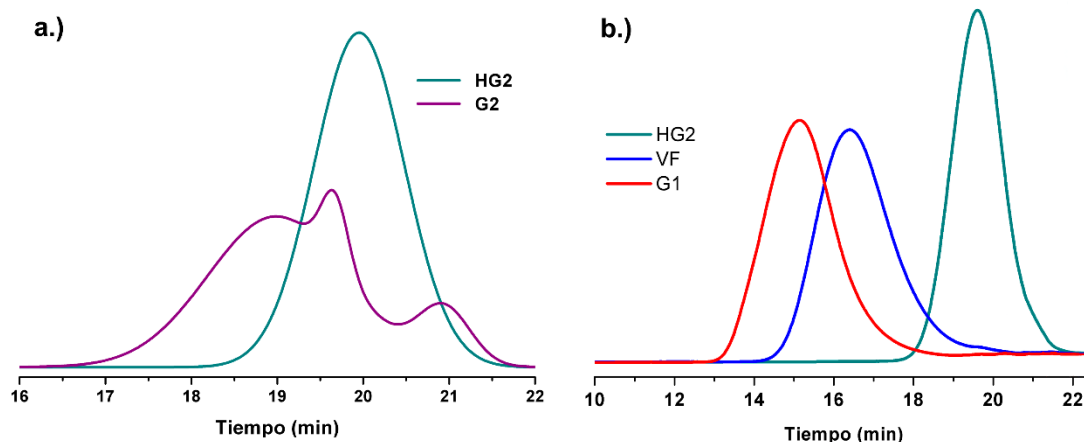


Figura 40. Cromatogramas GPC de los oligoisoprenos obtenidos a partir de la metátesis cruzada de a) HC y b) HGP con β -pineno empleando los catalizadores HG2, G2, G1 y VF.

En la Figura 41 se muestra el espectro IR de los oligoisoprenos (Am) con grupos funcionales monoterpeno y metileno obtenidos a partir del TPI aislado de la goma de chicle. Se observan las siguientes señales: 3074 (tensión =CH en $-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 2960 (tensión asimétrica CH_3), 2915 (tensión asimétrica CH_2), 2849 (tensión simétrica CH_2), 1668 (tensión C=C en $-\text{CCH}_3=\text{CH}-$), 1650 (tensión C=C en -

CCH₃=CH₂), 1444 (deformación CH₂), 1381 (deformación asimétrica CH₃), 1100 (tensión C-C), 885 (flexión fuera del plano de CH₂ en -C=CH₂), 832 (flexión fuera del plano =C-H), 743 (balanceo CH₂), 596 (flexión en el plano C-C) cm⁻¹. Por su parte, los productos obtenidos a partir de HGP presentan bandas similares, su espectro IR se muestra en los anexos (Figura 84).

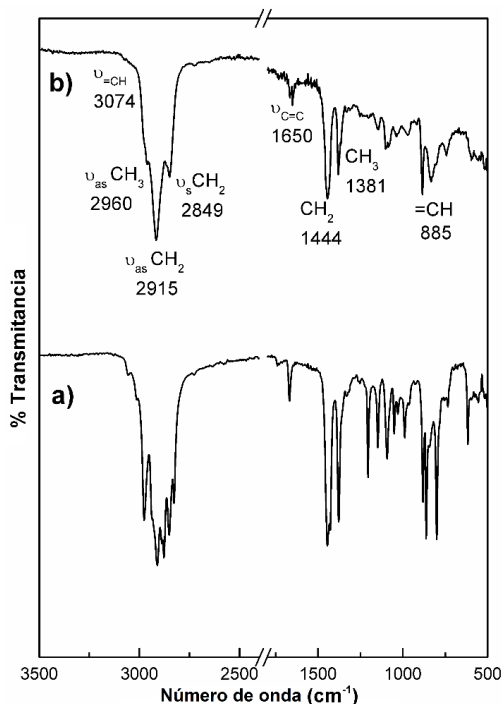


Figura 41. Espectros FT-IR de a) TPI y b) producto de metátesis cruzada con β -pineno (Tabla 4, reacción 1).

Las Figuras 42 y 43 presentan los espectros ¹H NMR del TPI y HGP a) antes y b) después de 24 h de depolimerización por medio de la metátesis cruzada con β -pineno y catalizada por HG2, respectivamente. La Figura 42a presenta desplazamientos químicos del TPI a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,06; 2,00 (CH₂); 1,60 (CH₃) y un pequeño pico a 1,67 (CH₃) ppm, debido a CPI residual (g*). Mientras que HGP muestra señales a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,05 (CH₂) y 1,67 (CH₃) (Figura 43a). Asimismo, en el inciso b) de ambas figuras, se observan nuevos picos a $\delta = 4,92$ (c); 4,70 (a) y 4,68 (b) ppm que corresponden al producto principal *Am*. Mientras que el producto *bis*-vinil (*Cm*) mostró señales a $\delta = 5,39$ (c*); 4,70 (a) y 4,68 (b) ppm. Los picos en la región de 1,2 – 0,9 ppm se atribuyeron a protones alifáticos provenientes del terpeno.

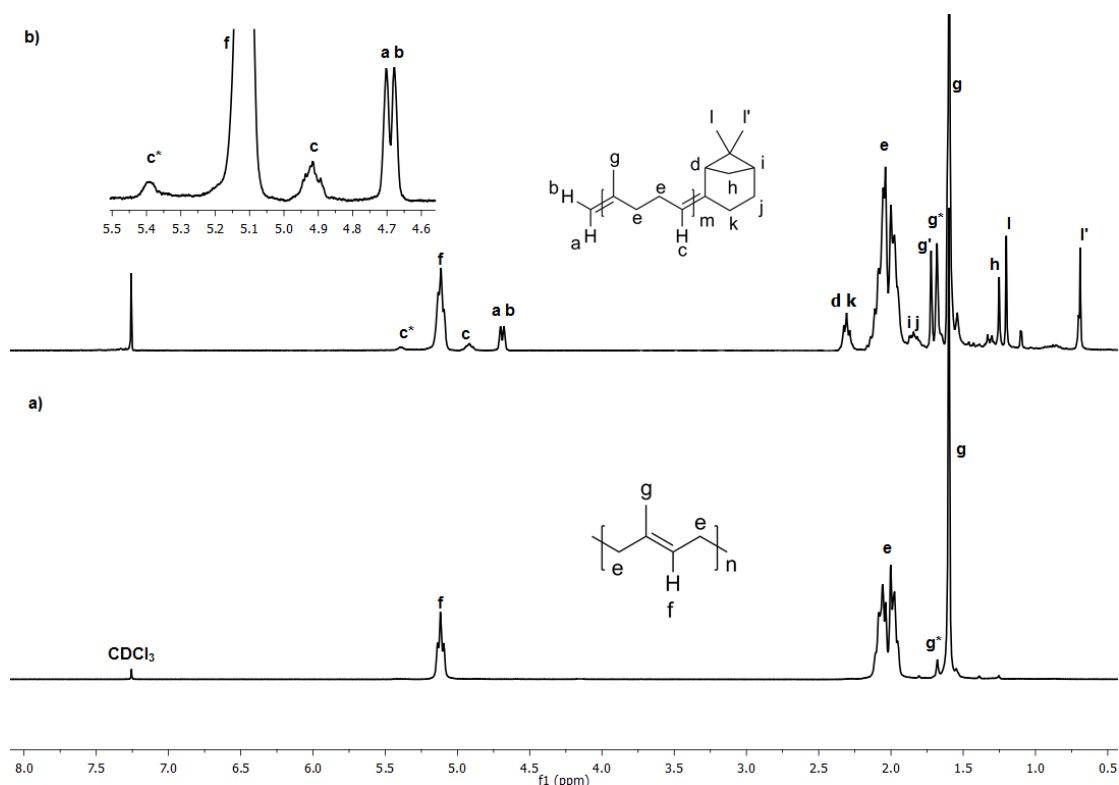


Figura 42. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) TPI y b) producto de metátesis cruzada con β -pineno (Tabla 4, reacción 1).

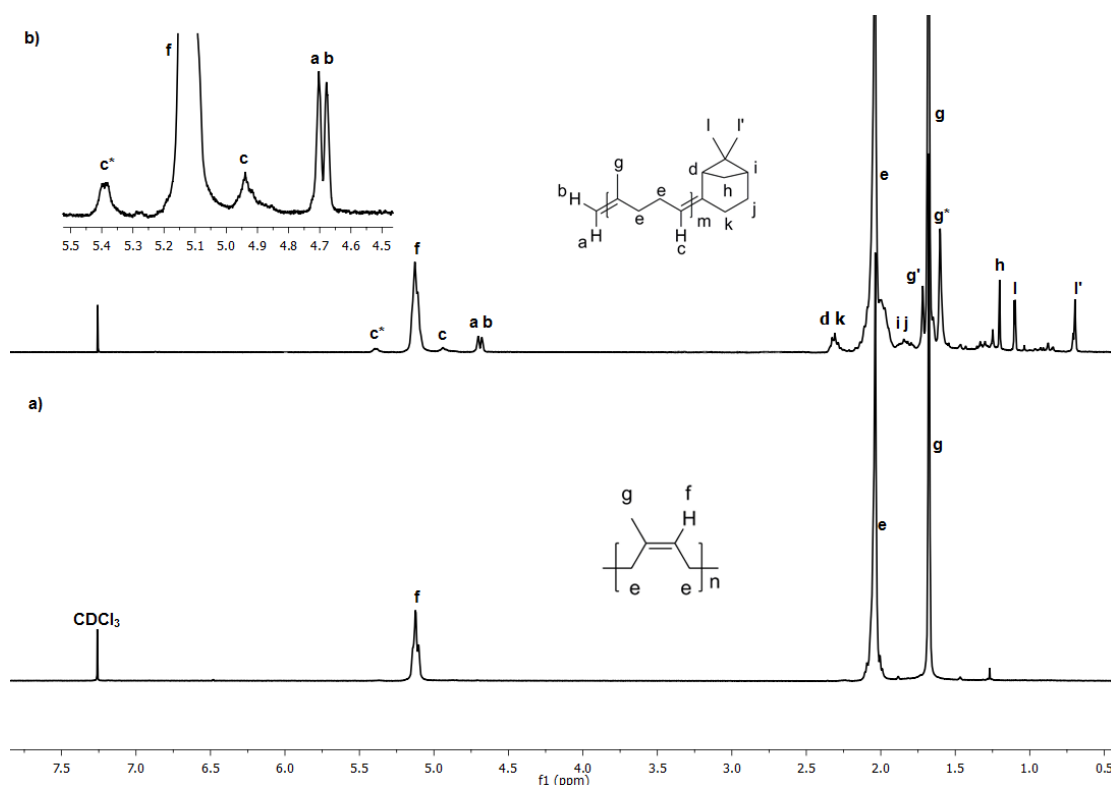


Figura 43. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) HGP y b) producto de metátesis cruzada con β -pineno (Tabla 4, reacción 6).

El espectro ^{13}C NMR del producto de la metátesis cruzada de TPI con β -pineno se muestra en la Figura 44, con los siguientes desplazamientos químicos δ (ppm): 145,9 (C=C terpeno); 135,2; 135,0 (C=C isopreno); 125,1; 124,3 (CH isopreno); 121,4 (C=C); 109,9 (CH₂=C vinilo); 52,6 (CH terpeno); 41,1 (C terpeno); 39,8 (CH₂ isopreno); 32,1; 26,8; 26,4 (CH₂ isopreno); 26,2 (CH₂ terpeno); 23,8 (CH₃ terpeno); 23,5 (CH₃ isopreno); 22,6; 22,1 (CH₂ terpeno); 16,1 (CH₃ isopreno). El espectro obtenido a partir de HGP presenta señales similares y se adjunta en los anexos (Figura 95).

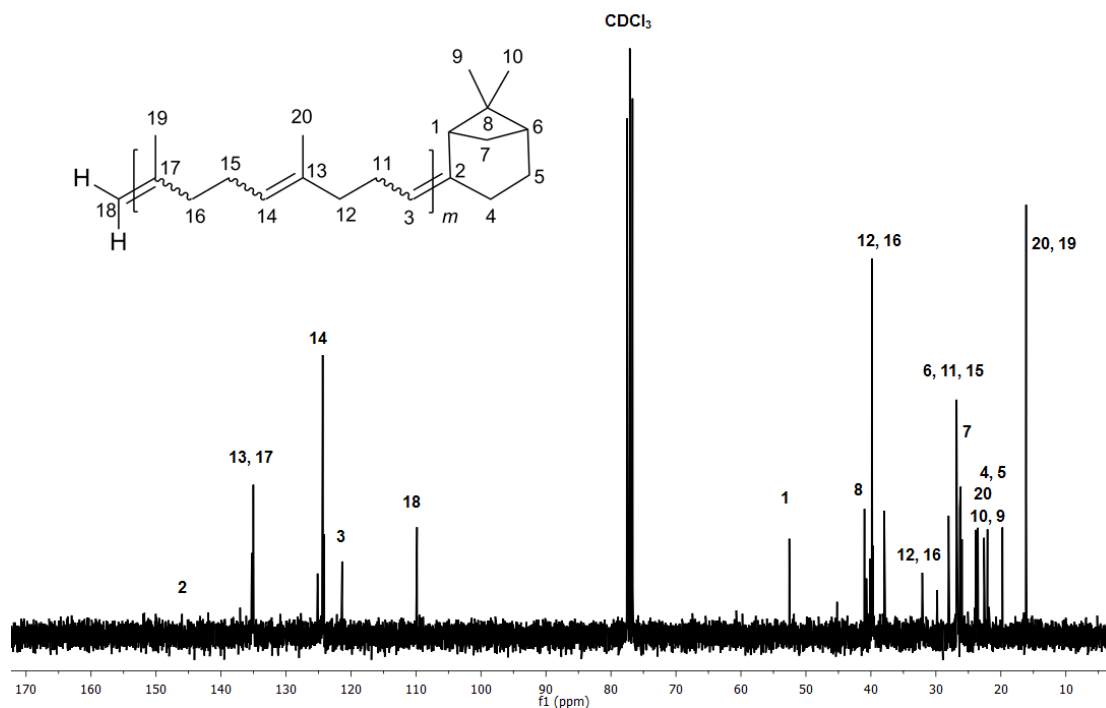
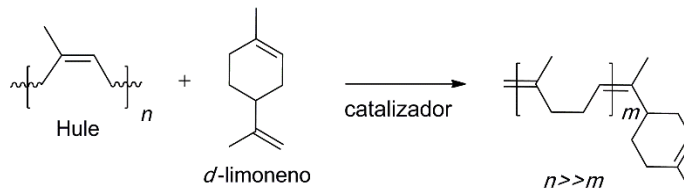


Figura 44. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de TPI con β -pineno (Tabla 4, reacción 1).

El Esquema 9 representa la metátesis cruzada de HC y HGP con el aceite de naranja (96 % *d*-limoneno) como ATC, en presencia de los catalizadores HG2, G2, G1 y VF.



Esquema 9. Metátesis cruzada de los hules naturales HC y HGP con *d*-limoneno mediante catalizadores de rutenio.

Las reacciones se realizaron a 80 °C en condiciones en masa durante 24 h, empleando las relaciones hule/ATC = 1:1 y [C=C]/catalizador = 500/1. Los alquilidenos HG2, G2 y G1, y el vinilideno VF permitieron la síntesis selectiva de productos semi-telequéricos (*Dm*) con un alto rendimiento (72 – 99 %), y distribución de pesos moleculares $Mn = 4\ 077 - 55\ 675$ g/mol, y $Mw/Mn = 1,6 - 2,9$. Estos resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Metátesis cruzada de HC y HGP con aceite de naranja, catalizada por HG2, G2, G1 y VF (hule/ATC = 1:1, [C=C]/cat. = 500/1, T = 80 °C, t = 24 h, condiciones en masa).

Reacción	Hule	Cat.	Rend. (%) ^a	<i>Mn</i> (GPC) ^b	<i>Mw</i> (GPC) ^b	<i>Mw/Mn</i> (GPC) ^b
1	HC	HG2	93	4 077	6 644	1,6
2	HC	G2	89	4 839	7 710	1,6
3	HC	G1	72	14 175	24 445	1,7
4	HC	VF	72	15 096	28 030	1,8
5	HGP	HG2	>99	12 166	24 384	2,0
6	HGP	G1	90	54 197	135 061	2,5
7	HGP	VF	93	55 675	161 287	2,9

HC: Hule de chicle: 95 % *trans*-PI ($Mn = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $Mw/Mn = 1,6$); 5 % *cis*-PI ($Mn = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $Mw/Mn = 2,9$).

HGP: Hule de guayule 100 % *cis*-PI ($Mn = 5,5 \times 10^5$ g/mol; $Mw/Mn = 1,7$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

G1: Catalizador Grubbs de primera generación.

VF: Ru-Vinilideno [RuCl₂(=C=CH(*p*-C₆H₄F))(PCy₃)₂].

^a: Rendimiento de los oligómeros en porcentaje en peso.

^b: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados con respecto a estándares de PS.

La Figura 45a muestra los cromatogramas obtenidos de la depolimerización de HC (reacciones 1 y 2). Mientras que HG2 demuestra una curva bimodal, G2 exhibe una polidispersa.

De la misma manera, se muestran los resultados para HGP en la Figura 45b, la cual presenta distribuciones bimodales en las que de nuevo se logró una mayor degradación con HG2 ($M_n = 12\ 166$ g/mol). Los catalizadores VF y G1 tuvieron valores de M_n similares (55 675 y 54 197 g/mol, respectivamente).

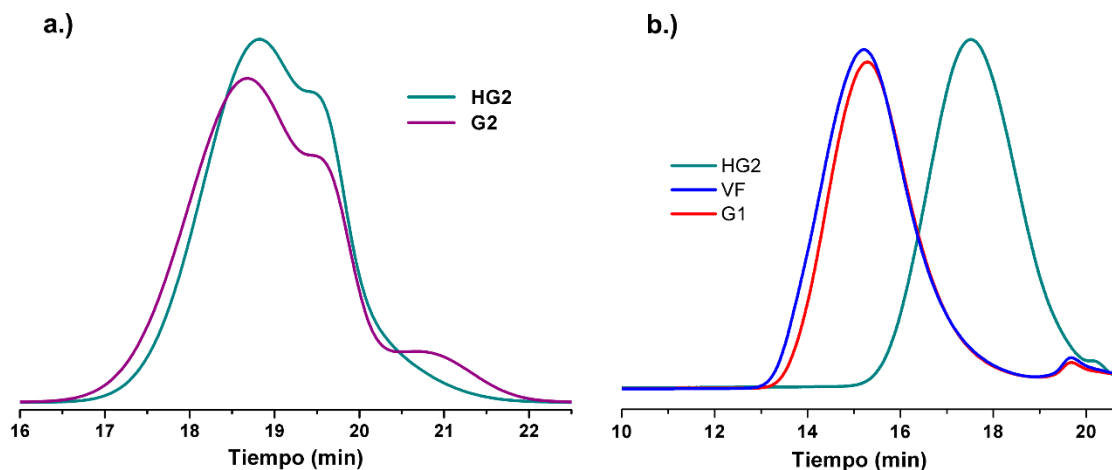


Figura 45. Cromatogramas GPC de los oligoisoprenos obtenidos de la metátesis cruzada con aceite de naranja a partir de a) HC y b) HGP.

El espectro IR de los productos obtenidos de la metátesis cruzada de HGP con el aceite de naranja se muestra en la Figura 46. Se observan las siguientes vibraciones: 3036 (tensión =CH en $-CCH_3=CH_2$), 2960 (tensión asimétrica CH_3), 2914 (tensión asimétrica CH_2), 2852 (tensión simétrica CH_2), 1666 (tensión C=C en $-CCH_3=CH-$), 1446 (deformación CH_2), 1375 (deformación asimétrica CH_3), 1310, 1217 (cabeceo CH_2), 1127 (tensión C-C), 1082 (torsión CH_2), 1038 (balanceo CH_3), 833 (flexión fuera del plano =C-H) cm^{-1} .

El espectro de los productos a partir de HC se presenta en los anexos (Figura 85).

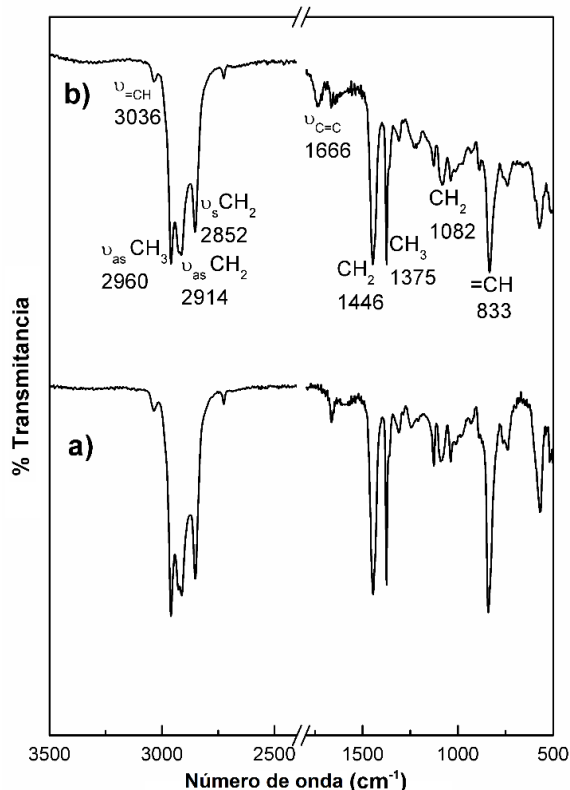


Figura 46. Espectros FT-IR de a) HGP y b) producto de metátesis cruzada con el aceite de naranja (Tabla 5, reacción 5).

Las Figuras 47 y 48 presentan los espectros ^1H NMR del HC y HGP a) antes y b) después de 24 h de depolimerización vía metátesis cruzada con aceite de naranja y catalizada por HG2, respectivamente.

La Figura 47a presenta desplazamientos químicos del HC a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,06; 2,00 (CH₂); 1,60 (CH₃); 1,67 (CH₃) ppm del CPI (g*) y un pico en $\delta = 1,25$ ppm de cera residual. Mientras que HGP muestra señales a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,05 (CH₂) y 1,67 (CH₃) (Figura 48a). Igualmente, en los incisos b) aparecieron nuevas señales en $\delta = 5,39$ (c) ppm del (C=CH) del monoterpeno cíclico. También se observan las señales de los metilenos a $\delta = 4,70$ (a) y 4,68 (b) ppm. Los picos de los protones alifáticos del *d*-limoneno se observan a 1,4 – 1,1 ppm (productos *Dm*).

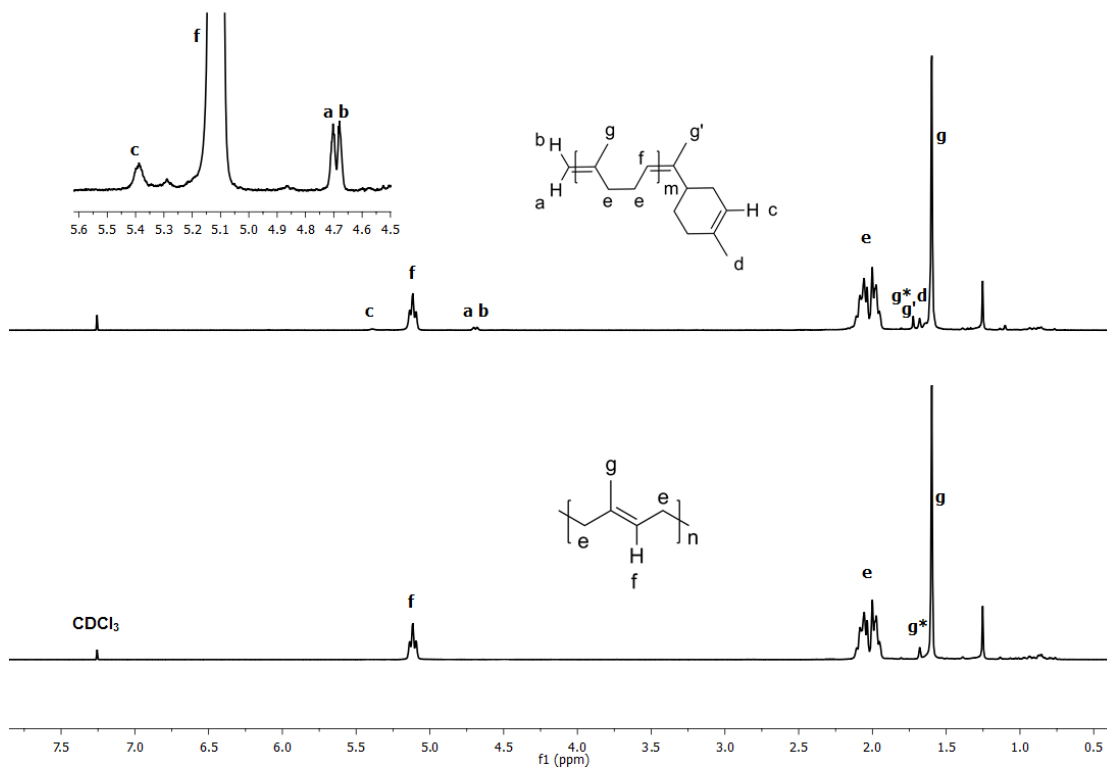


Figura 47. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) HC y b) producto de metátesis cruzada con aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 1*).

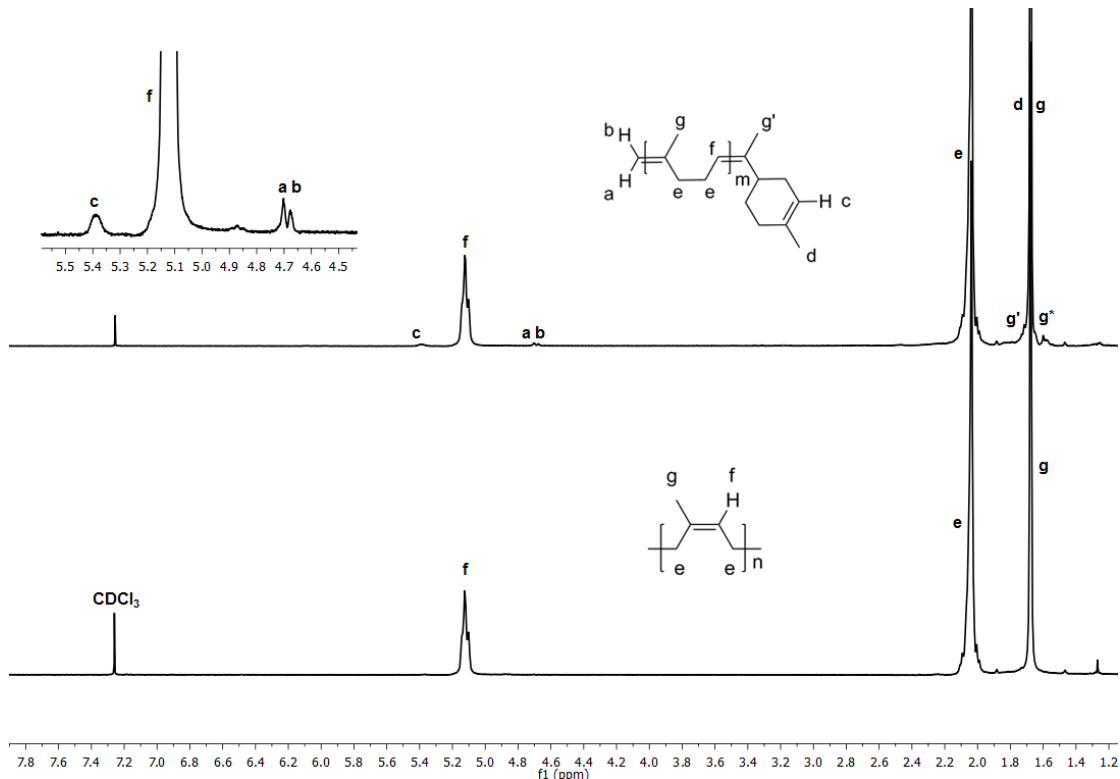


Figura 48. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) HGP y b) producto de metátesis cruzada con aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 5*).

El espectro ^{13}C NMR del producto de la metátesis cruzada de HC con el aceite de naranja se muestra en la Figura 49, el cual presenta los siguientes desplazamientos químicos δ (ppm): 138 (C=C terpeno); 135,1, 134,9 (C=C isopreno); 124,2, 124,0 (CH isopreno); 119,5 (C=C terpeno); 109,7 (CH₂=C vinilo); 39,7 (CH isopreno); 37,8 (C terpeno); 30,8; 29,7; 28,0 (CH₂ terpeno); 26,7 (CH₂ isopreno); 22,5 (CH₃ terpeno); 16,0 (CH₃ isopreno). El espectro obtenido a partir de HGP presenta señales similares y se adjunta en los anexos (Figura 96).

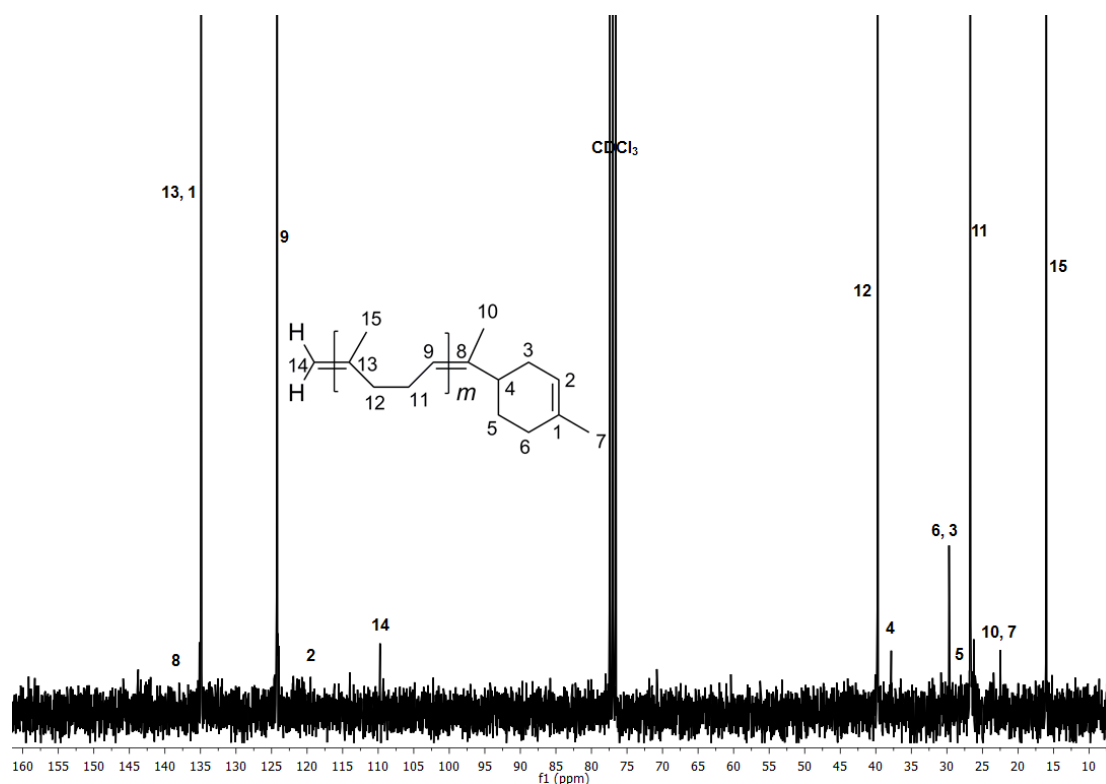


Figura 49. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 1*).

Las masas molares y las polidispersidades de los productos dependieron en gran medida del tipo de catalizador. Cuando se usaron los catalizadores Ru-alquilideno de segunda generación HG2 y G2 se observaron mayores degradaciones comparados con el catalizador de primera generación G1 y el vinilideno VF. Vale la pena señalar que con VF se obtuvieron semi-telequéricos con valores $M_n \times 10^4$ g/mol alrededor de los alcanzados cuando se usó G1 e incluso menores. Además, este Ru-vinilideno mostró una alta estabilidad térmica en la metátesis cruzada de HC y HGP con ambos terpenos como ATCs.

Para los alquilidenos G1 y G2, los estudios experimentales y teóricos indican que la iniciación se produce mediante la disociación y sustitución de un ligante fosfina por un sustrato de olefina lo que resulta en un complejo monoligando [206, 270]. El modelado computacional de estos Ru-alquilidenos reveló que la carga en el centro de Ru se correlaciona con la estabilidad del metalcarbeno monofosfina de Ru de 14-electrones [271]. Esta es una especie deficiente de electrones, por lo que cuando la carga es más positiva, este metalcarbeno es más inestable y activo. Dado que el vinilideno es un donador de electrones fuerte en comparación con el catalizador de alquilideno G1, puede reducir la disociación de la fosfina y aumentar la energía de activación de la reacción de metátesis [94]; lo que podría explicar su mayor estabilidad térmica y a la vez su menor actividad catalítica, la cual se refleja en los pesos moleculares de los productos obtenidos.

La influencia de la concentración del catalizador se estudió en la metátesis cruzada de TPI y HC con β -pineno, ya que se obtuvieron masas moleculares inferiores al aumentar la relación [C=C]/HG2 de 500/1 a 250/1 ($M_n = 1\ 637$ y 996 g/mol, respectivamente). Por lo tanto, es plausible afirmar que la depolimerización por medio de metátesis está correlacionada con el aumento en la concentración de catalizador en la reacción [36].

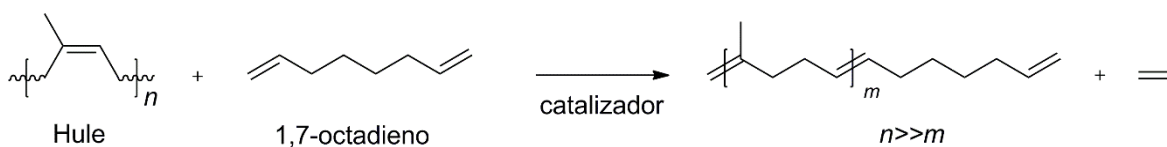
Por otra parte, los estudios computacionales de la metátesis por apertura de anillo del α -pineno y la metátesis cruzada de β -pineno usando G2 y los metalcarbenuos tipo Fischer y de Schrock basado en W, revelaron la importancia del factor estérico tanto en el catalizador de metátesis como en el sustrato [266–267]. De esta forma, cuando se usaron los catalizadores HG2 y G2 se observó una mayor degradación cuando se utilizó como ATC el β -pineno ($M_n = 996 - 2\ 486$ g/mol) en comparación con el aceite de naranja ($M_n = 4\ 077 - 12\ 166$ g/mol). A este respecto, se reportó recientemente un estudio cinético sobre la metátesis cruzada de HB con β -pineno y d -limoneno catalizada por G2, a $50\ ^\circ\text{C}$ y relación molar HB/ATC = 1:1; el cual mostró que la masa molecular de HB disminuyó en tres órdenes de magnitud durante la primera hora de reacción cuando se utilizó β -pineno. Por el contrario, cuando se usó el d -limoneno le tomó más de cinco horas alcanzar ese peso [93].

4.2 METÁTESIS CRUZADA DE HULE DE CHICLE CON 1,7-OCTADIENO

La olefina α,ω -insaturada, 1,7-octadieno se ha explorado en la degradación de llantas de desecho mediante metátesis en presencia de los catalizadores G1 y G2. Las reacciones condujeron a la obtención de oligómeros de butadieno con grupos terminales metileno y microbloques de poliestireno [62].

En este apartado, se llevó a cabo la metátesis cruzada del hule HC con 1,7-octadieno catalizada por el Ru-alquilideno HG2. Se escogió este complejo sustituido con un ligando carbeno NHC por ser robusto y reciclable [217]. Los alquenos terminales formados podrían ser intermediarios importantes para la síntesis de oligómeros y lubricantes [102, 117, 272].

Las reacciones se realizaron a las siguientes condiciones HC/ATC = 1:1,2, [C=C]/HG2 = 500/1, 80 % HC m/v en tolueno anhidro y temperatura ambiente; con el matraz abierto a la atmósfera de aire para probar la actividad y estabilidad del catalizador y también para liberar el etileno formado. Se tomaron alícuotas después de 10 min, 18 h y finalmente 96 h de reacción, las cuales inmediatamente se precipitaron usando un exceso de metanol, el catalizador se desactivó adicionando etil vinil éter a la solución. El Esquema 10 muestra la metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno catalizada por HG2.



Esquema 10. Metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno catalizada por HG2.

La Figura 50 presenta los pesos moleculares de los oligómeros obtenidos experimentalmente mediante GPC. Se observa que la masa molecular de HC disminuyó directamente en función del tiempo, mientras que las distribuciones se mantuvieron monomodales. HG2 resultó ser muy eficiente ya que produjo oligoisoprenos con $Mn = 2\ 981$ g/mol y $Mw/Mn = 1,8$, después de sólo 10 min. Asimismo, a medida que avanzó la reacción Mn siguió disminuyendo hasta alcanzar el valor de $1\ 541$ g/mol ($Mw/Mn = 3,1$) que prácticamente permaneció estable,

aunque aumentó la polidispersidad hasta que se detuvo la reacción a las 96 h ($M_n = 1\,627$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$).

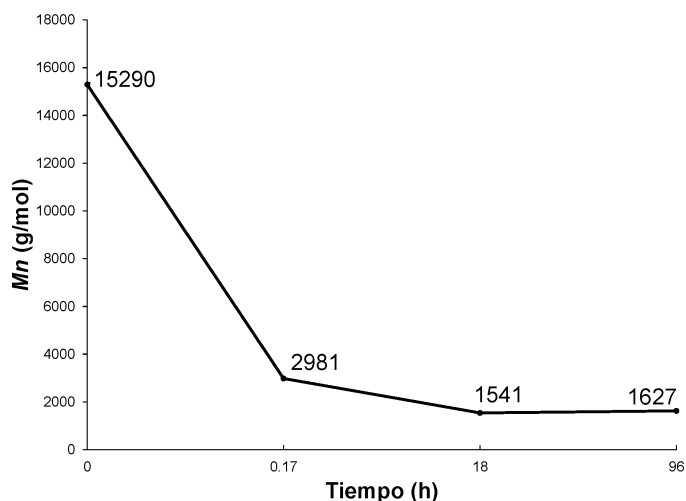


Figura 50. Decrecimiento de la masa molar respecto al tiempo durante la metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno monitoreado por GPC.

Se obtuvieron masas mayores al peso molecular teórico $M_n = 178$ g/mol. Esta diferencia puede atribuirse a que se retiró el $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ de la reacción el cual hubiera contribuido a disminuir aún más la masa molecular de HC mediante la reacción de etenólisis, es decir, la metátesis cruzada con etileno. Además, el 1,7-octadieno tiende a formar ciclohexeno mediante RCM, evitando así que participara íntegramente como ATC.

Los oligoisoprenos α,ω -insaturados se caracterizaron por FT-IR y NMR. Por lo tanto, se corroboró que el catalizador libre de fosfina HG2 es estable al reaccionar al aire, y a su vez mantiene una alta actividad catalítica. Los resultados IR presentan vibraciones similares al HC inicial. El espectro se muestra en los anexos (Figura 86).

La Figura 51 presenta los espectros ^1H NMR del a) HC inicial y b) de los oligómeros después de 18 h de reacción. En la Figura 51b se observa una disminución del pico de los protones olefínicos, lo cual corresponde con un decrecimiento del peso molecular de HC. Además, aparecieron nuevas señales (h, f, f', i, i', d y d') relacionadas a los metilenos. La disminución del metilo (c') en configuración *cis* ($\delta = 1,68$ ppm) es un indicio de que se obtuvieron oligoisoprenos en configuración *trans*, principalmente.

El respectivo espectro ^{13}C NMR se presenta en la Figura 52.

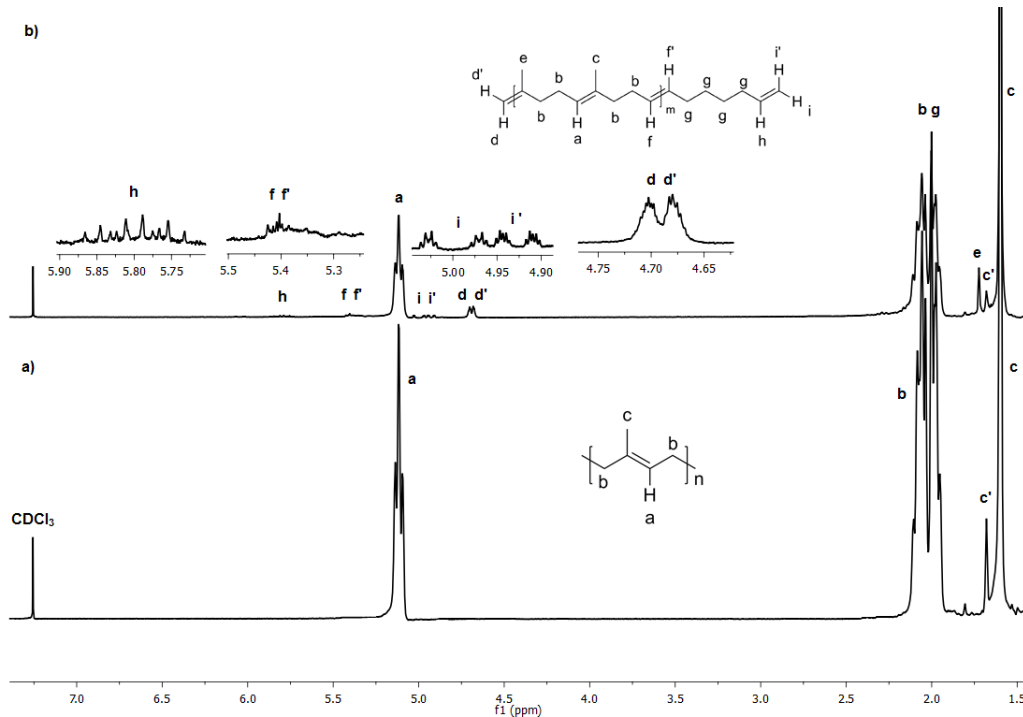


Figura 51. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) HC y b) oligoisoprenos α,ω -insaturados después de 18 h de reacción.

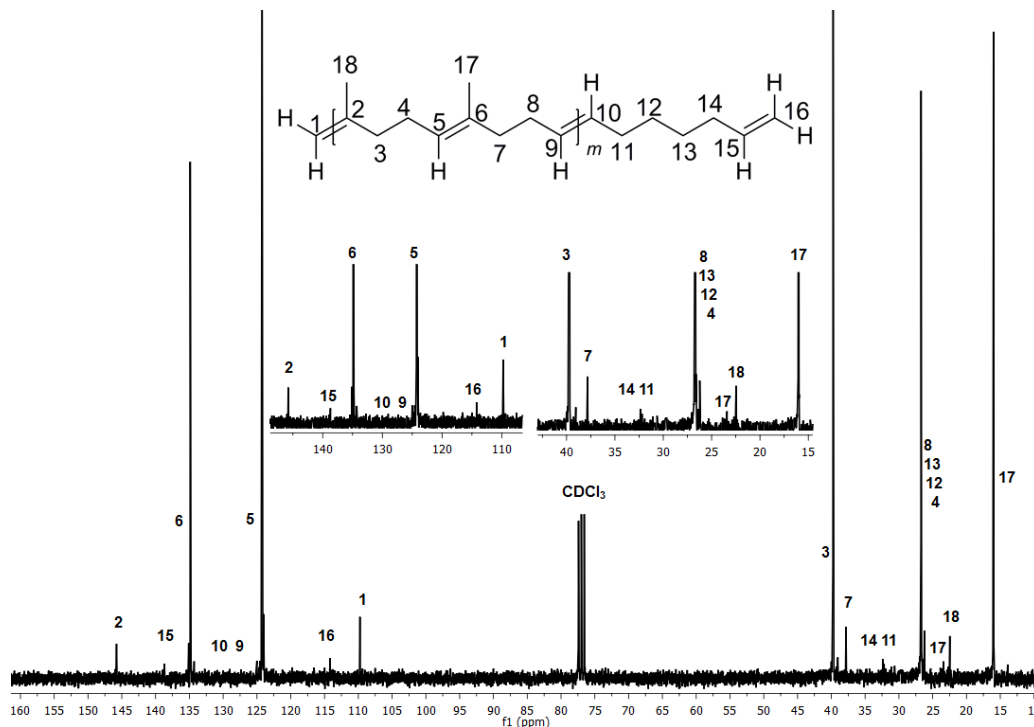


Figura 52. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno como ATC.

4.3 TRITERPENOS PENTACÍCLICOS DE LA RESINA DEL CHICLE COMO AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA EN REACCIONES DE METÁTESIS CRUZADA

En esta sección se llevó a cabo la *self*-metátesis del chicle, la metátesis cruzada de los hules naturales (HC y HGP) y sintéticos (PB y SBS), y la polimerización por metátesis cruzada por apertura de anillo (ROCMP) del 2-norborneno (NB). Cabe resaltar que hasta donde se tiene conocimiento, esta es la primera vez que se reportan este tipo de transformaciones en las que los triterpenos pentacíclicos (59,8% acetato de lupeol) que conforman la resina del chicle (*Manilkara zapota*) se emplearon como ATCs. El objetivo principal fue sintetizar oligómeros con grupos terminales vinilo y triterpeno pentacíclico y polinorborneno (PNB) bio-híbrido.

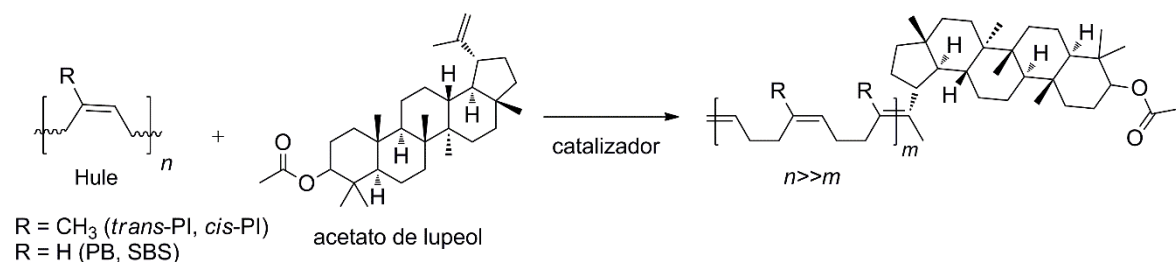
Por una parte, la depolimerización por metátesis cruzada de estos hules naturales (HC y HGP) y de los hules PB y SBS no ha sido estudiada en detalle [59, 88, 94, 97, 273]. Por otro lado, a través de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de cicloolefinas se pueden sintetizar polímeros insaturados hechos a medida. Recientemente, se ha empleado con éxito para sintetizar poliéster a partir de la ω -6-hexadecenlactona, un ingrediente de fragancia que se encuentra en cosméticos decorativos, otros artículos de tocador y productos no cosméticos tales como limpiadores domésticos y detergentes [274].

Por medio de ROMP se han obtenido materiales poliméricos a base de polinorbornendicarboximidaz, los cuales han atraído mucha atención para su uso en membranas de separación de los gases O₂, N₂, CO₂, CH₄ y He [226–227, 275–278]. Asimismo, los polinorbornenos se han propuesto para obtener copolímeros en bloque, redes poliméricas y para recuperar petróleo de derrames entre otras aplicaciones [190, 279–280]. Más aún, los derivados de norborneno se han usado para producir telequéricos cuando la ROCMP se hace en presencia de aceite de aguacate [221], di-ésteres [190, 280–282], di-olefinas, y estireno como agentes de transferencia de cadena [283], y es catalizada por vinilidenos y alquilidenos de rutenio.

En esta sección, se usó el catalizador HG2 (1,3-bis-(2,4,6- trimetilfenil)-2-2-imidazolidinilideno) dicloro (o-isopropoxifenilmetileno), el cual es altamente estable como se demostró en las secciones anteriores. Se ha reportado que estos complejos alquilidenos de rutenio coordinados con un carbeno N-heterocíclico son activos en una amplia variedad de reacciones de metátesis, incluyendo aquellas con olefinas estéricamente demandantes [212, 284].

De los resultados de la caracterización de la goma base del chicle (Capítulo 3, Sección 3.1.9), se observó que la resina está compuesta por: acetato de lupeol (58,9 %), acetato de β -amirina (23,4 %), acetato de α -amirina (8,5 %), y acetato de taraxasterol (8,34 %). Para este conjunto de experimentos se usó la mezcla de estos triterpenos pentacíclicos, ya que el acetato de lupeol por ser el más abundante y poseer un isoprenilo, podría actuar como ATC en las reacciones de metátesis. En este compuesto, los enlaces C=C están más disponibles comparado con los acetatos de α - y β -amirina, donde las insaturaciones están dentro de los pentaciclos. El acetato de taraxasterol también podría reaccionar, pero está presente en una menor proporción.

En el Esquema 11 se representa la *self*-metátesis del chicle y metátesis cruzada de los hules naturales HC y HGP, y sintéticos PB y SBS (estireno 30 % en peso) con la resina de chicle (59,8 % acetato de lupeol), en presencia del catalizador HG2.



Esquema 11. Metátesis cruzada de los hules HC, HGP, PB, y SBS con la resina del chicle, catalizada por HG2.

La Tabla 6 resume los resultados de la *self*-metátesis de chicle (*reacciones* 1 – 3), y de la metátesis cruzada de los hules HC, HGP, PB, y SBS con la resina y el lupeol (*reacciones* 4 – 9). Las reacciones se realizaron en tolueno anhidro a 10, 20, 50, 80 % m/v, y en condiciones en masa, a T = 50 y 80 °C, durante 24 h [269]. Además, se

efectuaron análisis de GC-MS y NMR tanto en las mezclas de reacción como en los productos aislados; y no se encontró evidencia de que la resina de chicle llevara a cabo reacciones de dimerización (*self*-metátesis del acetato de lupeol).

Tabla 6. *Self*-metátesis del chicle y metátesis cruzada de HC, HGP, PB y SBS con la resina del chicle y lupeol como ATC en presencia de HG2, t = 24 h.

Reac.	Hule	ATC	Hule/ ATC	C=C/ Cat.	T (°C)	Rend. (%) ^a	Mn (GPC) ^b	Mw (GPC) ^b	Mw/Mn (GPC) ^b
1	Chicle ^c	-	-	200/1	80	89	2 559	3 565	1,4
2	Chicle ^d	-	-	1000/1	80	79	7 469	10 754	1,4
3	Chicle ^e	-	-	1500/1	80	60	8 651	14 139	1,6
4	HC ^f	Resina chicle	2:1	100/1	80	80	1 605	1 746	1,1
5	HGP ^g	Resina chicle	2:1	500/1	80	89	2 293	2 808	1,2
6	HGP ^h	Resina chicle	2:1	500/1	80	79	1 921	2 595	1,4
7	HGP ⁱ	Lupeol	200:1	500/1	80	>99	39 033	70 022	1,8
8	PB ^j	Resina chicle	1:1	500/1	50	70	2 204	2 960	1,3
9	SBS ^k	Resina chicle	1:1	500/1	80	77	2 300	2 505	1,1

Chicle: 0,82 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$); 15,7 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$); 72,2 % resina; 11,3 % residuo inorgánico.

HC: Hule de chicle: 5 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$); 95 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$).

HGP: Hule de guayule 100 % *cis*-PI ($M_n = 5,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,7$).

PB: Polibutadieno 98 % *cis*-PB ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,3$).

SBS: Copolímero estireno-butadieno en bloque (30 % PS, $M_n = 2,1 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,5$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

^a: % rendimiento de oligómeros en peso.

^b: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados con respecto a estándares de PS.

^c: La goma base del chicle se disolvió en tolueno a una concentración 10% m/v.

^d: La fracción orgánica del chicle (18,6 % poliisopreno y 81,4% resina) se disolvió en tolueno a una concentración 10 % m/v.

^e: La fracción orgánica del chicle se disolvió en tolueno a 20 % m/v.

^f: El HC y la resina del chicle se disolvieron en tolueno a 10 % m/v.

^g: El HGP y la resina del chicle se disolvieron en tolueno a 20 % m/v.

^h: La reacción se llevó a cabo a condiciones en masa.

ⁱ: El HGP y el lupeol se disolvieron en tolueno a 80 % m/v.

^j: PB y la resina del chicle se disolvieron en tolueno a 50 % m/v.

^k: SBR y la resina del chicle se disolvieron en tolueno a 50 % m/v.

En la primera etapa se llevó a cabo la *self*-metátesis de la goma del chicle (*reacción* 1), y de la fracción orgánica de la goma del chicle, es decir, se aislaron los poliisoprenos y la resina (*reacciones* 2 – 3). En el caso del chicle crudo (0,82 % *cis*-PI; 15,7 % *trans*-PI; 72,2 % resina; y 11,3 % residuo inorgánico), se observó que el oxalato de calcio monohidratado no causó interferencia o desactivación del catalizador, ya que no es soluble en el medio de reacción (tolueno anhidro). Esto se infirió al observar el notable descenso en el peso molecular $M_n = 2\ 559$ g/mol, cuando se empleó una concentración alta de catalizador ($C=C/HG2 = 200/1$). En cuanto a la *self*-metátesis de la fracción orgánica del chicle, la menor depolimerización ($M_n = 7\ 469$ y $8\ 651$ g/mol) puede atribuirse a la menor carga de catalizador (1000/1 y 1500/1, respectivamente).

En la segunda etapa, se llevó a cabo la metátesis cruzada del hule de chicle HC aislado de la goma base (*reacción* 4), y los hules HGP, PB y SBS con la resina de chicle y el estándar de lupeol, para comprobar que la resina está actuando como ATC (*reacciones* 5 – 9).

De la Tabla 6 se observó que, cuando la reacción se realizó en condiciones en masa, resultó en un mayor decrecimiento del peso molecular (*reacción* 6). Por lo tanto, el aumento en la concentración del catalizador se correlaciona con la disminución del peso molecular. Además, realizar estas reacciones en masa resulta ventajoso, ya que se puede evitar usar disolvente en exceso, lo cual contribuye a que este proceso sea más económico y ecológico.

Por otro lado, la baja degradación de HGP con lupeol podría atribuirse a la alta relación hule/ATC utilizada (200:1), ya que se ha visto que la disminución de la masa molecular está directamente relacionada con el aumento de la concentración de ATC (*reacción* 7) [36, 98–99]. En cuanto a PB y SBS se notó que, variar la temperatura de reacción de 80 a 50 °C tiene un efecto moderado sobre la actividad del catalizador; por lo que resulta conveniente realizar este tipo de reacciones a temperaturas más bajas.

A partir de estos resultados se puede inferir que el acetato de lupeol presente en la resina del chicle actúa como un ATC, logrando la depolimerización de los hules tanto naturales como sintéticos. Además, el catalizador HG2 mostró alta actividad, rendimiento (60 – 99 %), y selectividad hacia la síntesis de los oligómeros con grupos terminales triterpeno pentacíclico y vinilo, como se confirmó por FT-IR, ^1H (^{13}C) NMR, y GPC (Figuras 53 – 58). Vale la pena señalar que los productos di-éster y *bis*-vinilo no se obtuvieron para las condiciones de reacción elegidas, ni siquiera en las reacciones de *self*-metátesis del chicle, donde la resina se encontraba en exceso. Las masas moleculares M_n de los oligómeros variaron de 1 605 a 39 033 g/mol y M_w/M_n entre 1,1 y 1,8. Esta baja polidispersidad denota un proceso de depolimerización bien controlado con el catalizador HG2.

El análisis GC-MS reportó la formación de los oligómeros cíclicos, pero no los productos de metátesis cruzada; esto probablemente debido al alto peso molecular de los mismos. La presencia de ciclos se explica por las reacciones concomitantes de metátesis intramolecular de estas poliolefinas. Además, cuando se depolimerizó HGP se produjo el tetrámero ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$; $MW = 272$ g/mol; 1,05 %) y el pentámero ($\text{C}_{25}\text{H}_{40}$; $MW = 340$ g/mol; 1,4 %). Por otra parte, PB condujo a la formación del trímero cíclico 1,5,9-ciclododecatrieno ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$; $MW = 162$ g/mol; 0,4 %) que es el producto cíclico más favorecido termodinámicamente [74, 83, 285].

Los análisis IR y NMR de los productos de *self*-metátesis del chicle y metátesis cruzada de HC con su resina reportan espectros idénticos, lo que confirma la formación selectiva de los oligoisoprenos mono-ésteres. A continuación, se presentan las señales en el IR de los productos de *self*-metátesis del chicle: 3055 (tensión de =CH en $-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 2916 (tensión asimétrica CH_2), 2851 (tensión simétrica CH_2), 1734 (tensión C=O), 1647 (tensión C=C en $-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 1445 (deformación asimétrica CH_2), 1377 (deformación asimétrica CH_3), 1241 (tensión asimétrica C-O-C), 1205 (tensión C-C + flexión en el plano CH_3), 1147 (C- CH_3 *trans* - $\text{CCH}_3=\text{CH}$), 1027 (balanceo CH_3), 883 (flexión fuera del plano de CH_2 en $-\text{C}=\text{CH}_2$), 861 (flexión fuera del plano =C-H), 800 (flexión fuera del plano =C-H de C-H en *trans* -C=CH-) cm^{-1} . El espectro se muestra en los anexos (Figura 87).

Asimismo, los productos obtenidos a partir de HGP presentan bandas similares a las anteriores. El espectro IR se presenta en la Figura 53, donde se observan picos intensos que corresponden a la funcionalización con la resina en 1732 (tensión C=O) y 1241 (tensión asimétrica C-O-C) cm^{-1} .

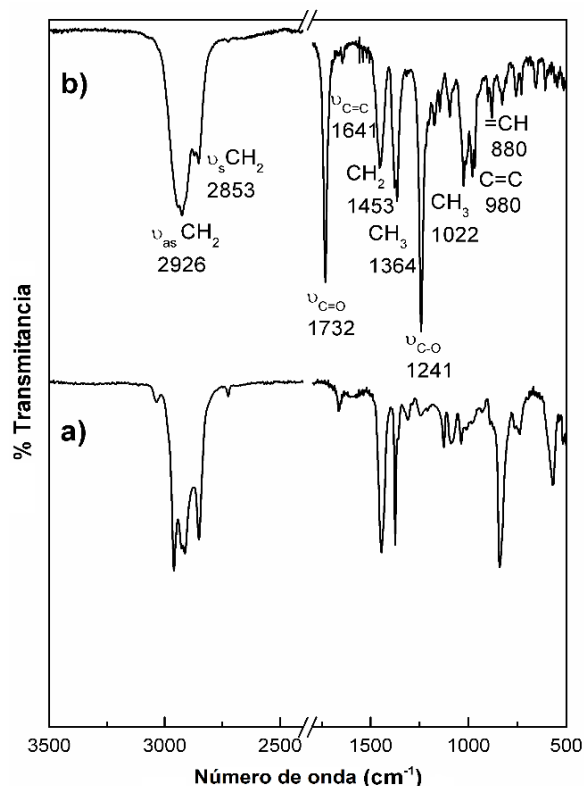


Figura 53. Espectros FT-IR a) HGP y b) producto de la metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 5).

La Figura 54 muestra los espectros de ^1H NMR de a) la fracción hulosa del chicle HC y b) después de 24 h de metátesis cruzada con la resina de chicle. La Figura 54a muestra los desplazamientos químicos debidos a los polímeros *trans*-PI y *cis*-PI a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,06; 2,00 (CH₂); 1,67; 1,60 (CH₃) ppm. El pico a $\delta = 1,25$ ppm corresponde a cera residual en la goma de chicle.

La Figura 54b presenta los desplazamientos químicos de los oligómeros con grupos triterpenos pentacíclicos y vinilo en sus extremos. Aparecieron nuevos picos debido a protones olefínicos ($\delta = 5,25$ ppm) y vinílicos a $\delta = 4,69$ y $4,68$ ppm. El metino unido al acetilo se observa a $\delta = 4,48$ ppm. El acetilo aparece a 2,05 ppm y los metilos a δ (ppm): 1,69 (H-30); 1,03 (H-25); 0,94 (H-28); 0,87 (H-23); 0,85 (H-24);

0,84 (H-26); y 0,80 (H-27). Los picos por debajo de 2 ppm de los (CH₃, CH₂ y CH) alifáticos se asignaron al esqueleto del triterpeno pentacíclico. Además, se observa un aumento en la señal a $\delta = 1,67$ ppm debida al metilo (i).

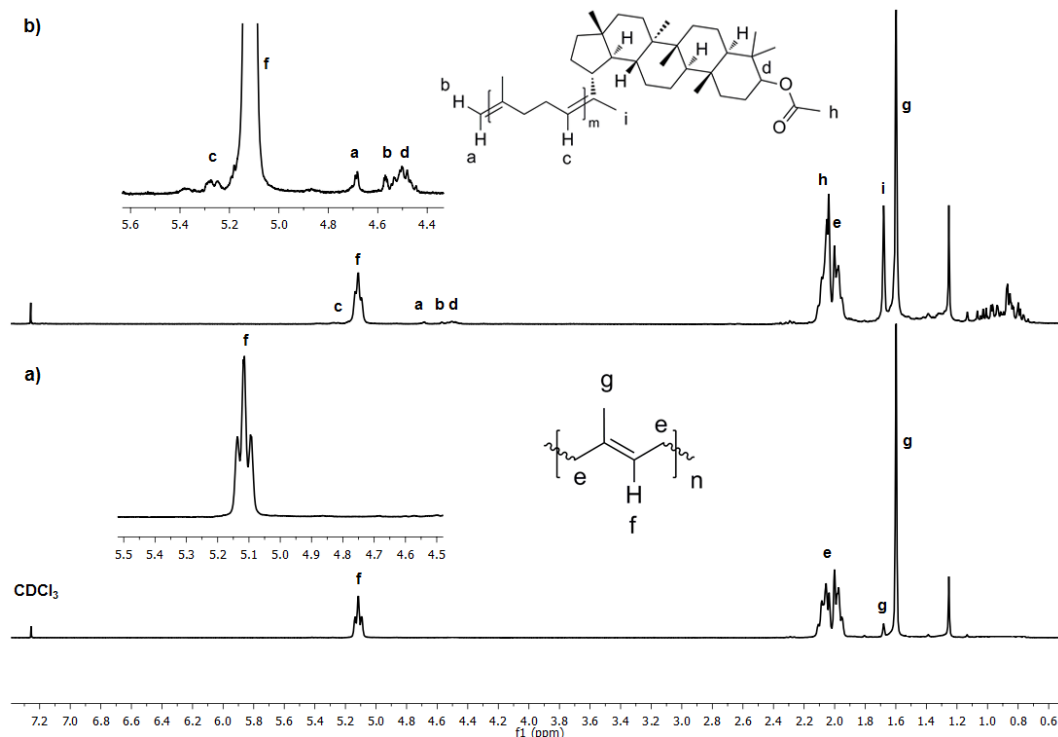


Figura 54. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) HC y b) después de 24 h de metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 4).

La Figura 55 presenta los espectros ¹H NMR de a) HGP inicial y b) después de 24 h de metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 5). En el inciso a) se observan los desplazamientos químicos correspondientes al *cis*-PI puro a $\delta = 5,12$ (CH=C); 2,04 (CH₂); 1,68 (CH₃). En el inciso b) se observan nuevas señales a $\delta = 5,25$; 4,69; 4,68; 4,48; 2,05 ppm y por debajo de 2 ppm que corresponden al producto semi-telequérico como en el caso anterior. También se nota que hubo isomerización de los metilos de *cis* a *trans*, ya que apareció el pico (g*) a $\delta = 1,60$ ppm [36, 286].

Los resultados ¹³C NMR de los oligómeros de la metátesis cruzada de HC y HGP con la resina de chicle son similares. En la Figura 56 se muestra el espectro obtenido a partir de HGP. El correspondiente a partir de HC se adjunta en los anexos (Figura 97).

Los desplazamientos químicos (δ) de los productos a partir de HGP se enlistan a continuación: 170,94 (C=O); 150,85; 135,12 (C); 124,98; 124,25; 121,90 (CH); 109,34 (=CH₂); 80,90; 55,32; 50,28; 47,58 (CH); 42,94; 42,00 (C); 40,79 (CH₂); 38,40 (C); 35,52; 32,81 (CH₂); 28,06; 27,28; 26,36; 23,41; 21,29 (CH₃); 18,19 (CH₂); 17,97; 16,82; 16,47; 15,93; 14,46 (CH₃) ppm.

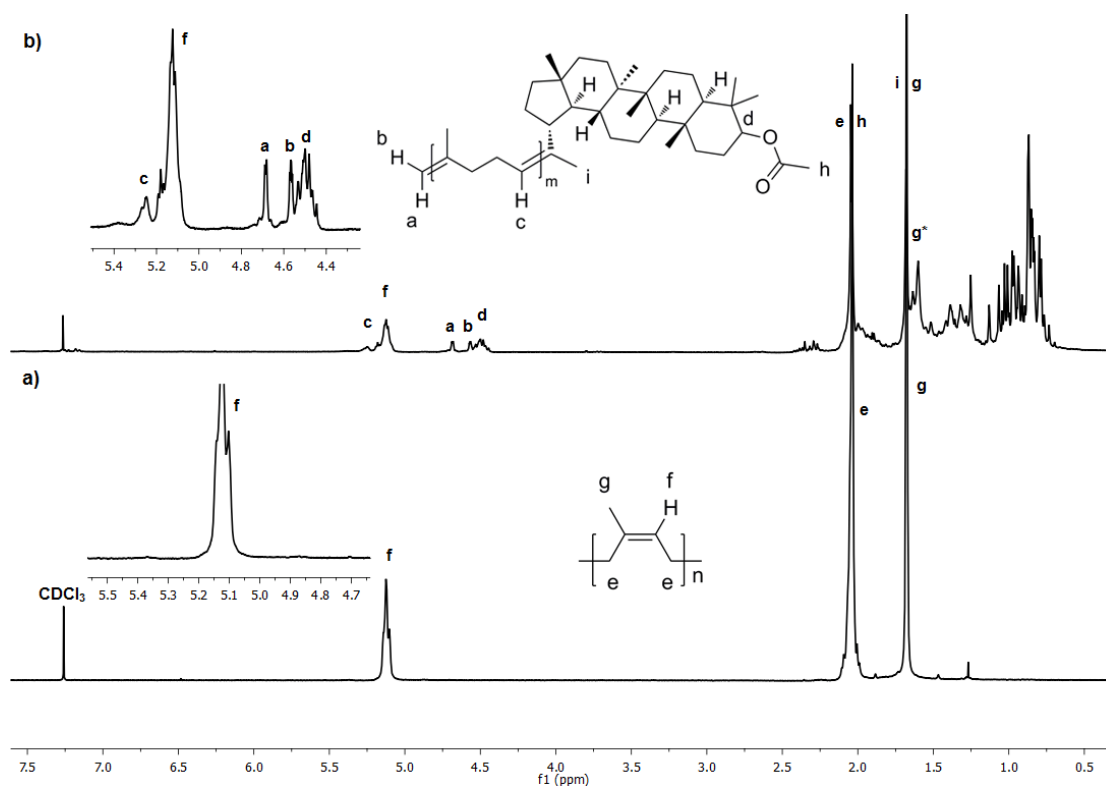


Figura 55. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) HGP puro y b) después de 24 h de metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 5*).

Por otra parte, los resultados de IR y NMR de los productos de la metátesis cruzada de HGP con el lupeol no presentan señales apreciables de los grupos terminales provenientes del lupeol, lo cual puede atribuirse al alto peso molecular de los productos. El espectro IR se adjunta en los anexos (Figura 88).

Respecto a la metátesis cruzada de los hules sintéticos PB y SBS con la resina de chicle, se observan señales características de los oligómeros mono-funcionalizados. Así, los espectros IR de ambas muestras presentan bandas intensas a 1732 (tensión C=O) y 1243 (tensión asimétrica C-O-C) cm⁻¹; los cuales se muestran en los anexos (Figura 89 y 90, respectivamente).

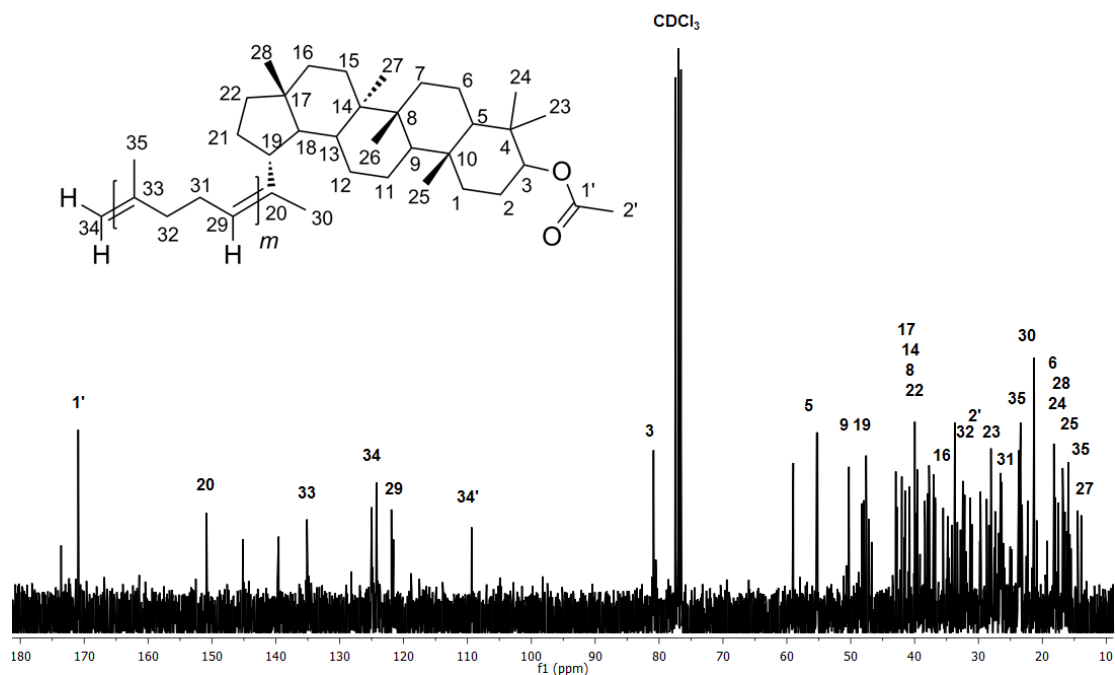


Figura 56. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 5*).

La Figura 57 presenta los espectros ^1H NMR de a) PB y b) después de la metátesis cruzada de PB con la resina de chicle a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 h. El *cis*-PB inicial presenta señales en $\delta = 5,42 - 5,34$ ($\text{CH}=\text{CH}$) y $2,11 - 2,03$ (CH_2) ppm y un pequeño pico debido a 1,2-PB en $\delta = 4,98 - 4,92$ ($\text{CH}_2=\text{C}-$) ppm.

En el espectro del producto se nota la disminución de los picos de PB y la isomerización a *trans*-PB en $\delta = 5,39$ ($\text{CH}=\text{CH}$; *g*) y $2,03$ (CH_2 ; *f*) ppm. Las nuevas señales debidas a los grupos terminales aparecieron en $\delta = 5,66$ ($\text{CH}=\text{CH}$, *g'*); $4,69$; $4,68$ ($\text{C}=\text{CH}_2$; *a*, *b*); $4,48$ ($\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$; *e*); $2,05$ ($-\text{OCOCH}_3$; *h*); $1,67$ (*cis* - $\text{CH}=\text{CCH}_3$; *d*); $1,60$ (*trans* - $\text{CH}=\text{CCH}_3$; *d*); los protones alifáticos del esqueleto del triterpeno pentacíclico (CH_3 , CH_2 y CH) muestran picos por debajo de 2 ppm. De nuevo, el pico a $\delta = 1,25$ ppm se atribuye a la cera residual en la resina.

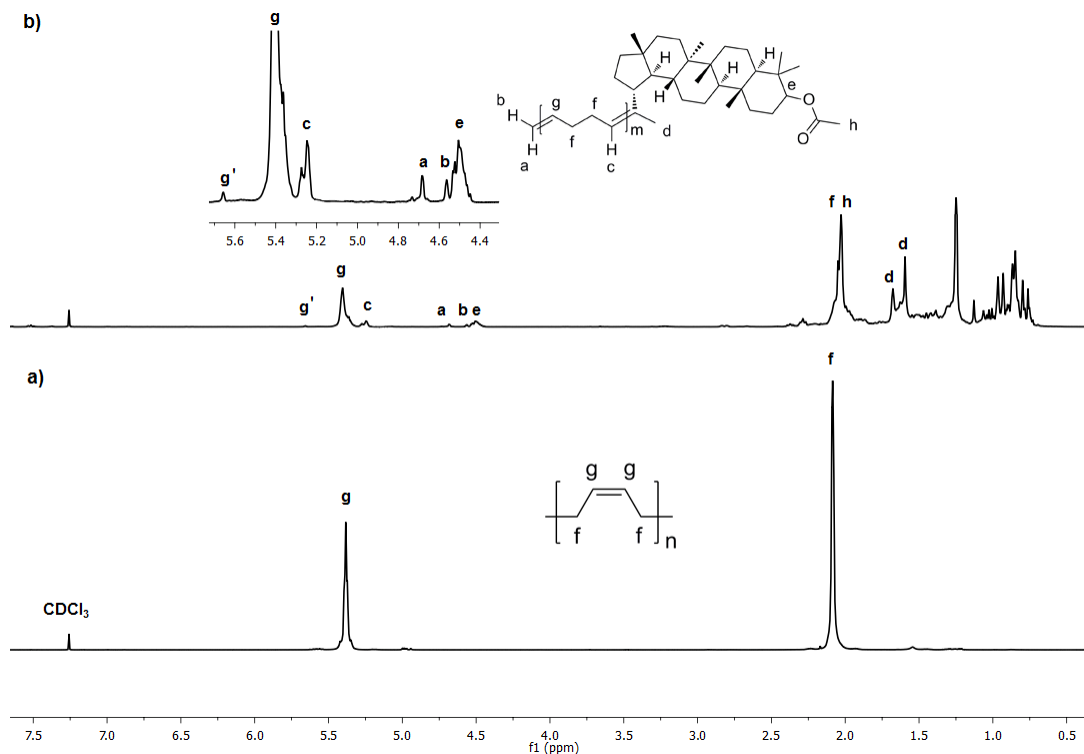


Figura 57. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) PB y b) después de 24 h de metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 8).

La Figura 58 exhibe los espectros ¹H NMR de a) SBS y b) productos de la metátesis cruzada con la resina de chicle (Tabla 6, reacción 9). Con respecto al SBS, los desplazamientos químicos para los bloques *cis* y *trans*-PB aparecen a $\delta = 5,42 - 5,37$ (CH=CH; g) y 2,07 – 2,03 (CH₂; f) ppm. Además, se observan pequeños picos debido al isómero 1,2-PB (CH₂=C-) a $\delta = 4,98 - 4,92$ ppm. Las unidades PS mostraron picos en las regiones 7,10 – 7,07; 6,48 (aromático); 2,27 (CH); 1,90 (CH₂); 1,43 (CH₂).

En la Figura 58b, resalta la disminución en la intensidad de los picos de PB, de nuevo aparecieron señales correspondientes a los oligómeros con grupos terminales provenientes del acetato de lupeol (g', c, a, b, e, h, d) y la cera de la resina ($\delta = 1,25$ ppm). Por otra parte, se aislaron los bloques PS con $M_n = 1,8 \times 10^4$ g/mol.

Los oligómeros semi-telequélidos obtenidos a partir de PB y SBS presentaron señales similares en la resonancia de carbono.

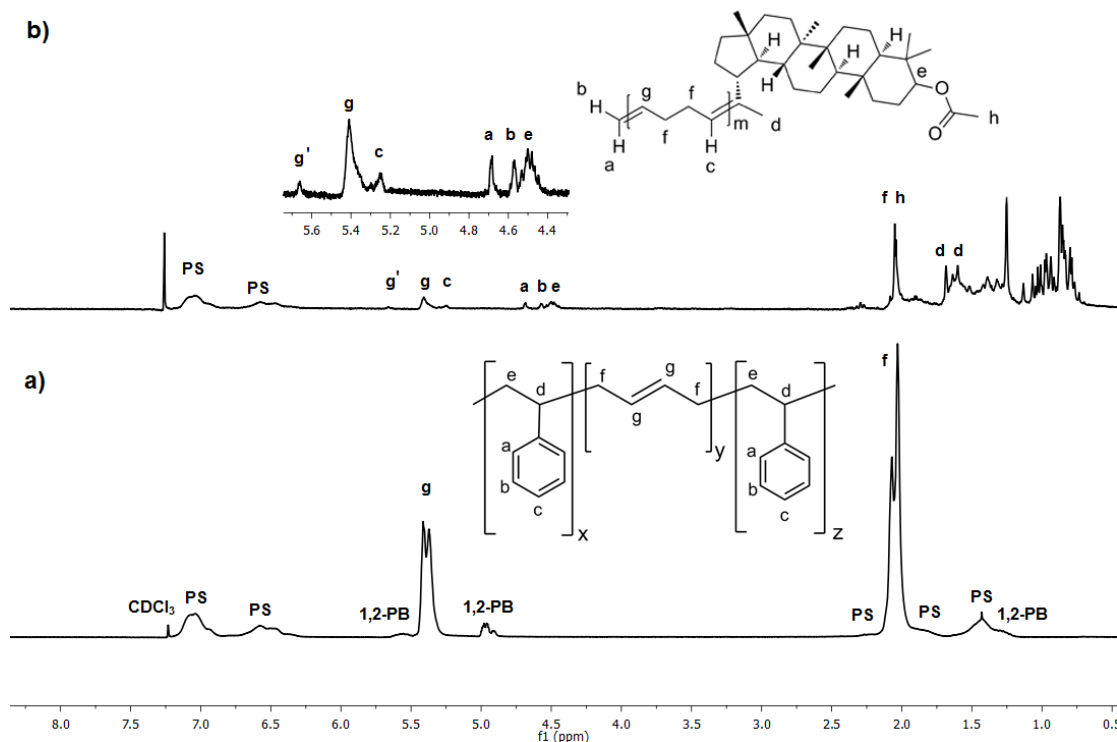


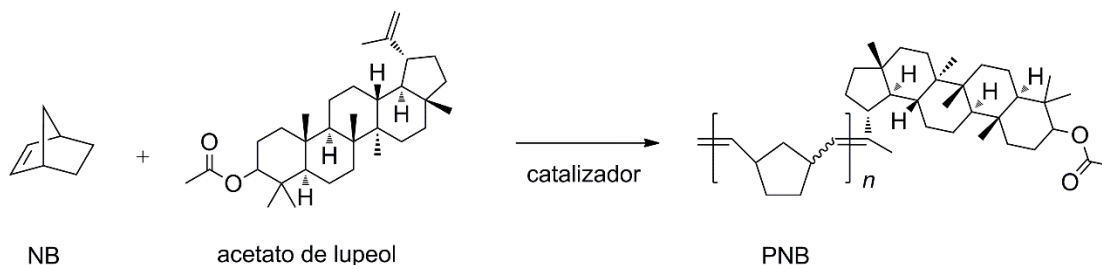
Figura 58. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) SBS y b) producto de la metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 9).

El análisis ¹³CDEPTQ de la muestra obtenida a partir de PB presenta los desplazamientos químicos δ (ppm): 170,97 (C=O); 145,96 – 143,59 (C); 130,01 – 129,43; 117,60 (CH); 109,36 (=CH₂); 81,15 – 80,55; 55,32; 50,77; 48,86; 47,57 (CH); 43,53; 42,83; 41,62 (C); 40,0; 39,76 (CH₂); 37,84 (C); 36,08; 34,83; 32,72; 29,71; 28,07; 27,41 (CH₂); 21,31; 16,74; 15,87; 13,15 (CH₃). El espectro se muestra en los anexos (Figura 98).

Se destaca la selectividad hacia los oligómeros mono-funcionalizados, ya que no hay señales que demuestren la formación de productos *bis*-vinilo y di-éster en los análisis IR y NMR de los productos de estas depolimerizaciones.

A partir de estos resultados, se decidió emplear la resina del chicle como ATC en la polimerización vía metátesis cruzada por apertura de anillo (ROCMP) del 2-norborneno (NB), para sintetizar un polímero bio-híbrido.

El Esquema 12 muestra la ROCMP del monómero 2-norborneno (NB) con la resina de chicle. La reacción se llevó a cabo en un solo paso, durante 24 h y fue catalizada por HG2. La Tabla 7 presenta los resultados de la síntesis del polinorborneno bio-híbrido (PNB).



Esquema 12. Síntesis de polinorborneno (PNB) vía ROCMP empleando la resina del chicle como ATC en presencia del catalizador HG2.

Tabla 7. ROCMP de NB con la resina del chicle como ATC catalizada por HG2.

Reacción	NB/ATC	NB/Cat.	Rend. (%) ^a	<i>Mn</i> (GPC) ^b	<i>Mw/Mn</i> (GPC) ^b	<i>Trans</i> (%) ^c	Incorporación resina (%) ^d
1	10:1	1000/1	66	15 473	2,2	72	13,29

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

NB: 2-norborneno.

Tolueno anhidro como disolvente, concentración inicial del monómero = 1,0 M, T = 80 °C, t = 24 h, atmósfera de N₂.

^a: Rendimiento de los oligómeros en porcentaje en peso.

^b: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados relativos a PS.

^c: Porcentaje de olefina *trans* en la cadena de polímero, determinado por ¹H (¹³C) NMR.

^d: Determinado mediante TGA.

En la ROCMP de NB, se separó el PNB de alto peso molecular casi en el instante en que se añadió la solución de catalizador. A medida que pasaba el tiempo el peso molecular del polímero fue disminuyendo y eventualmente se disolvió, debido a que las especies propagantes de Ru (y el catalizador residual) llevaron a cabo transferencia de cadena con el ATC. Se observó que la metátesis entre el catalizador HG2 y la resina de chicle es mucho más lenta que la reacción de polimerización, de modo que los triterpenos pentacíclicos no interfieren durante la polimerización de NB.

El polímero se aisló con un rendimiento de 66 % y una distribución de masas monomodal *Mn* = 15 473 g/mol con *Mw/Mn* = 2,2 determinado por GPC (Figura 59).

Cabe destacar que la polimerización pudo realizarse exitosamente con una relación NB/HG2 = 1000/1 con control del peso molecular.

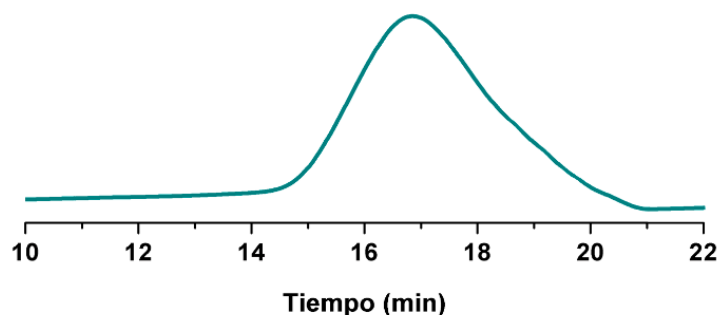


Figura 59. Cromatograma GPC del PNB obtenido de la ROCMP de NB con la resina del chicle.

Los análisis FT-IR, ^1H (^{13}C) NMR confirman la síntesis selectiva del polinorborneno que posee un vinilo y un triterpeno pentacíclico en cada extremo de la cadena. El voluminoso anillo de ciclopentano en la cadena principal restringe la flexibilidad del segmento, lo que resulta en una transición vítrea T_g relativamente alta de $46,5\text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto, a temperatura ambiente es un sólido (vidrioso). La estabilidad térmica se midió mediante el análisis termogravimétrico (TGA) el cual arrojó una temperatura de descomposición $T_d = 432,2\text{ }^\circ\text{C}$. Los termogramas TGA y DSC se muestran en las Figuras 63 y 64, respectivamente.

Empleando ^1H NMR se estimó $M_n = 8\ 754\text{ g/mol}$ mediante la integración de los protones de los extremos de la cadena del polímero relativa a los protones internos, suponiendo la incorporación completa del acetato de lupeol. También se llevó a cabo un análisis DRX al polímero y se comprobó que se trata de un polímero amorfo (Figura 65).

La Figura 60 presenta los espectros FT-IR del a) monómero NB y b) el producto de la ROCMP con la resina del chicle, el cual presenta las siguientes bandas características FT-IR (cm^{-1}): 2939 (tensión asimétrica CH_2), 2862 (tensión simétrica CH_2), 1735 (tensión $\text{C}=\text{O}$), 1464, 1445 (deformación CH_2), 1242 (tensión asimétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1017 (tensión $\text{C}-\text{C}$), 964 (cabeceo CH_2), 740 (deformación fuera del plano $=\text{CH}$).

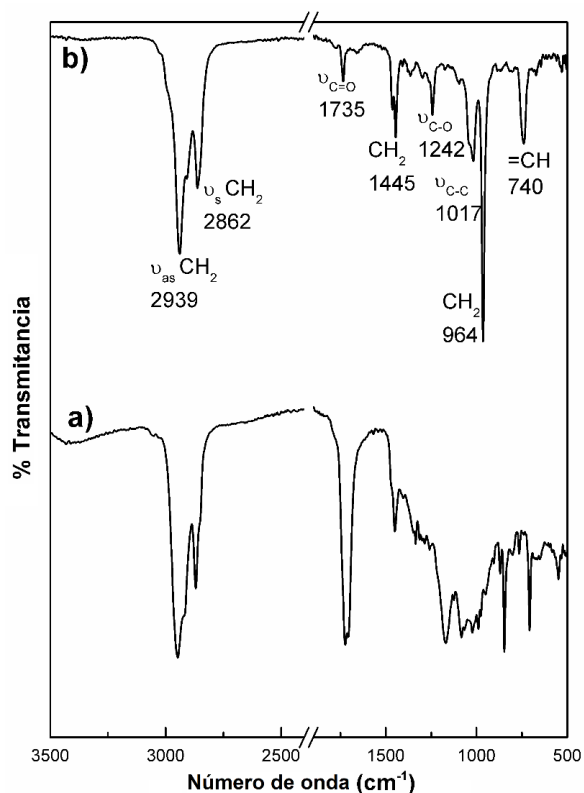


Figura 60. Espectros FT-IR de a) monómero NB y b) producto de la ROCMP con la resina del chicle.

La Figura 61 presenta los espectros de ¹H NMR de a) NB y b) PNB con grupos terminales provenientes del acetato de lupeol. Los nuevos picos observados a 4,69 y 4,68 ppm se atribuyen a los protones del vinilo, el protón del metino unido al grupo acetilo en posición 3 ($\delta = 4,48$ ppm), el grupo acetilo a 2,05 ppm y los picos de los protones alifáticos (CH₃, CH₂ y CH) por debajo de 2 ppm. La cadena principal de PNB contiene 72 % de configuración *trans*, como era de esperarse para este tipo de polimerizaciones de norborneno con HG2.

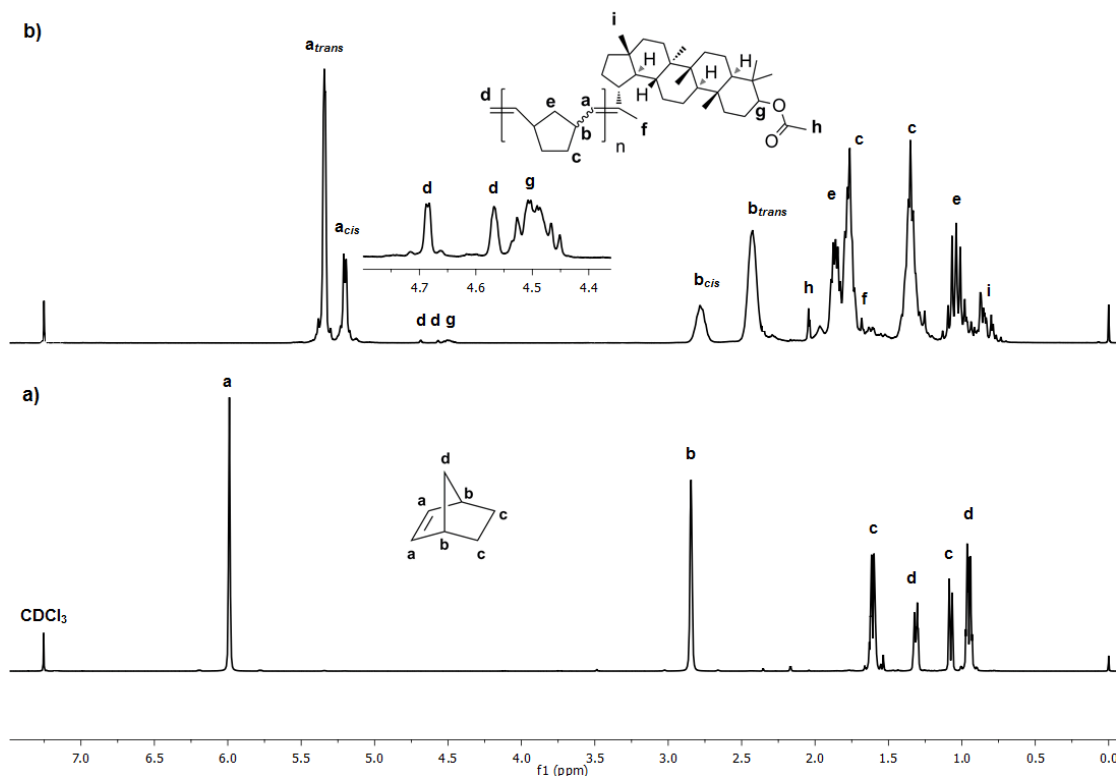


Figura 61. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) monómero NB y b) producto de la ROCMP con la resina del chicle.

En la Figura 62 se muestra el espectro de ^{13}C DEPTQ NMR para PNB, el cual presenta las siguientes señales.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 170,97 (C=O); 145,21; 142,32 (C); 133,80 – 133,10; 132,94 (CH); 125,31 – 124,34 (CH); 109,39 (=CH₂); 80,99; 55,29; 50,37; 48,33; 48,03; 43,36 (CH); 42,78 – 41,38 (CH₂); 40,69 (C); 40,08 (CH₂); 38,67; 36,3 (CH); 36,21 (C); 35,6; 34,83; 32,39; 31,37; 29,73 (CH₂); 28,4; 28,1 (CH₃); 23,63; 23,4 (CH₂); 21,34 (CH₃); 20,98 (CH₂); 15,77 (CH₃).

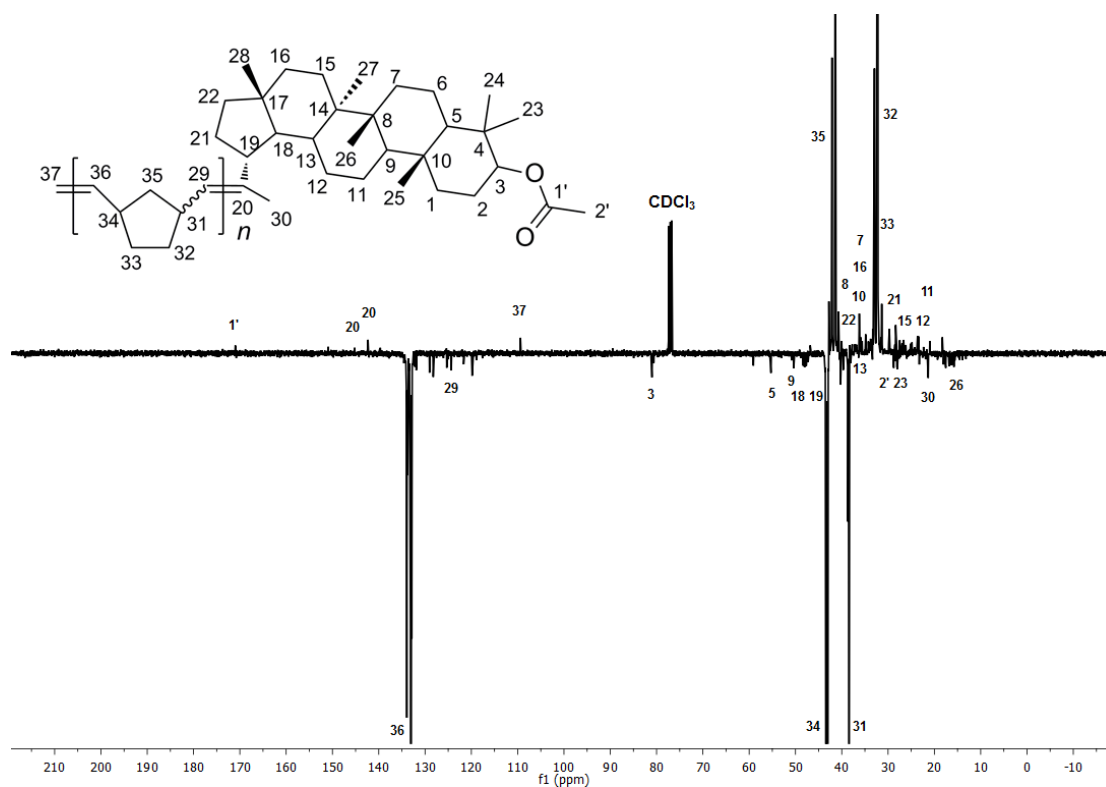


Figura 62. $^{13}\text{CDEPTQ}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) Espectro del PNB obtenido de la ROCMP del NB con la resina del chicle como ATC.

La Figura 63 muestra el termograma TGA/DTG para el PNB sintetizado en tolueno como disolvente, en el cual se aprecian tres regiones. La primera desde 35 °C hasta aproximadamente 185 °C, la cual muestra un porcentaje de pérdida de peso inferior al 5 %, que está asociado con la eliminación del disolvente sorbido. En la segunda región entre 185 y 360 °C, se observa una pérdida de peso de 13,29 % que corresponde a la resina del chicle que se incorporó en los extremos del polinornorneno. En la tercera región (360 – 500 °C) tiene lugar la descomposición de la muestra $T_d = 432,19$ °C asociada a un 78,25 % de pérdida de peso que corresponde a las cadenas de polímero. Demostrando así, una alta estabilidad térmica del PNB bio-híbrido, lo cual es esencial en cuanto a las posibilidades de utilizarlo en aplicaciones industriales.

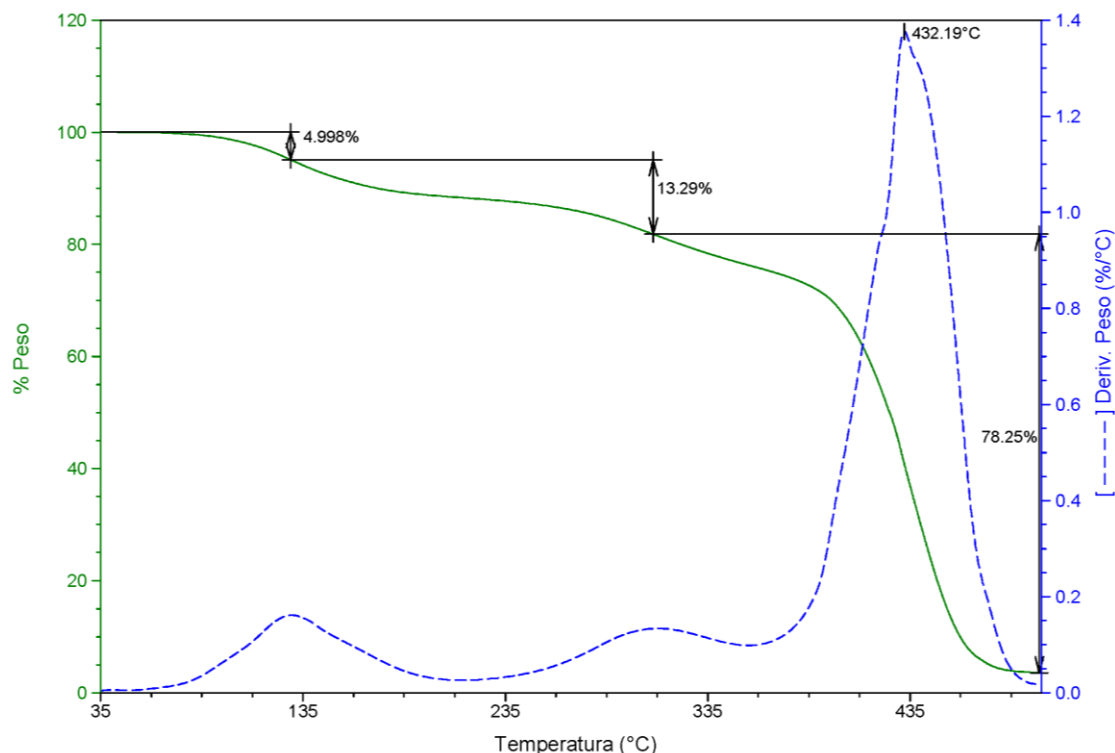


Figura 63. Termograma TGA del PNB obtenido de la ROCMP del NB con la resina del chicle como ATC.

La Figura 64 reporta el termograma DSC obtenido del PNB. Se observa la transición vítrea $T_g = 46,5 \text{ }^\circ\text{C}$, como es lo esperado para un polímero amorfo. También se puede apreciar un pico exotérmico a aproximadamente $105 \text{ }^\circ\text{C}$ probablemente debido al entrecruzamiento de las cadenas de polímero. Después aparece un segundo pico exotérmico alrededor de $413,14 \text{ }^\circ\text{C}$ asociado a la descomposición de la muestra. Este tipo de curvas TGA y DSC ha sido reportada para otros polinorbornenos [287].

La Figura 65 presenta el patrón de difracción de rayos X del PNB bio-híbrido con un 13,29 % de resina de chicle incorporada. El PNB muestra un pico máximo alrededor de 20° en el eje 2θ que es característico de los polímeros amorfos, a pesar de que se funcionalizó con la resina que es cristalina [226].

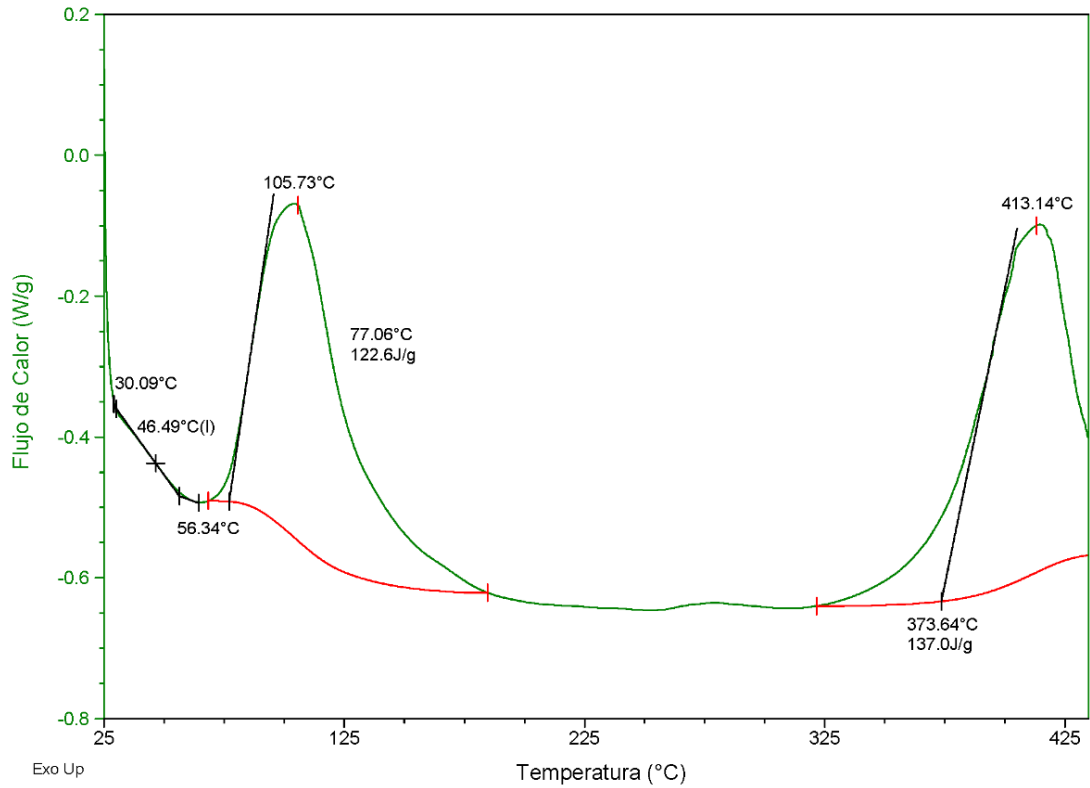


Figura 64. Termograma DSC del PNB obtenido de la ROCMP del NB con la resina del chicle como ATC.

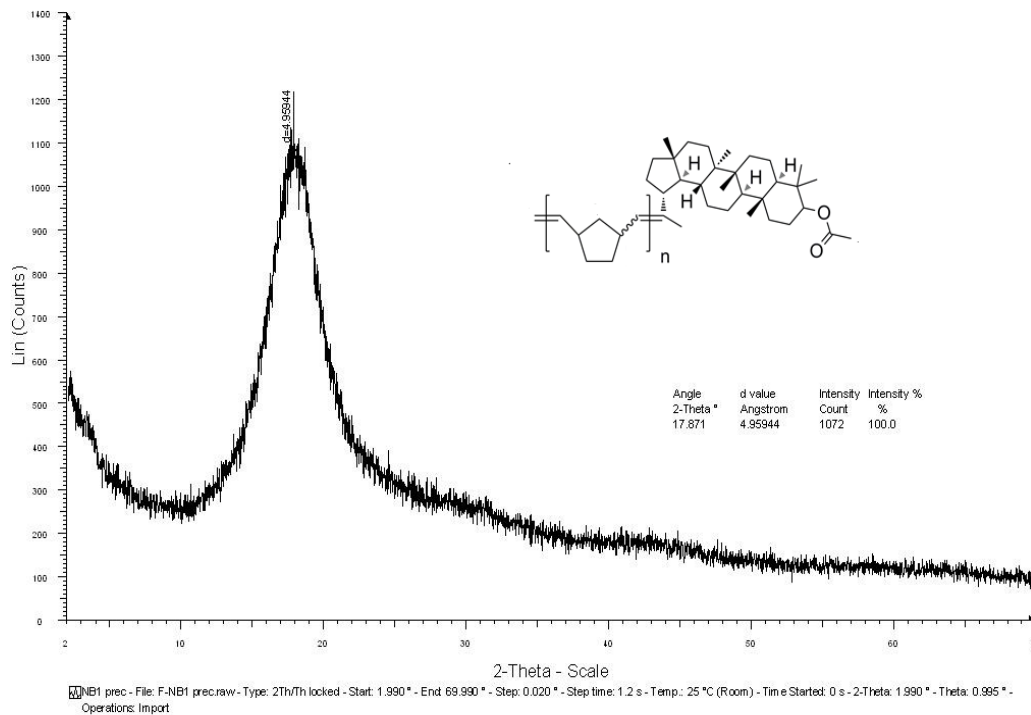


Figura 65. Difractograma DRX del polímero bio-híbrido con un contenido de 13,29 % de resina del chicle.

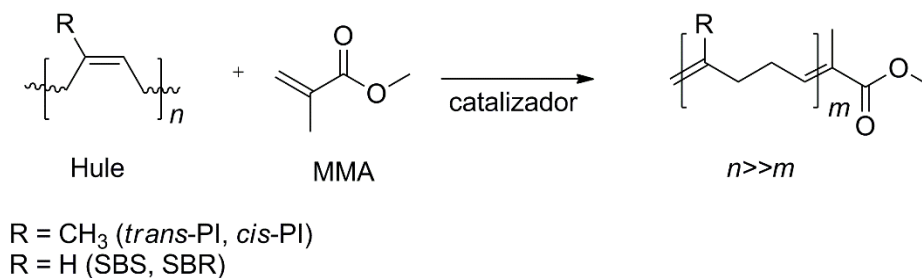
4.4 METÁTESIS CRUZADA DE HULES NATURALES Y SINTÉTICOS CON METACRILATO DE METILO PARA SINTETIZAR OLIGÓMEROS MONO-ÉSTERES: PRECURSORES PARA POLÍMEROS Y SURFACTANTES

El desarrollo de catalizadores para metátesis más efectivos, particularmente esos Ru-alquilidenos con ligandos carbenos N-heterocíclicos estéricamente demandantes han hecho posible las reacciones de metátesis cruzada de sustratos que anteriormente eran inactivos en metátesis como son los carbonilos α,β -insaturados [50, 199].

Cuando un acrilato, que es una olefina deficiente en electrones (tipo II) se hace reaccionar con un polímero, una olefina relativamente rica en electrones (tipo I), la depolimerización vía metátesis cruzada es irreversible [288]. Esta reacción tiene otras ventajas, por ejemplo, puede ser llevada a cabo sin disolvente, ya que el acrilato solvata la reacción; no requiere manipulación de la presión; y es una ruta sintética para producir moléculas telequéricas o semi-telequéricas, por ejemplo, monómeros, oligómeros o polímeros. Estos productos pueden ser empleados como materias primas para surfactantes y para obtener poliuretanos, poliésteres, poliéteres y poliamidas mediante polimerización por condensación; o copolímeros al azar o en multibloque [2, 78, 222–223, 289–293].

En este estudio se llevó a cabo en un solo paso de reacción, la metátesis cruzada de los hules naturales (HC, HGP y HB) y sintéticos (SBS y SBR) con el metacrilato de metilo (MMA). Las reacciones fueron catalizadas por los alquilidenos de rutenio comerciales HG2, G2 y G1, y el Ru-vinilideno VF. Hasta donde se tiene conocimiento, es la primera vez que se realiza la depolimerización de los hules de chicle y guayule empleando esta olefina deficiente en electrones. El objetivo principal fue estudiar el sistema catalítico adecuado para sintetizar de manera controlada ésteres metílicos ω -insaturados con una alta configuración *trans*, ya que son precursores particularmente deseables para producir polímeros y detergentes [112].

El Esquema 13 muestra la metátesis cruzada de los hules naturales (HC, HGP y HB) y los copolímeros (SBS y SBR) con MMA, catalizada por HG2, G2, G1, y VF.



Esquema 13. Metátesis cruzada de los hules naturales (HC, HGP y HB) y los copolímeros (SBS y SBR) con metacrilato de metilo (MMA) mediante catalizadores de rutenio.

Todas las reacciones se realizaron con el MMA sin purificar, ya que un estudio previo mostró que no se obtiene ningún beneficio tras remover las trazas de oxígeno de la solución, por el contrario esto promovió la polimerización del acrilato [78]. Adicionalmente, se ha reportado que el inhibidor (MEHQ) que contiene el MMA, suprime la isomerización de las olefinas con los catalizadores de Grubbs [294].

Cuando se llevaron a cabo los experimentos de control a 80 °C, se notó que el MMA se dimerizó en una pequeña proporción a pesar del hecho de que este carbonilo α,β -insaturado con deficiencia de electrones tiene menos probabilidad de llevar a cabo *self*-metátesis [288, 295]. Sin embargo, cuando se hicieron análisis de espectroscopía de NMR para las mezclas de reacción y los productos aislados de las reacciones de metátesis cruzada de los hules con MMA, no se hallaron picos olefínicos internos que correspondieran a la *self*-metátesis de MMA. Por lo tanto, se asumió que todo el MMA que reaccionó se unió a los extremos de las cadenas de los oligómeros. En los apartados 2.3.6 y 2.3.7 de la Sección Experimental, se detalla el procedimiento de dichos experimentos de control.

Para empezar, se realizó un cribado del catalizador en la metátesis cruzada de HC (*trans*-PI 95 % ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol); *cis*-PI 5 % ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol)) con MMA. Se estudiaron los catalizadores de segunda generación disponibles comercialmente HG2 y G2, que se sabe toleran una amplia gama de funcionalidades químicas; y se compararon los resultados con el catalizador G1, ampliamente estudiado, y el

vinilideno de rutenio VF, el cual se usó por primera vez para este tipo de reacciones con MMA [206]. Las reacciones se realizaron en masa y diluidas en tolueno anhidro a 10 % m/v, variando las condiciones de reacción.

Tabla 8. Metátesis cruzada de HC con MMA catalizada por HG2, G2, G1, y VF (t = 24 h).

Reacción	Cat.	Hule/ CTA	[C=C]/ Cat.	Temp. (°C)	Rend. (%) ^a	MW (teór.)	Mn (GPC) ^c	Mw/Mn (GPC) ^c
1	HG2	1/1	500/1	45	92	168	896	1,8
2	HG2	1/1	500/1	80	77	168	1 212	1,7
3	HG2	1/1	1000/1	80	98	168	1 630	1,4
4 ^d	HG2	1/1	1000/1	80	90	168	907	1,8
5	HG2	5/1	500/1	80	96	440	1 026	1,3
6	HG2	10/1	500/1	80	95	780	2 373	1,6
7	G2	1/1	500/1	45	88	168	1 116	1,4
8	G2	1/1	500/1	80	87	168	612	2,3
9	G2	1/1	1000/1	80	99	168	765	2,2
10 ^d	G2	1/1	1000/1	80	98	168	2 328	1,6
11	G2	5/1	500/1	80	76	440	2 108	1,5
12	G2	10/1	500/1	80	82	780	2 308	1,6
13	G1	1/1	500/1	80	-	168	20 013	2,2
14	VF	1/1	500/1	80	-	168	14 590	1,5
15	VF	1/1	1000/1	80	-	168	11 676	1,3
16	VF	5/1	500/1	80	-	440	13 003	1,3
17	VF	10/1	500/1	80	-	780	10 296	1,3

HC: Hule de chicle 95 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$); 5 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

G1: Catalizador Grubbs de primera generación.

VF: Vinilideno $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{PCy}_3)_2]$.

^a: Rendimiento de los ésteres metílicos ω -insaturados obtenidos de las reacciones de metátesis cruzada.

^b: Peso molecular teórico basado en una conversión completa de HC y ATC.

^c: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados relativos a estándares de PS.

^d: Se disolvió el HC en tolueno anhidro a 10 % m/v.

De los resultados en la Tabla 8, se puede observar que la reacción de metátesis cruzada de HC con MMA no tuvo éxito con G1 y VF como catalizadores, mientras que sí fue posible con HG2 y G2. Por lo tanto, se puede afirmar que MMA actúa como un ATC en la depolimerización vía metátesis cruzada, a pesar de que posee

un carbono sustituido con un metilo α al carbonilo y enlaces dobles pobres en electrones, lo que lo convierte en un gran desafío para el catalizador [296].

Cuando HG2 y G2 se usaron como catalizadores, permitieron la síntesis de los ésteres metílicos ω -insaturados deseados, con altos rendimientos (76 – 99 %). La funcionalidad y el peso molecular de los oligómeros se confirmaron mediante los análisis FT-IR, ^1H (^{13}C) NMR, GPC, MALDI-TOF, y GC-MS [291].

El análisis GPC reveló distribuciones bimodales de bajo peso molecular desde 612 a 2 373 g/mol, y polidispersidades en el intervalo de 1,3 a 2,3 (Tabla 8, *reacciones* 1 – 12). Los valores bajos de M_w/M_n obtenidos para este conjunto de experimentos denotan un proceso controlado de depolimerización por metátesis cruzada. Por otro lado, se usó MALDI-TOF para determinar los pesos moleculares absolutos de los oligómeros, los cuales fueron mucho más bajos ($M_n = 365 - 910$ g/mol); contrario a GPC que reporta valores relativos a estándares de poliestireno (Figuras 75 – 76).

Por otra parte, al usar G1 y VF no se observaron productos de metátesis cruzada mediante ^1H NMR. Sin embargo, estos catalizadores no se desactivaron con la adición del éster α,β -insaturado, sino que simplemente no reaccionaron con MMA. Respecto a esto se ha mostrado que, el bencilideno de rutenio G1 falla en el acoplamiento cruzado de los acrilatos con alquenos, a diferencia de los catalizadores basados en Mo que se inactivan, posiblemente debido a la coordinación heteroatómica del acrilato con el centro de Mo [199, 297–299]. En cuanto a VF, se ha reportado que presenta una alta estabilidad térmica ya que es un donante de electrones más fuerte que G1 [94].

Los pesos moleculares experimentales obtenidos por GPC ($M_n = 10\,296 - 20\,013$ g/mol; $M_w/M_n = 1,3 - 2,2$) se atribuyen a una degradación intramolecular no controlada del HC inicial, que da como resultado la escisión de los C=C de la cadena principal y la reducción del peso molecular. Cabe resaltar que, cuando se utilizó VF se obtuvieron productos de menor peso molecular comparados con G1 (Tabla 8, *reacciones* 13 – 17). Desafortunadamente, por GC-MS no se encontraron evidencias de la formación de ciclos pequeños, los más estables

termodinámicamente; estos productos no funcionalizados tampoco pudieron ser analizados por MALDI, probablemente debido a su alto peso molecular.

Por otro lado, las elevadas actividades de HG2 y G2 pueden explicarse por el ligando carbeno NHC, donador de electrones que estabiliza MMA [189]. Típicamente, el primer paso en el ciclo catalítico es la reacción entre HG2 o G2 y MMA, la olefina deficiente en electrones, para producir carbenos intermediarios reactivos que posteriormente reaccionan con el sustrato (la poliolefina) para formar un segundo alquilideno, considerado como la verdadera especie catalítica en la reacción [211, 295].

En cuanto a la actividad de G2, los estudios experimentales y teóricos indican que la iniciación se produce mediante la sustitución disociativa de un ligante fosfina para generar una especie activa, pero luego se vuelve a coordinar este ligando (PCy_3) y reforma una especie estable; mientras que el ligando imidazolinilideno no puede disociarse fácilmente [206, 270, 300–301]. Aunque G2 es en general altamente activo y selectivo, se ha propuesto que la fosfina disociada está implicada en su descomposición térmica [301–303].

Por el contrario, HG2 no posee un ligante fosfina, por lo tanto, no hay en la solución fosfinas libres que pueda inhibir la coordinación de las olefinas al centro del metal de transición mediante la reasociación con el intermediario activo de Ru de 14-electrones. En este complejo, la activación ocurre a través de la pérdida de la quelación $\text{O} \rightarrow \text{Ru}$. Sin embargo, el ligando éter de estireno es menos eficiente para volver a unirse al complejo de metal de transición activo y, por lo tanto, compete de forma menos efectiva con los sustratos de olefina para coordinarse con el Ru [218].

La diferencia entre los pesos moleculares experimentales y teóricos podría explicarse por factores tales como: la reducción de la reactividad del poliisopreno en la metátesis debido a la presencia del sustituyente metilo en el doble enlace de la cadena principal; la metátesis intramolecular que ocurre simultáneamente con la depolimerización; y; la etenólisis como resultado del etileno producido como el subproducto de la metátesis [38, 78, 98–99, 268]. Vale la pena señalar que el

oligoisopreno con grupos terminales éster en ambos extremos de las cadenas (α,ω -diéster) no se obtuvo para las condiciones de reacción elegidas. Sin embargo, se ha reportado que podría formarse si se utiliza el acrilato en exceso [78].

En este grupo de experimentos, también se varió la temperatura de reacción de 45 a 80 °C a las condiciones $[C=C]/\text{catalizador} = 500/1$ y $HC/ATC = 1:1$, para ambos catalizadores HG2 y G2 (Tabla 8, *reacciones 1 – 2 y 7 – 8*). El aumento en la temperatura dio como resultado una disminución moderada en el % rendimiento de los productos deseados [304]. Sin embargo, también se ha reportado que a una temperatura más baja se requieren tiempos de reacción más largos [60].

Además, se observaron varias tendencias. En primer lugar, para una determinada relación HC/MMA , si se disminuye la concentración de catalizador de 500/1 a 1000/1 aumentan los pesos moleculares de los oligómeros (Tabla 8, *reacciones 2 – 3 y 8 – 9*). Sin embargo, HG2 y G2 proporcionaron buenos rendimientos (98 y 99 %, respectivamente) incluso a bajas cargas de catalizador.

La adición de tolueno a la reacción (10 % m/v) no mejoró la actividad del catalizador, es más, en el caso de G2 fue perjudicial (Tabla 8, *reacciones 3 – 4 y 9 – 10*) [57]. Por lo tanto, resulta benéfico realizar las reacciones en condiciones en masa, no sólo para mejorar la actividad de los catalizadores, también para reducir el uso de disolventes y de esta manera cumplir con los principios de la química verde [305].

Por otra parte, cuando se usó la relación $HC/MMA = 1:1$, se obtuvieron los valores de M_n más bajos en comparación con las relaciones 5:1 y 10:1 (Tabla 8, *reacciones 2, 5 – 6 y 7, 11 – 12*). Esto también ha sido reportado en la depolimerización del *trans*-PI sintético, donde la disminución de la masa molar puede correlacionarse con el aumento de la concentración del ATC [36]. Además, se observó que HG2 proporciona un mejor control sobre el peso molecular de los productos semi-telequéricos, que el catalizador G2 [36, 101].

La Figura 66 presenta el espectro IR obtenido de estos oligoisoprenos monofuncionalizados (Tabla 8, *reacción 2*). Se observa un pico intenso centrado en 1717

cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del carbonilo. Lo cual confirma la presencia del grupo éster.

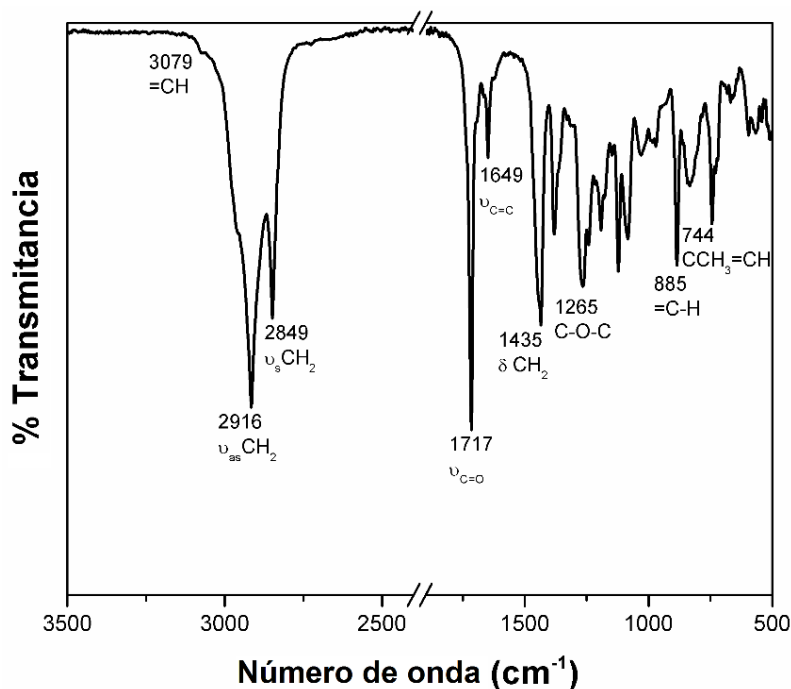


Figura 66. Espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de HC con MMA (Tabla 8, reacción 2).

La Figura 67 presenta los espectros ^1H NMR de a) el HC inicial y b) producto de la metátesis cruzada de HC con MMA catalizada por HG2 (Tabla 8, reacción 2). En la Figura 67b, la señal en 5,20 – 5,10 ppm indica que se obtuvieron oligoisoprenos con microestructura 1,4. Se observaron nuevos picos a $\delta = 6,77 - 6,72$ (-CH=CCH₃-); 4,70 – 4,68 (H₂C=CCH₃-); 3,73 (-COOCH₃); 2,32 – 2,24 (CH₂CH₃COOCH₃); 1,84 (=CCH₃COOCH₃) y 1,73 (H₂C=CCH₃-) ppm, que se atribuyen a los oligoisoprenos con grupos terminales vinílicos y ésteres metílicos.

En la Figura 68 se observa el espectro ^{13}C NMR para esta misma muestra. El cual presentan los desplazamientos químicos: 172,5 (-COOCH₃); 145,8 (H₂C=CCH₃); 142,3 (-CH=CCH₃-); 135,1 (*cis* -CH=CCH₃-); 134,9 (*trans* -CH=CCH₃-); 133,7 (=CCH₃COOCH₃); 125,1 (*cis* -CH=CCH₃-); 124,2 (*trans* -CH=CCH₃-); 109,7 (H₂C=CCH₃); 51,6 (O-CH₃); 39,7 (*trans* CH₂); 37,8 (CH₂); 34,1 (CH₂); 32,0 (CH₂); 29,7 (*cis* CH₂); 26,7 (*trans* CH₂); 26,2 (*cis* CH₂); 23,4 (*cis* CH₃); 22,5 (CH₂=CCH₃); 16,0 (*trans* CH₃); 12,4 (CH₃).

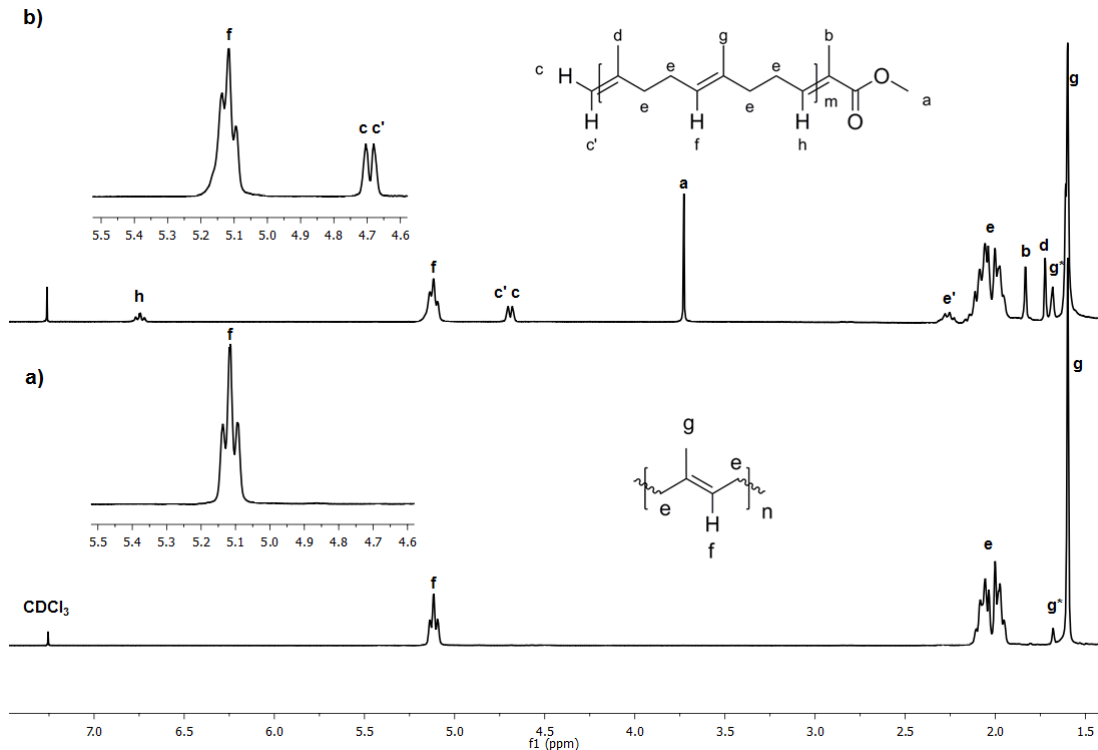


Figura 67. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) el HC y b) después de 24 h de metátesis cruzada de HC con MMA catalizada por HG2 (Tabla 8, *reacción 2*).

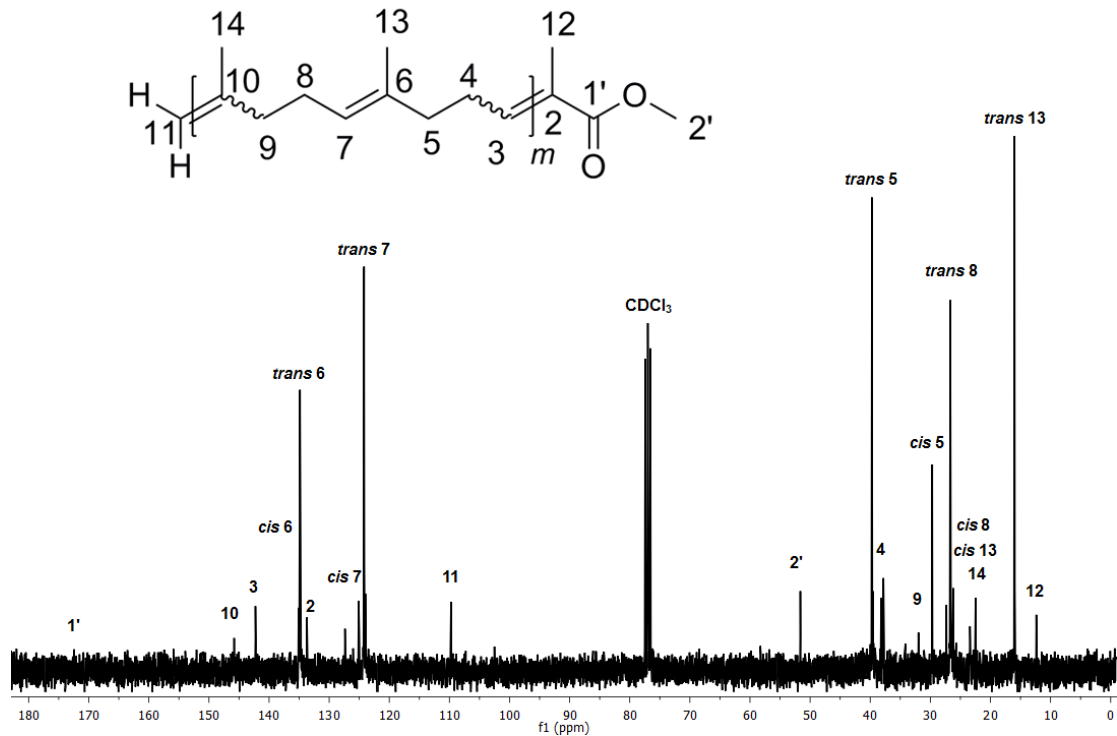


Figura 68. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con MMA catalizada por HG2 (Tabla 8, *reacción 2*).

Cabe resaltar que no ocurrieron reacciones indeseadas, tales como, la metátesis cruzada de las olefinas terminales para sintetizar α,ω -diéster, y la *self*-metátesis de MMA, bajo las condiciones de reacción elegidas en presencia de los Ru-alkilidenos de segunda generación. Las reacciones de metátesis transcurrieron con una alta selectividad hacia la formación del producto mono-metil éster. Esto está respaldado por los resultados de MALDI-TOF y GC-MS, ya que no se encontraron picos cromatográficos de los oligoisoprenos α,ω -diéster ni del dímero MMA. Sólo se detectaron las señales de los productos cíclicos y de etenólisis en menor medida, como era de esperarse (Figuras 75 – 76).

En la siguiente etapa, se usó el catalizador más prometedor HG2 y se variaron los tiempos de reacción. Se fijaron las condiciones (HC/MMA = 1:1, [C=C]/HG2 = 500/1, T = 60 °C, en masa) para determinar si la disminución de la temperatura permitiría disminuir el tiempo de reacción. Se tomaron alícuotas a 0,25, 0,50, 1, 2, 3, 6, 18 y 24 h que luego se precipitaron usando un exceso de metanol, el catalizador se desactivó adicionando etil vinil éter a la solución.

La Figura 69 presenta los pesos moleculares experimentales de los oligómeros obtenidos, determinados tanto por GPC como por espectroscopía ^1H NMR mediante el análisis de los grupos terminales. La depolimerización de HC fue monitoreada midiendo la integral de los protones del metilo adyacente al oxígeno de éster (3,73 ppm), así como la del protón olefínico interno (5,11 ppm), y los protones del vinilo terminal (4,70 – 4,68 ppm), los cuales se muestran en el recuadro.

El peso molecular de HC disminuyó en función del tiempo mediante dos procesos simultáneos: la prevista depolimerización vía metátesis cruzada con MMA, y con el etileno que se produjo como subproducto. Por medio de ^1H NMR y GPC se observa que en estas condiciones de reacción toma 6 h producir oligoisoprenos con M_n (GPC) = 1 611 g/mol, M_w/M_n (GPC) = 2,3; y M_n (NMR) = 1 120 g/mol. Cuando la reacción se detuvo a las 24 h se consiguió la depolimerización completa M_n (GPC) = 397 g/mol, M_w/M_n (GPC) = 2,3 y M_n (NMR) = 304 g/mol.

En primer lugar, como se observa en el espectro ^1H NMR a las 0,25 h, el peso molecular aumentó ($M_n = 22\ 404$ g/mol), probablemente debido a la ADMET de los productos con grupos terminales metileno [99]. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, se produce más etileno, el cual a su vez mueve el equilibrio hacia la depolimerización por medio de la etenólisis. Como ha sido mencionado por Schulz y colaboradores, es posible que estos dos procesos (la metátesis cruzada con MMA y la etenólisis) tengan un efecto sinérgico en la disminución de la masa molecular de HC debido a que los alquenos terminales producidos por la etenólisis son más reactivos en metátesis con los acrilatos [78].

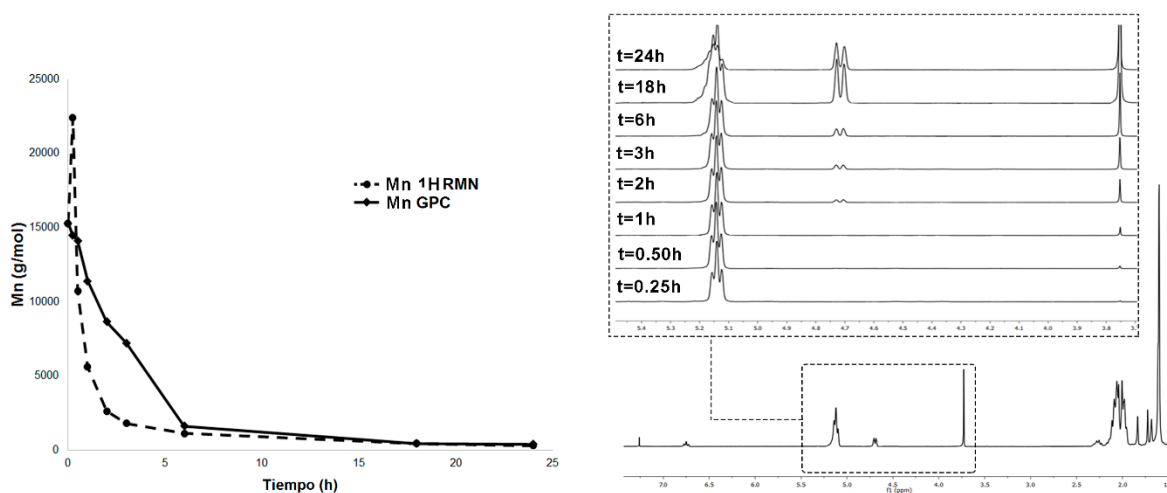


Figura 69. Decrecimiento de la masa molar respecto al tiempo, durante la metátesis cruzada de HC con MMA, monitoreado por GPC y ^1H NMR (HC/MMA = 1:1, $[\text{C}=\text{C}]/\text{HG2} = 500/1$, $T = 60\ ^\circ\text{C}$).

Luego, se investigó la metátesis cruzada de los hules naturales con 100 % *cis*-PI (CPI, HGP y HB) y los copolímeros de estireno-butadieno (SBS y SBR) con MMA, catalizada por HG2 y G2. Las reacciones se llevaron a cabo empleando la relación hule/MMA = 1:1, durante 24 h, en condiciones en masa, es decir, el disolvente (dicloroetano, clorobenceno, o tolueno anhidro) se añadió sólo para disolver el catalizador. Los resultados de estos experimentos se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Metátesis cruzada de los hules naturales CPI, HGP y HB, y los copolímeros estireno-butadieno SBS y SBR con MMA catalizada por HG2 y G2 (condiciones en masa, hule/ATC = 1:1, t = 24 h).

Reacción	Hule	Cat.	[C=C]/ Cat.	Temp. (°C)	Rend. (%) ^a	MW (teór.) ^b	Mn (GPC) ^c	Mw/Mn (GPC) ^c
1 ^d	CPI	HG2	500/1	45	96	168	3 796	1,5
2 ^d	CPI	G2	500/1	45	85	168	979	2,2
3 ^e	HGP	G2	250/1	45	81	168	414	1,9
4 ^f	HGP	HG2	500/1	80	87	168	1 501	1,4
5 ^f	HGP	G2	500/1	80	72	168	2 625	1,6
6 ^d	HB	G2	500/1	80	89	168	923	2,1
7 ^e	SBS	HG2	500/1	45	65	154	1 594	1,3
8 ^e	SBR	HG2	500/1	45	65	154	2 000	1,3

CPI: *cis*-PI aislado de la goma base del chicle ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$).

HGP: Hule de guayule 100 % *cis*-PI ($M_n = 5,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,7$).

HB: Hule *Hevea brasiliensis* de Guatemala ($M_n = 2,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 4,4$).

SBS: Copolímero estireno-butadieno en bloque (30 % PS) ($M_n = 2,1 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,1$).

SBR: Copolímero estireno-butadieno al azar (23,6 % PS) ($M_n = 1,17 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,8$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

^a: Rendimiento de los ésteres metílicos ω -insaturados obtenidos de las reacciones de metátesis cruzada.

^b: Peso molecular teórico basado en una conversión completa de hule y ATC.

^c: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados relativos a estándares de PS.

^d: El catalizador se disolvió en tolueno anhidro.

^e: El catalizador se disolvió en dicloroetano el cual fue destilado en CaH_2 antes de usarse.

^f: El catalizador se disolvió en clorobenceno anhidro.

Los pesos moleculares determinados a través de GPC se encuentran en el intervalo de 923 a 3 796 g/mol, con polidispersidades desde 1,3 a 2,3. Por otro lado, MALDI-TOF MS estimó los valores de $M_n = 387 - 617$ g/mol, con M_w/M_n en el intervalo de 2,3 a 4,9 (Figura 76). Con ambos catalizadores se obtuvieron ésteres metílicos ω -insaturados de bajo peso molecular (65 – 96 %). Y, como era de esperarse el catalizador libre de fosfina HG2 produjo mejores rendimientos que G2 [302].

En los resultados de GC-MS de la depolimerización de los hules naturales CPI, HGP y HB, no se encontraron los oligómeros *bis*-vinilo. Sin embargo, sí se observaron en la metátesis cruzada de los hules sintéticos SBS y SBR. Asimismo, la presencia de ciclos en los productos provenientes de ambos tipos de hules confirma que las reacciones no fueron cuantitativas. Es más, el menor rendimiento en los

copolímeros (65 %), podría explicarse por la mayor reactividad del bloque de polibutadieno que permite formar estos subproductos. De nuevo, en ninguna de las reacciones anteriores se formaron los oligómeros α,ω -diéster.

Cuando se depolimerizó el HGP a $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ empleando el catalizador G2 y la relación $[\text{C}=\text{C}]/\text{HG2} = 250/1$, se obtuvo el valor de $M_n = 414\text{ g/mol}$ ($M_w/M_n = 1,9$) más bajo (Tabla 2, *reacción 3*). Nuevamente, el incremento en la concentración del catalizador se correlaciona con la disminución de la masa molecular [36, 80].

La Figura 70 presenta el espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de HGP con MMA (Tabla 9, *reacción 4*). Se observa un pico intenso centrado a 1725 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del C=O del metil éster en un extremo de los oligoisoprenos [290]. Asimismo, los espectros de los productos a partir de los otros *cis*-PI (CPI y HB) con MMA presentaron señales similares.

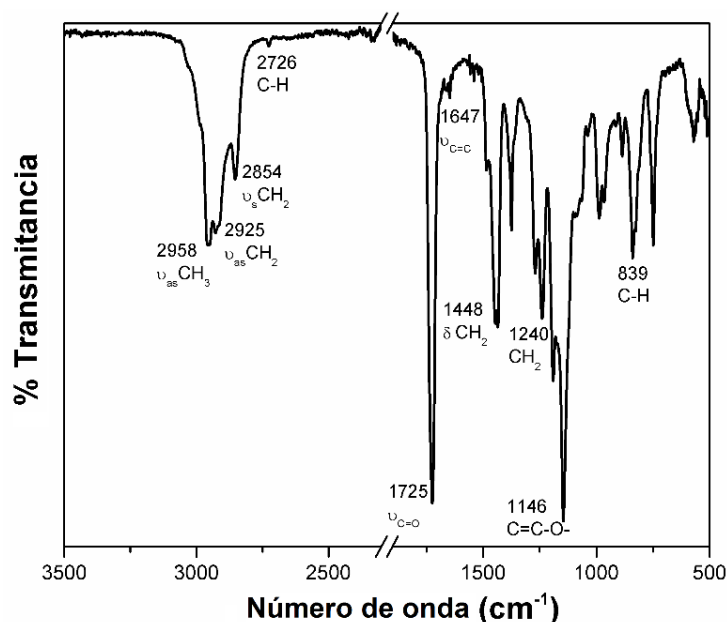


Figura 70. Espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de HGP con MMA (Tabla 9, *reacción 4*).

La Figura 71 muestra los espectros de ^1H NMR de a) HGP puro y b) después de la metátesis cruzada con MMA catalizado por HG2 (Tabla 9, *reacción 4*). En los productos se observaron nuevos picos a $\delta = 6,78 - 6,71$ ($-\text{CH}=\text{CCH}_3-$); $4,70 - 4,68$ ($\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3-$); $3,73$ ($-\text{COOCH}_3$); $2,30 - 2,20$ ($\text{CH}_2\text{CH}_3\text{COOCH}_3$); $1,84$

(=CCH₃COOCH₃) y 1,72 (H₂C=CCH₃-) ppm, que se atribuyen a los oligoisoprenos funcionalizados. Además, el espectro muestra una señal (g) a 1,60 ppm debida a la isomerización de *cis*-PI a la configuración más estable *trans*-PI (g*). Los análisis de ¹³C NMR y GC-MS confirman que se obtuvo una mezcla de isómeros *cis/trans* en los productos de metátesis. Igualmente, los espectros NMR de los productos de la metátesis cruzada de HGP y los otros *cis*-PI (CPI y HB) con MMA presentaron señales similares (Tabla 9, reacciones 1 – 6).

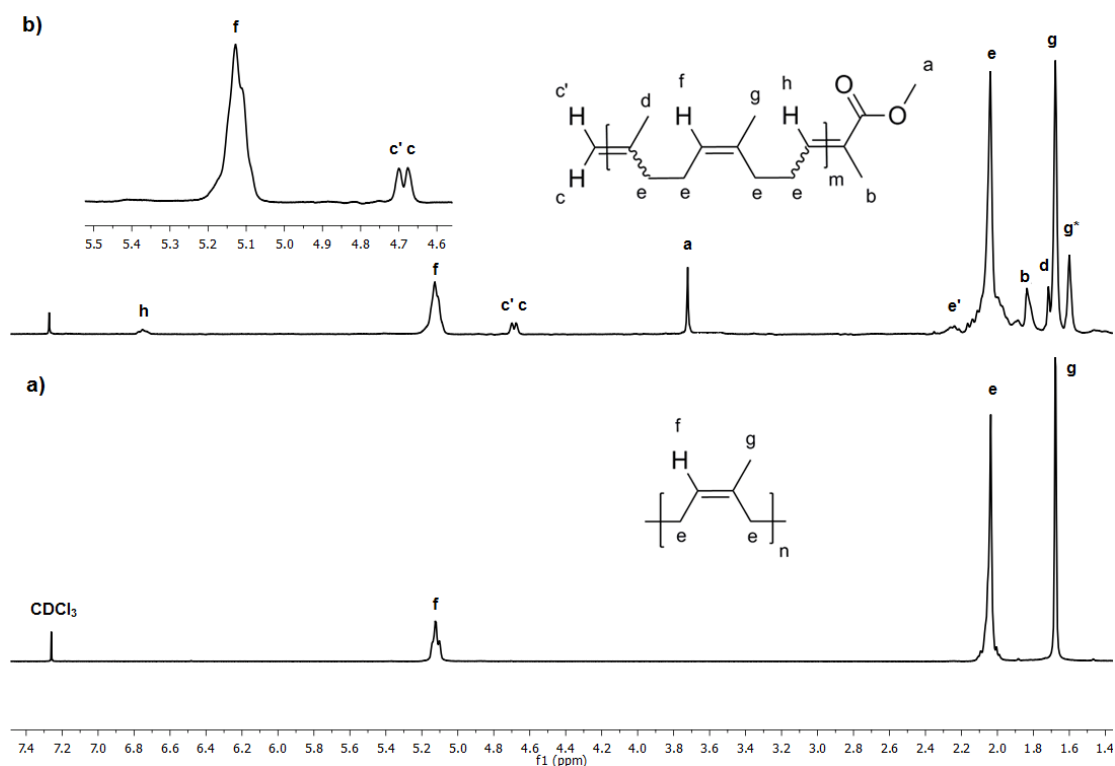


Figura 71. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) HGP y b) después de 24 h de metátesis cruzada de HGP con MMA catalizada por HG2 (Tabla 9, reacción 4).

En la Figura 72, se muestra el espectro ¹³C NMR de estos productos (Tabla 9, reacción 4). Los cuales presentan los desplazamientos químicos: 176,9 (-COOCH₃); 145,7 (H₂C=CCH₃); 141,9 (-CH=CCH₃-); 135,1 (*cis* -CH=CCH₃-); 134,9 (*trans* -CH=CCH₃-); 134,0 (=CCH₃COOCH₃); 125,0 (*cis* -CH=CCH₃-); 124,2 (*trans* -CH=CCH₃-); 109,8 (H₂C=CCH₃); 51,6 (O-CH₃); 40,0 (*cis* CH₂); 38,1 (CH₂); 31,9 (*cis* CH₂); 30,5 (CH₂); 27,3 (CH₂); 26,1 (*cis* CH₂); 23,3 (*cis* CH₃); 22,4 (CH₂=CCH₃); 15,9 (*trans* CH₃); 12,3; 11,1 (CH₃).

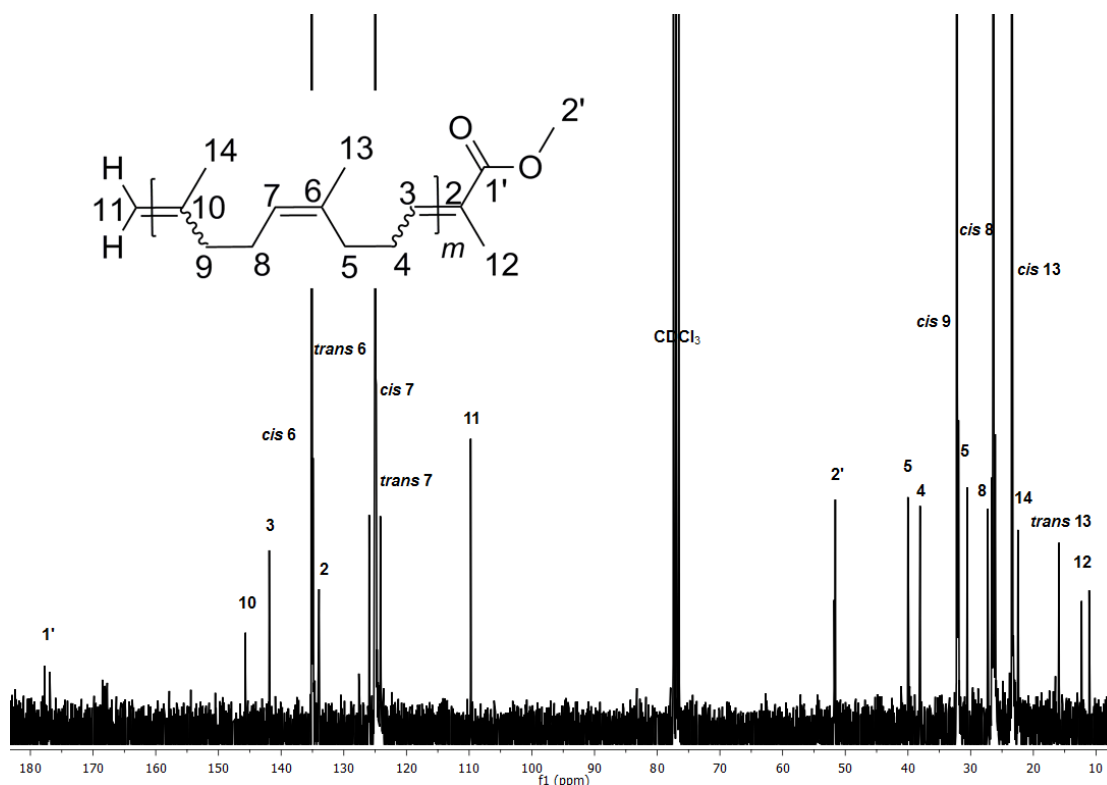


Figura 72. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con MMA catalizada por HG2 (Tabla 9, *reacción 4*).

Los espectros FT-IR y NMR de los productos de la metátesis cruzada de SBS y SBR con MMA fueron similares. A continuación, se enlistan las bandas características en el IR (cm^{-1}): 2915 (tensión asimétrica CH_2), 2840 (tensión simétrica CH_2), 1716 (tensión $\text{C}=\text{O}$), 1632 (tensión $\text{C}=\text{C}$ en $-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 1434 (deformación CH_2), 1263 (tensión asimétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1191, 1148 ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$), 964 (cabeceo fuera del plano de $\text{C}-\text{H}$ en *trans* $-\text{CH}=\text{CH}$), 911 (cabeceo fuera del plano de CH_2 en $\text{CCH}_3=\text{CH}_2$), 746 (balanceo CH_2).

La Figura 73 presenta los espectros ^1H NMR de a) SBS inicial y b) después de la metátesis cruzada con MMA catalizada por HG2 (Tabla 9, *reacción 7*). En el inciso b, aparecieron nuevas señales en $\delta = 6,8 - 6,72$ ($-\text{CH}=\text{CCH}_3-$); $5,71 - 5,56$ ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$); $5,41$ ($-\text{CH}=\text{CH}-$); $5,06 - 4,89$ ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$); $3,73$ ($-\text{COOCH}_3$); $2,27 - 1,91$ (CH_2) y $1,83$; $1,64$ ($=\text{CCH}_3\text{COOCH}_3$) ppm, que se atribuyen a los oligómeros mono-metil ésteres. De nuevo, se observó isomerización *cis/trans* tanto en los espectros de ^1H como de ^{13}C NMR. Además, en el espectro ^1H NMR se observan pequeños picos asociados a los grupos terminales vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, multipletes a $6,12 - 5,72$

y 5,06 – 4,89 ppm) confirmados por ^{13}C NMR (señales a 138,3 y 114,3 ppm, Figura 74). Los bloques de PS con $M_n = 1,7 \times 10^4$ g/mol se aislaron de los productos de la metátesis cruzada.

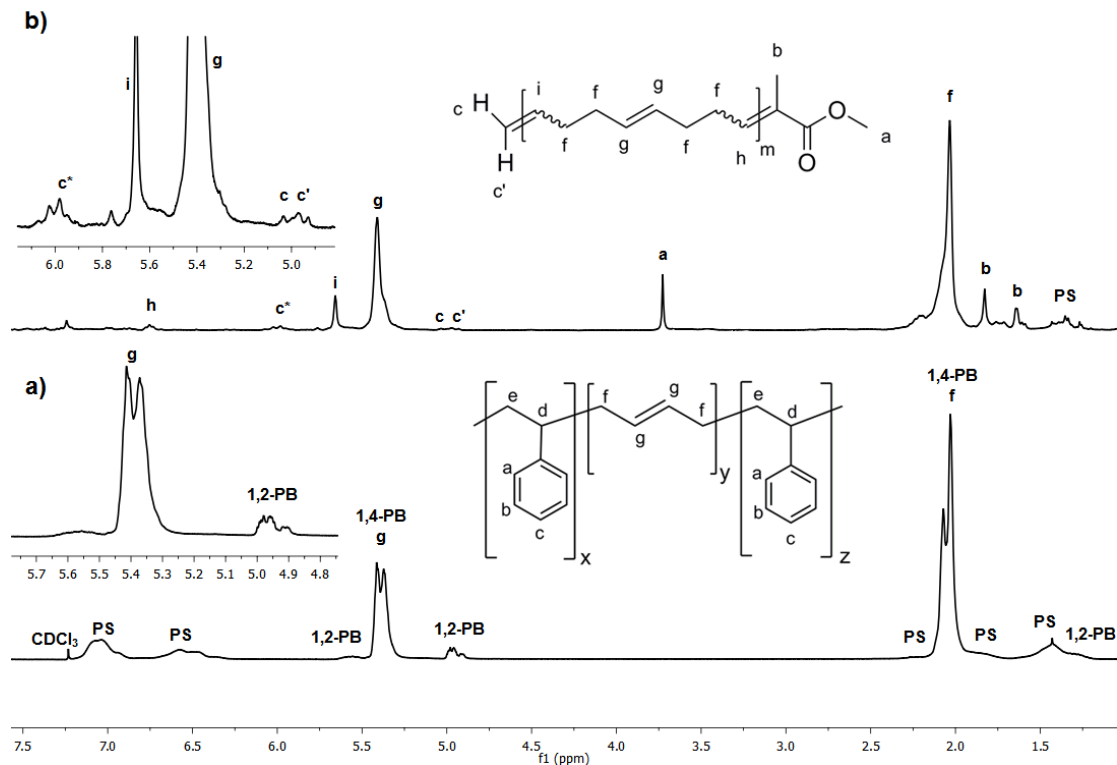


Figura 73. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros del a) SBS y b) producto de la metátesis cruzada de SBS con MMA catalizada por HG2 (Tabla 9, reacción 7).

Asumiendo que se obtienen productos lineales, y comparando las integrales de los dobles enlaces internos y de los extremos de los oligómeros de SBS y SBR, se estimaron los valores de M_n de 533 g/mol ($m = 8$ unidades) y 749 g/mol ($m = 12$ unidades), respectivamente. Esto corresponde al número promedio de unidades repetitivas aún unidas al poliestireno en los copolímeros.

En contraste, los resultados de GPC indicaron que los pesos moleculares de los productos fueron 1 594 y 2 000 g/mol, respectivamente. Desafortunadamente, no se pudieron obtener los resultados de MALDI-TOF para estas muestras, en las mismas condiciones que se usaron para los productos a partir de los hules naturales.

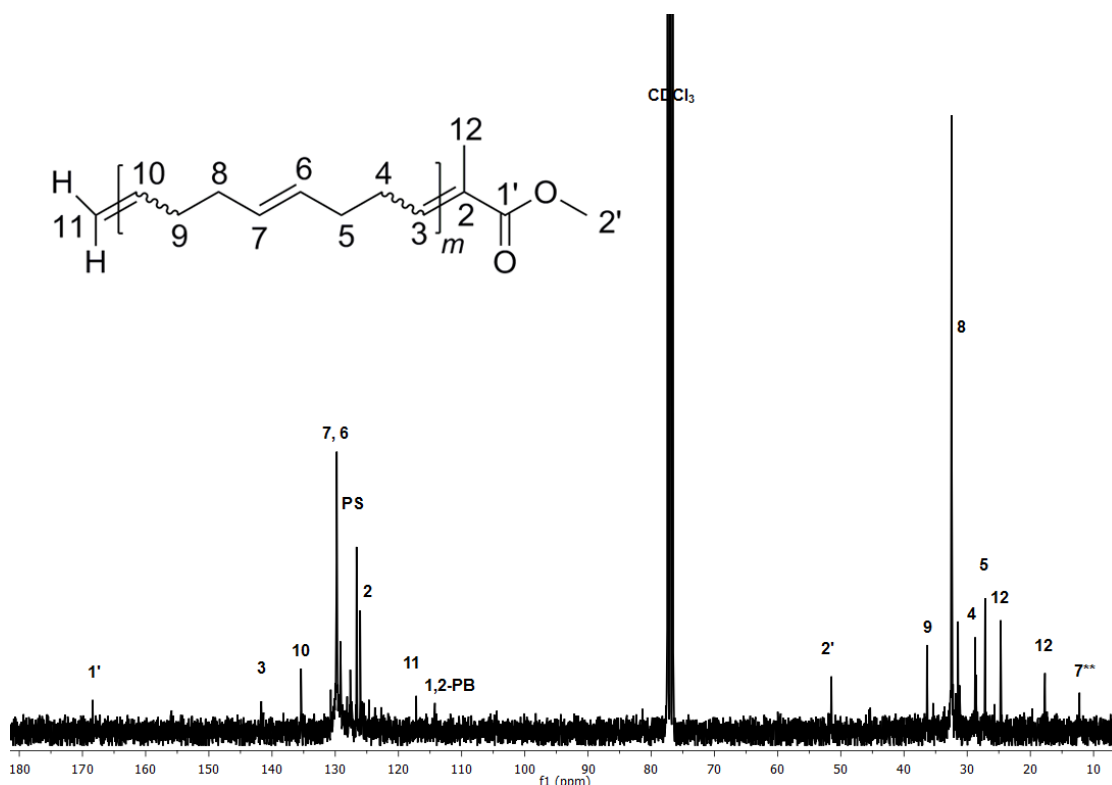


Figura 74. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) Espectro del producto de la metátesis cruzada de SBS con MMA catalizada por HG2 (Tabla 9, reacción 7).

Con el objetivo de determinar la distribución de los productos de la metátesis cruzada de HC, HGP y HB con MMA, se realizaron los análisis MALDI-TOF MS y GC-MS.

Los resultados MALDI-TOF de algunas muestras representativas se muestran en las Figuras 75 – 77. En todos los espectros, la diferencia entre los picos es igual a la masa de la unidad repetitiva ($M_{\text{isopreno}} = 68 \text{ g/mol}$). Las masas teóricas de los productos se calcularon con la siguiente ecuación: $M = M(\text{grupo terminal}) + M(\text{Ag}^+) + mM(\text{unidad repetitiva})$. De nuevo, los pesos moleculares determinados por MALDI-TOF son más bajos que los estimados por GPC relativos a PS (Tablas 8 – 9).

La Figura 75 presenta los espectros de los oligoisoprenos aislados después de la metátesis cruzada de HC con MMA (1:1), catalizada por HG2, a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 h (Tabla 8, reacción 2) [269].

Se observan dos tipos de productos que se ionizan con plata (Ag^+), los macrociclos ($m = 2 - 6$ unidades) formados a partir de la metátesis intramolecular del poliisopreno [76], y los oligoisoprenos con extremos mono-metil éster ($m = 4 - 10$ unidades repetitivas). El peso molecular estimado fue $M_n = 438$ g/mol con $M_w/M_n = 1,9$. Por el contrario, la masa molar obtenida al usar G2 en las mismas condiciones fue $M_n = 429$ g/mol con $M_w/M_n = 4,0$ (Tabla 8, reacción 8).

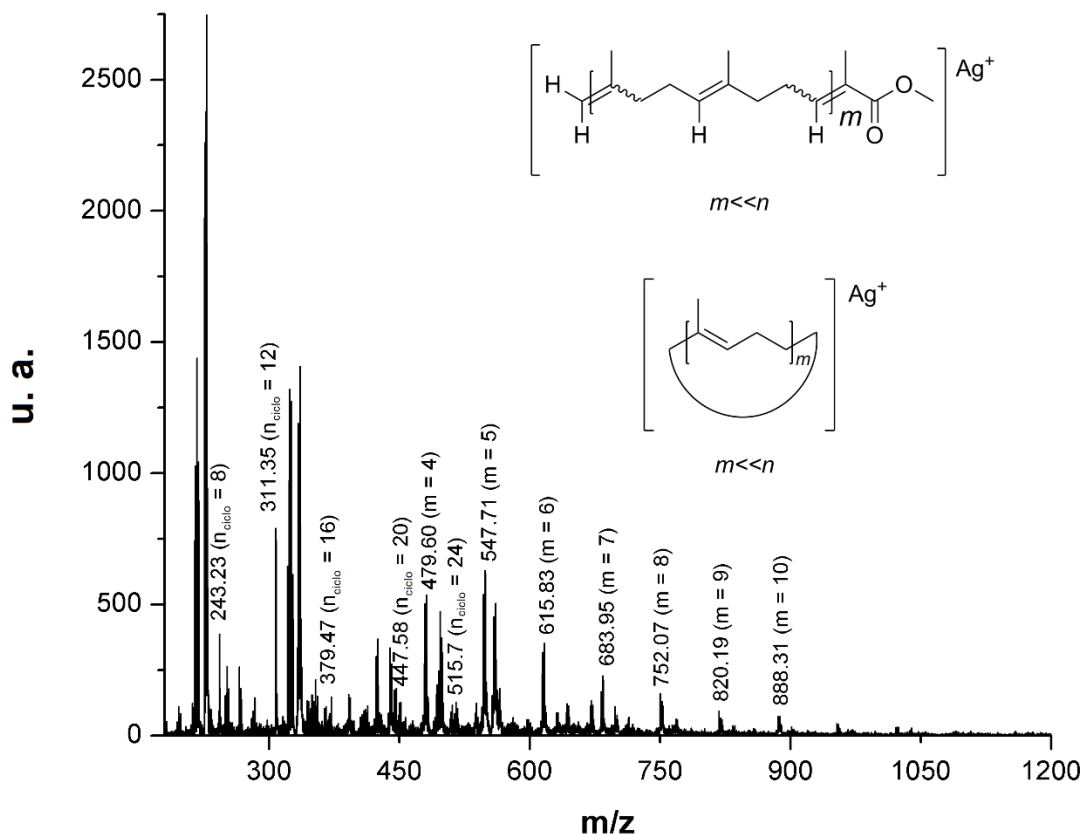


Figura 75. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con MMA usando la relación HC/MMA = 1:1 (Tabla 8, reacción 2).

El espectro MALDI-TOF obtenido de la reacción en la que se usó la relación molar HC/MMA = 5:1, catalizada por HG2 se muestra en la Figura 76.

Se identificaron los productos semi-telequélcos con $m = 4 - 15$ unidades; y $M_n = 794$ g/mol, $M_w/M_n = 1,5$. Cuando se usó G2 se estimaron los valores $M_n = 365$ g/mol y $M_w/M_n = 1,6$ (Tabla 8, reacciones 5 y 11).

En este grupo de reacciones (Tabla 8) se observó que la polidispersidad fue más alta cuando se empleó G2. Así, en comparación con G2, el catalizador HG2 libre de fosfina demostró un mejor control sobre los pesos moleculares de los oligómeros obtenidos [36].

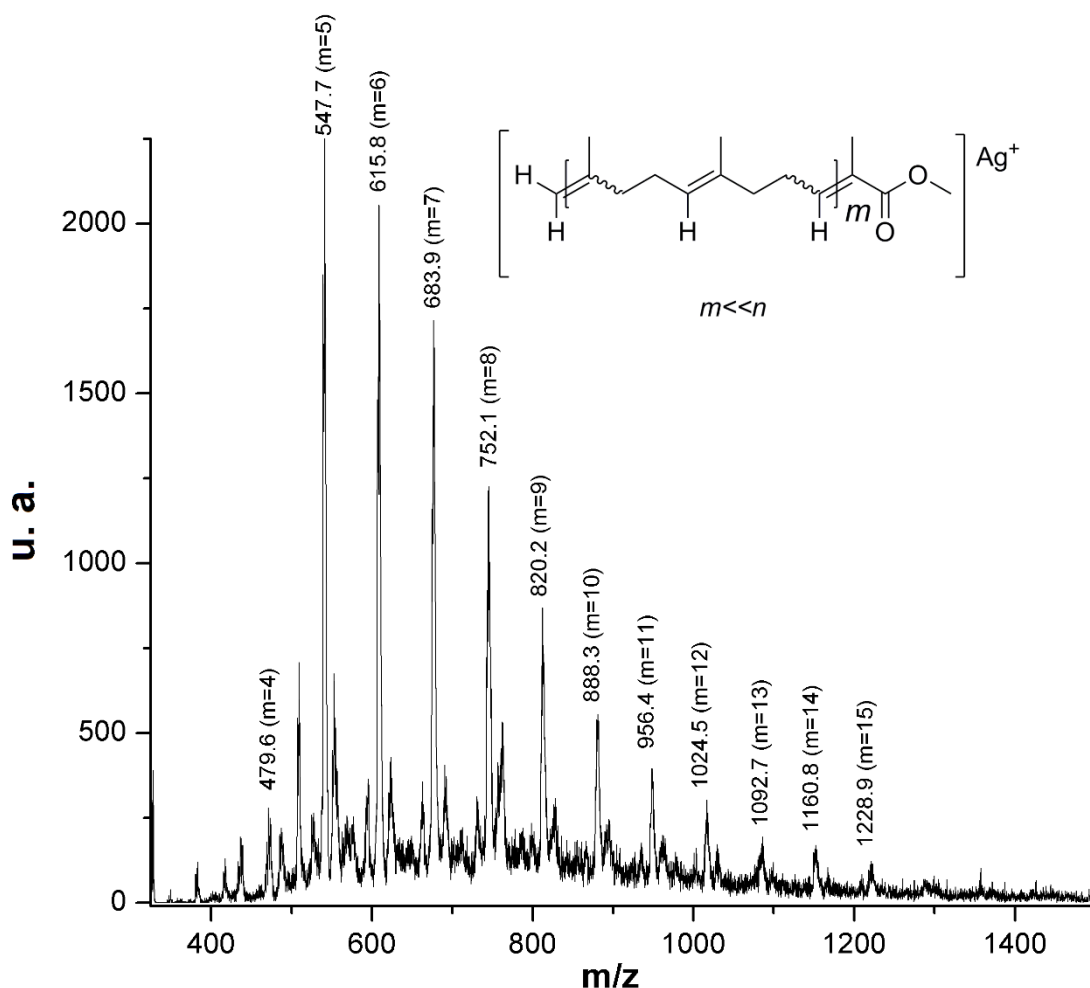


Figura 76. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con MMA usando la relación HC/MMA = 5:1 (Tabla 8, reacción 5).

La Figura 77 muestra el espectro de los productos de la metátesis cruzada de HGP con MMA usando la relación HGP/MMA = 1:1 (Tabla 9, reacción 5) [290].

Aparecen señales correspondientes a los mono-metil ésteres ($m = 1 - 16$ unidades) y a los macrociclos, aunque éstos últimos no se señalaron para hacer énfasis en los productos deseados. El peso molecular estimado fue $M_n = 432$ g/mol con $M_w/M_n = 1,4$. Por otra parte, las masas moleculares obtenidas al usar HG2 en las mismas

condiciones fueron $M_n = 489$ g/mol y $M_w/M_n = 2,3$ (Tabla 9, *reacción 4*). Estos valores experimentales concuerdan con las masas teóricas calculadas, lo que confirma la formación de los oligoisoprenos funcionalizados. Es de notar que, cuando se usaron ambos catalizadores HG2 y G2 se obtuvieron valores similares de M_n .

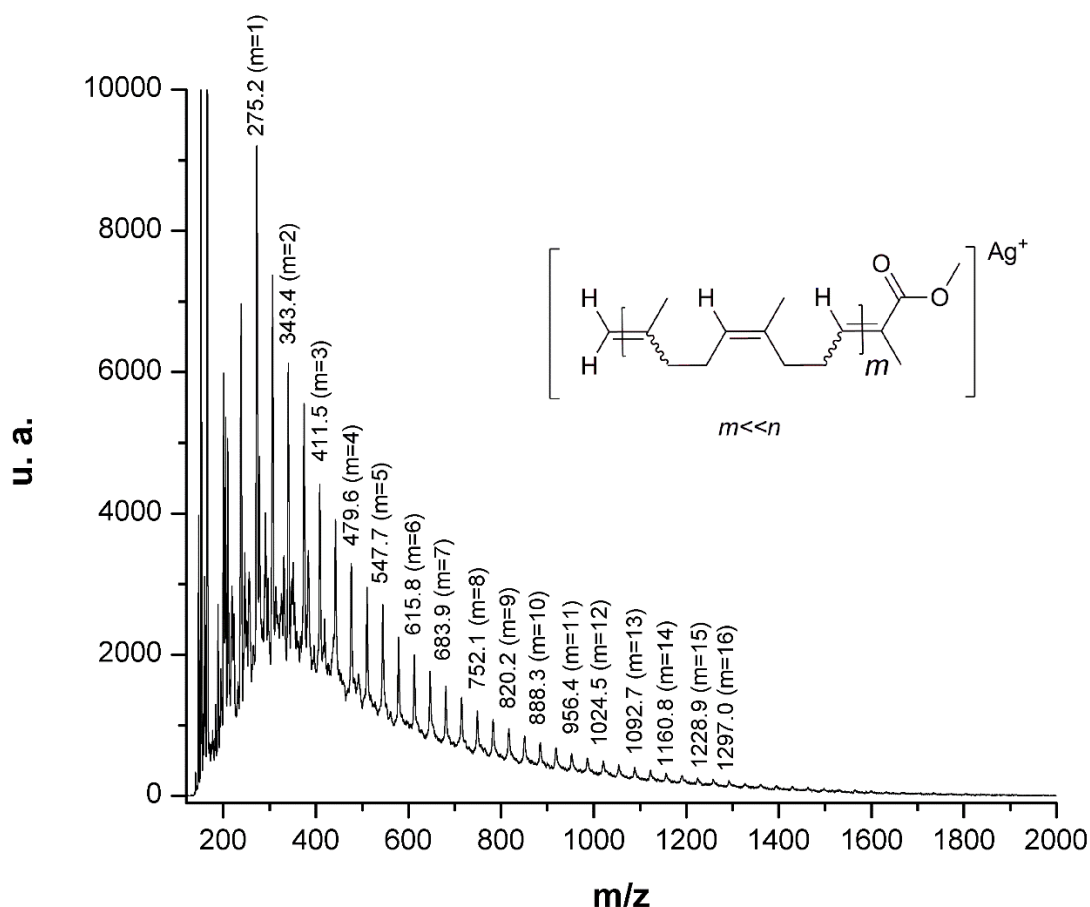


Figura 77. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HGP con MMA catalizada por G2 (Tabla 9, *reacción 5*) [93, 290].

Los datos de GC-MS confirman la depolimerización de HC, HGP y HB con una alta selectividad hacia la formación de oligoisoprenos semi-telequéricos con unidades m entre 1 y 7. También se aprecian picos de ciclos en menor proporción ($m = 3 - 6$). Además, cuando se disminuyó el ATC en las reacciones con HC (5:1 y 10:1) se observaron señales correspondientes a los oligómeros *bis*-vinilo ($m = 5 - 6$). Estos resultados sugieren que la geometría (*trans* vs. *cis*) del poliisopreno de partida no limita la disminución de los pesos moleculares.

Por su parte, los análisis de los productos de los copolímeros muestran una mezcla de isómeros *cis/trans* de oligómeros mono-metil ésteres ($m = 3 - 4$), *bis*-vinilos ($m = 4 - 7$), y los ciclos de butadieno ($m = 3 - 6$), que, a pesar de tener la misma masa, producen múltiples picos en el cromatograma GC (Tabla 9, *reacciones 7 - 8*).

Cabe resaltar que, las transformaciones vía metátesis cruzada de HC, HGP y HB con MMA produjeron ésteres metílicos ω -insaturados de cadena corta ($m = 1 - 7$ unidades) con contenido de ambos isómeros *cis/trans*; donde $m = 4$ ($C_{25}H_{40}O_2$, $m/z = 372,58$ g/mol), $m = 5$ ($C_{30}H_{48}O_2$, $m/z = 440,70$ g/mol), y $m = 6$ ($C_{35}H_{56}O_2$, $m/z = 508,82$ g/mol) fueron los oligómeros más abundantes. Estos podrían ser usados como precursores para aplicaciones en detergentes, ya que dicha isomerización tiene un bajo impacto en las propiedades del surfactante [112]. Por otro lado, los oligómeros con mayor número de unidades (m) podrían usarse como macromonómeros para la síntesis de varios tipos de polímeros tales como poliuretanos, poliésteres, poliamidas y poliéteres que podrían tener mejores propiedades térmicas debido a su mayor contenido *trans* [293].

El MMA actualmente se fabrica a partir de recursos fósiles, principalmente a través de la oxidación directa del propanoato de metilo. Sin embargo, en los últimos 15 años se ha desarrollado una nueva ruta tecnológica llamada Alpha para producirlo; la cual utiliza materias primas fácilmente disponibles como etileno, metanol y monóxido de carbono que incluso se pueden obtener a partir de biomasa [306]. Por otro lado, se ha propuesto a futuro que podrían obtenerse acrilatos de metilo a partir de recursos naturales, por ejemplo, mediante la deshidratación del ácido láctico [104]. Estos avances permitirían llevar a cabo estas transformaciones vía metátesis empleando fuentes completamente renovables haciendo de este un proceso verde.

4.5 METÁTESIS CRUZADA DEL CHICLE Y EL GUAYULE CON DIÉSTERES PARA OBTENER PRODUCTOS TELEQUÉLICOS

Recientemente se ha reportado la síntesis de productos telequéricos a partir de la degradación de los hules naturales de *Hevea brasiliensis* (HB) y *Castilla elastica* (HNT), así como de los hules sintéticos *cis*-1,4-polibutadieno (PB), copolímero estireno-butadieno (SBR) y, las llantas de desecho mediante metátesis cruzada con las olefinas α -funcionalizadas maleato de dimetilo (DMM) y su isómero el fumarato de metilo (DMF); y las β -funcionalizadas el maleato de dietilo (DEM), el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB), y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (DCB) como ATCs [50, 57, 59, 61–62, 80, 84, 196, 222–223, 307–308].

Igualmente, se han sintetizado eficientemente telequéricos con grupos terminales acetoxi e hidroxilo mediante la ROCMP de ciclooctadieno (COD) y 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno (DMCOD) [200, 282, 297].

En las degradaciones en las que se usó DMM, DMF y DEM se obtuvieron productos bien definidos con grupos funcionales *bis*-carbometoxi, con las dos primeras olefinas, y *bis*-carboetoxi con la tercera. Durante estas reacciones no se logró controlar el peso molecular a pesar de que se empleó el catalizador N-heterocíclico G2 [50, 62, 196, 222–223]. Sin embargo, se comprobó que DMM actúa como ATC al hacerlo reaccionar con el *cis*-3-metil-2-penteno, una molécula que sirve como modelo del hule natural [62].

Asimismo, se ha llevado a cabo el modelado computacional de reacciones de metátesis que involucran olefinas que contienen el grupo funcional carbonilo [298, 300, 309–310]. Estudiando la interacción de la olefina α -funcionalizada DMM con el catalizador G2, se encontró que el oxígeno del carbonilo puede coordinarse con el centro activo del Ru-alquilideno para formar un complejo estable que impide la metátesis. De acuerdo a los cálculos al nivel de teoría B3LYP/LACVP*, este complejo no productivo entre el oxígeno del carbonilo y el centro activo de Ru de 14 electrones es 3,1 kcal/mol más estable, comparado con el complejo productivo

formado entre los dobles enlaces del DMM y los orbitales *d* del catalizador de Ru [309].

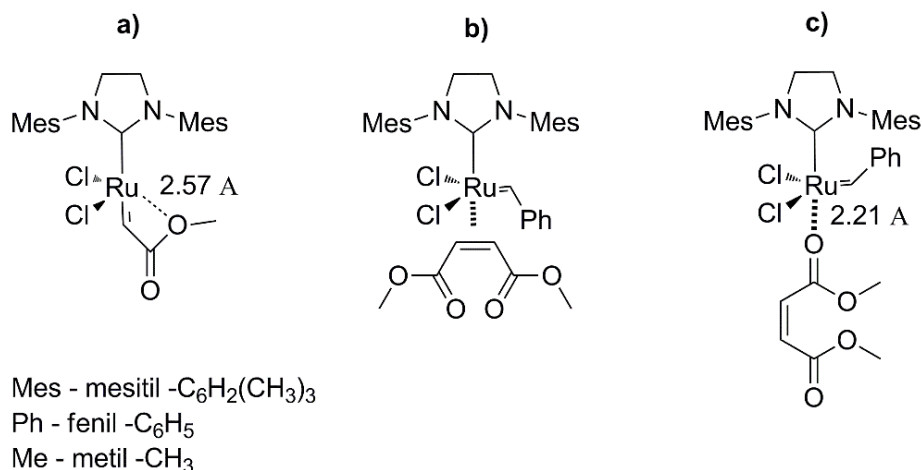


Figura 78. Complejación entre el catalizador G2 y DMM: a) Complejo carbometoxi carbeno de Ru estabilizado por el oxígeno del carbonilo (Ru-O), b) coordinación entre el catalizador y el doble enlace olefinico y c) coordinación entre el catalizador y el carbonilo olefinico [62].

Por otra parte, empleando la olefina DAB en la metátesis cruzada de los hules naturales y sintéticos [50, 59, 61–62, 80, 84, 196, 223, 307–308], y en la ROCMP de cicloolefinas [200, 213, 280, 282, 297], se obtienen telequéricos *bis*-acetoxi. Adicionalmente, se ha llevado a cabo la metátesis cruzada de HB y llantas de desecho en líquidos iónicos con el objetivo de reciclar el catalizador HG2 [57].

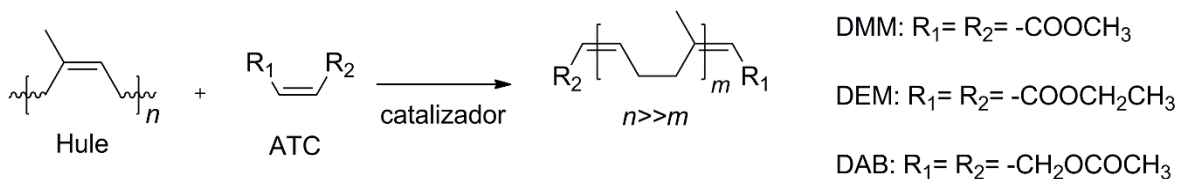
Los cálculos computacionales del modelado de DAB mostraron que el complejo no productivo del carbonilo con el centro de Ru es 6,0 kcal/mol menos estable comparado con el complejo productivo [300]. Cabe resaltar, que después de transcurridas entre 6 a 8 h se completa la degradación de HB en presencia de DCB; mientras que, a las mismas condiciones de reacción, pero usando DAB, ésta procede de manera más lenta. Esto se puede explicar por el hecho de que la reacción de metátesis usando DAB ocurre mediante la formación del complejo Ru-acetoxietilideno (Ru=CHCH₂OCOCH₃), el cual es más estable que el típico centro activo Ru-bencilideno (Ru=CHPh). La transformación del centro activo Ru-bencilideno a la especie Ru-acetoxietilideno durante la reacción, puede disminuir la velocidad de depolimerización por metátesis [50].

Recientemente, se han obtenido nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) a partir de la metátesis cruzada de los hules naturales HB y HNT con DAB en presencia de la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina y sin modificar [223, 307]. Además, mediante la desprotección de los grupos *bis*-acetoxi en medio básico, se han cambiado los grupos terminales a *bis*-hidroxi [282, 297]. Así, se han logrado sintetizar poliuretanos de manera sustentable, a partir de la reacción exotérmica de estos hidroxi-telequéricos con diisocianatos y carbamatos [307, 311]. Estos productos a base de hule pueden ser utilizados en la elaboración de adhesivos, aislantes, selladores y explosivos [66–67, 307, 312].

En esta sección, se llevó a cabo la metátesis cruzada de la goma de chicle y de los hules naturales HC y HGP con el maleato de dimetilo (DMM), el maleato de dietilo (DEM) y el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB) como ATCs. Las reacciones se realizaron en presencia de los Ru-alquilidenos de segunda generación HG2 y G2, que han demostrado previamente alta actividad y estabilidad frente a sustratos estéricamente demandantes y deficientes en electrones [219, 288].

El objetivo de este estudio fue obtener oligómeros *bis*-carbometoxi, *bis*-carboetoxi y *bis*-acetoxi a partir de estas fuentes renovables; y establecer la factibilidad de obtener estos telequéricos a partir de la goma base del chicle, es decir, sin tener que realizar la purificación de la misma. Estos productos α,ω -funcionalizados podrían emplearse para elaborar tensoactivos biodegradables, y como materia prima para sintetizar hidroxi-telequéricos, los cuales a su vez son precursores de poliuretanos y otros polímeros de condensación.

En el Esquema 14 se muestra la metátesis cruzada de la goma de chicle, y los hules HC y HGP con los di-ésteres: maleato de dimetilo (DMM), maleato de dietilo (DEM) y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAB) como ATCs, en presencia de los Ru-alquilidenos HG2 y G2.



Esquema 14. Metátesis cruzada de la goma de chicle y los hules naturales HC y HGP con DMM, DEM y DAB como ATCs mediante catalizadores de rutenio.

La Tabla 10 presenta los resultados obtenidos de la metátesis cruzada de HC y el chicle con DMM, DEM y DAB, catalizada por HG2 y G2. Las reacciones se realizaron a 45 o 80 °C, con una relación fija hule/ATC = 1:1, variando la relación [C=C]/catalizador = 215/1, 250/1 y 500/1, durante 24 h, y prácticamente en masa, es decir, se usó el tolueno anhidro solamente para disolver el catalizador [291].

Se llevó a cabo la depolimerización de la goma base del chicle con una alta relación hule/ATC = 1:1, ya que la resina está presente en 72,2 % en el chicle crudo; para determinar si es posible obtener oligómeros telequéricos a partir de esta materia prima. De esta manera, se evitaría el uso de disolventes para su purificación, haciendo de este un proceso más verde y económicamente viable. Además, de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, esta es la primera vez que se efectúa la metátesis cruzada de HC empleando DAB como ATC.

Tabla 10. Metátesis cruzada de HC y chicle con DMM, DEM y DAB catalizada por HG2 y G2 (hule/ATC = 1:1, t = 24 h, condiciones en masa).

Reacción	Hule	Cat.	ATC	[C=C]/ Cat.	T (°C)	Rend. (%) ^a	MW (teór.) ^b	Mn (GPC) ^c	Mw/Mn (GPC) ^c
1	HC	HG2	DMM	250/1	45	79	212	2 243	1,7
2	HC	G2	DMM	250/1	45	74	212	2 500	1,4
3	Chicle	HG2	DMM	215/1	45	67	212	3 414	1,5
4	Chicle	G2	DMM	215/1	45	61	212	2 656	1,4
5	HC	HG2	DEM	250/1	45	76	240	2 259	1,3
6	HC	G2	DEM	250/1	45	65	240	2 468	1,4
7	Chicle	HG2	DEM	215/1	45	62	240	3 153	1,4
8	Chicle	G2	DEM	215/1	45	69	240	3 990	1,8
9	HC	HG2	DAB	500/1	80	95	240	7 304	1,7

HC: Hule de chicle: 5 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$); 95 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$).

Chicle: 0,82 % *cis*-PI ($M_n = 1,3 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 2,9$); 15,7 % *trans*-PI ($M_n = 1,5 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1,6$); 72,2 % resina; 11,3 % residuo inorgánico.

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

^a: Rendimiento de los oligómeros en porcentaje en peso.

^b: Peso molecular teórico basado en la conversión completa de HC y ATC.

^c: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados con respecto a estándares de PS.

Para las reacciones 1 – 9 el catalizador se disolvió en tolueno anhidro.

Las masas molares de HC y la goma de chicle disminuyeron con ambos catalizadores en un intervalo de M_n entre 2 243 y 3 390 g/mol, con dispersiones bajas ($M_w/M_n = 1,3 - 1,8$) en presencia de los di-ésteres DMM y DEM. Además, se obtuvieron rendimientos entre 61 y 79 %. A pesar de que la resina del chicle está presente con una alta concentración, ésta no compite en la metátesis cruzada del hule con las mencionadas olefinas α,ω -funcionalizadas, pues no se observan señales correspondientes a los productos de *self*-metátesis del chicle (oligoisoprenos con grupos triterpenos pentacíclicos terminales). Más aún, a partir de los análisis FT-IR, ^1H (^{13}C) NMR y MALDI-TOF se puede inferir que la depolimerización transcurre selectivamente hacia la formación de los oligómeros bien definidos *bis*-carbometoxi y *bis*-carboetoxi (Figuras 79 – 80 y 82).

Tal como se ha reportado previamente, DMM y DEM realizan la metátesis cruzada con el hule en presencia de los catalizadores N-heterocíclicos HG2 y G2, sin embargo, estas olefinas no controlan el peso molecular de los productos ya que existe una diferencia entre las masas molares teóricas y las obtenidas experimentalmente [50, 62, 196, 222–223]. Esto se atribuye a la alta concentración de olefina en la reacción (hule/ATC = 1:1), que puede formar el complejo no productivo entre el oxígeno del carbonilo y el centro activo del catalizador [309], así como reacciones secundarias de isomerización [62, 310].

En la metátesis cruzada de HC con DAB se obtuvieron oligómeros *bis*-acetoxi bien definidos con un alto rendimiento (95 %) y distribución de peso molecular monomodal $M_n = 7\ 304$ g/mol; $M_w/M_n = 1,7$. Esto confirma que DAB actúa como ATC en la depolimerización de HC. Sin embargo, la diferencia entre el peso molecular teórico y el experimental puede atribuirse a varios factores como: (a) la alta relación HC/DAB = 1:1, ya que se ha visto que cuando aumenta la

concentración de DAB también aumentan los pesos moleculares de los productos [59, 80]; (b) DAB puede llevar a cabo reacciones de isomerización [62, 310]; (c) la formación del complejo estable Ru-acetoxietilideno ($\text{Ru}=\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$) debido a la reacción entre HG2 y DAB [50]; (d) la carga ($[\text{C}=\text{C}]/\text{HG2} = 500/1$), ya que se ha reportado que a menor concentración del catalizador se obtienen masas moleculares más altas [59, 80].

A pesar de esto, por su alto % *trans*, estos oligoisoprenos *bis*-acetoxi obtenidos a partir de HC son materias primas prometedoras para sintetizar hidroxi-telequéricos mediante la desprotección de los grupos *bis*-acetoxi en medio básico, como los producidos vía ROCMP de DMCOD [297]. Más aún, haciendo reaccionar estos macromonómeros con diisocianatos o carbamatos se podrían sintetizar poliuretanos [66–67, 307, 311–313].

A continuación, se presentan las bandas características en el IR de los productos de la metátesis cruzada del HC con DMM: 2916 (tensión asimétrica CH_2), 2849 (tensión simétrica CH_2), 1726 (tensión $\text{C}=\text{O}$), 1656 (tensión $\text{C}=\text{C}$), 1435 (deformación asimétrica CH_2), 1376 (deformación asimétrica CH_3), 1318 (cabeceo CH_2), 1243 (tensión asimétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1205 (flexión en el plano $=\text{CH}$), 1147, 1095 ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$), 1027 (balanceo CH_3), 983 (tensión $\text{C}-\text{C}$), 882, 837 (flexión fuera del plano $=\text{CH}$), 862 (cabeceo fuera del plano CH_3), 802 (cabeceo fuera del plano CH), 719 (balanceo CH_2), y 566 (deformación $\text{C}-\text{C}-\text{C}$) cm^{-1} (Figura 79).

Asimismo, el análisis IR de los productos de la metátesis cruzada de HC con DEM mostró picos de los ésteres terminales en 1726, 1245 y 1158 cm^{-1} que corresponden a $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{al}$, respectivamente. Igualmente, el espectro obtenido de la metátesis cruzada de HC con DAB presenta las señales de los ésteres terminales en 1740 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1234 ($\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1148 y 1087 ($\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{al}$) cm^{-1} . Estos espectros se presentan en los anexos (Figuras 91 y 92).

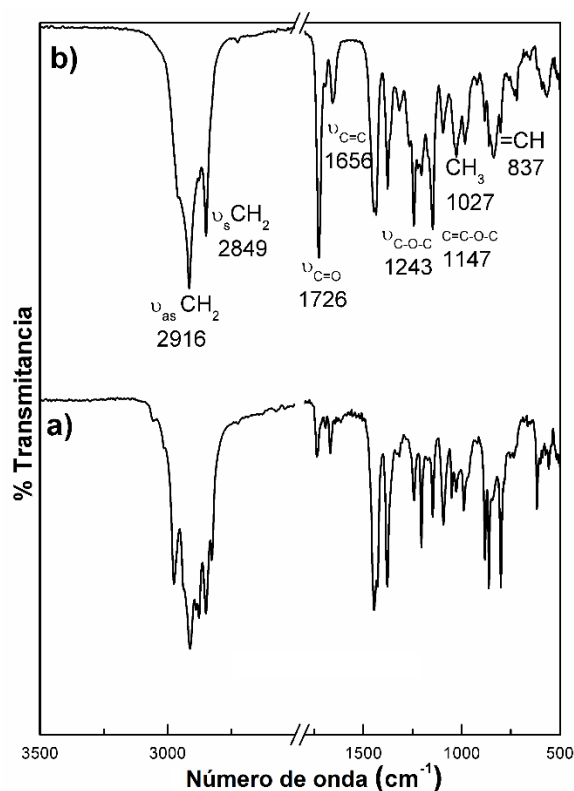


Figura 79. Espectro FT-IR de a) HC y b) producto de la metátesis cruzada de HC con DMM (Tabla 10, reacción 2).

De igual manera, el análisis de NMR confirmó la síntesis de los productos α,ω -funcionalizados deseados. La Figura 80 presenta los espectros ^1H NMR del HC inicial y de los oligómeros obtenidos empleando los di-ésteres α,β -insaturados DMM, DEM y DAB como ATCs. Cuando se usó DMM disminuyeron notablemente las señales de los protones olefínicos de PI y se observaron nuevas señales en la zona sp^2 a $\delta = 7,00 - 6,90$ (f); $5,84 - 5,67$ (f', d) y en $3,80$ (g) ppm. Con DEM, aparecieron nuevamente los picos de los protones en los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ y nuevos picos en $\delta = 4,29 - 4,22$ (g, g') y $1,34 - 1,28$ (h) ppm. Finalmente, cuando se empleó DAB el espectro mostró nuevas señales en $\delta = 5,88 - 5,85$ (f, d) y $4,59 - 4,15$ (g, g') ppm.

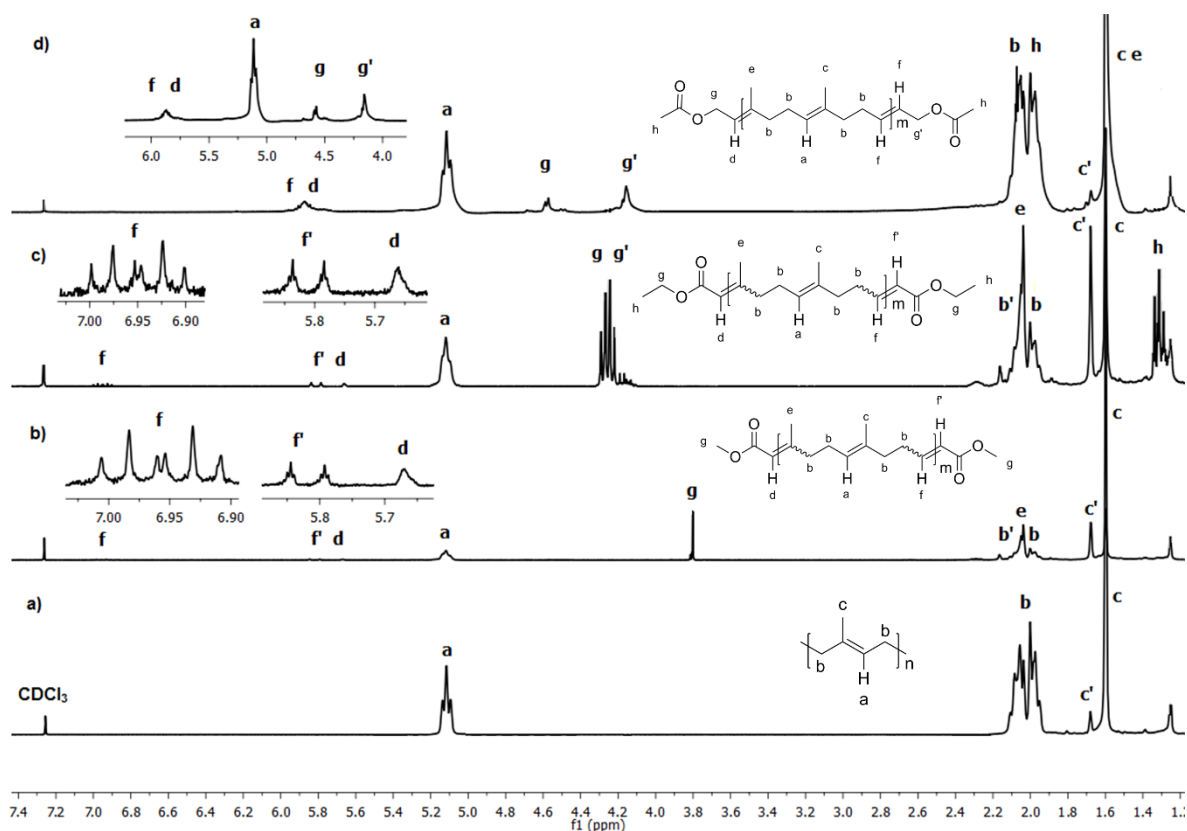


Figura 80. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) Espectros de a) HC y productos de la metátesis cruzada con b) DMM, c) DEM, d) DAB como ATCs (Tabla 10, reacciones 2, 6, 9).

A continuación, se enlistan los desplazamientos químicos (δ) en el espectro ¹³C NMR de los productos *bis*-carbometoxi obtenidos de la metátesis cruzada del HC con DMM (Tabla 10, reacción 2): 166,29; 165,10 (C=O); 160,92 (-CH=CCH₃-); 146,41 (CH=CH); 135,16 (*cis* -CH=CCH₃-); 134,9 (*trans* -CH=CCH₃-); 124,98 (*cis* -CH=CCH₃-); 124,2 (*trans* -CH=CCH₃-); 119,47 (CH=CH); 115,64 (-CH=CCH₃-); 52,19 (O-CH₃); 39,7 (*trans* CH₂); 32,17 (*cis* CH₂); 29,7 (*cis* CH₂); 26,7 (*trans* CH₂); 26,36 (*cis* CH₂); 23,4 (*cis* CH₃); 17,48 (CH₃); 16,0 (*trans* CH₃). El espectro se muestra en los anexos (Figura 99). De igual manera, el espectro de los oligómeros *bis*-carboetoxi obtenidos a partir de la metátesis cruzada de HC con DEM se muestra en los anexos (Figura 100).

La Figura 81 exhibe el espectro ¹³C NMR de los oligoisoprenos *bis*-acetoxi obtenidos de la metátesis cruzada de HC con DAB (Tabla 10, reacción 9).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) = 169,46; 169,32 (C=O); 138,3 (-CH=CCH₃-); 134,85 (*trans* -CH=CCH₃-); 130,42; 128,0 (-CH=CH-); 124,98 (*cis* -CH=CCH₃-); 124,2 (*trans* -CH=CCH₃-); 120,28 (-CH=CCH₃-); 64,26; 62,77 (CH₂-O); 39,7; 26,67 (*trans* CH₂); 26,36 (*cis* CH₂); 20,86 (-OOCH₃); 16,43 (CH₃); 15,98 (*trans* CH₃).

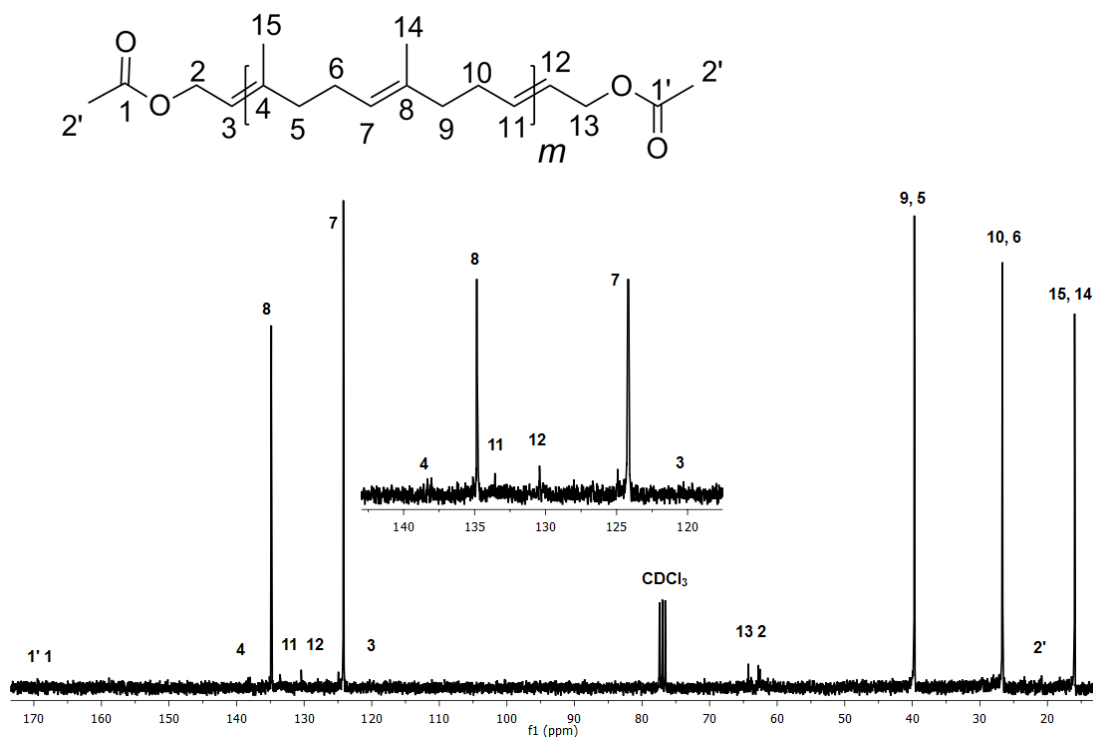


Figura 81. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con DAB como ATC (Tabla 10, *reacción 9*).

Además, estos productos telequéricos se analizaron por MALDI-TOF. La Figura 82 muestra el espectro obtenido de la metátesis cruzada de HC con DMM catalizada por G2 (Tabla 10, *reacción 2*). Las masas teóricas de los productos α,ω -funcionalizados se calcularon así: $M = M(\text{grupo terminal}) + M(\text{Ag}^+) + mM(\text{unidad repetitiva}) = 144,13 + 107 + m \cdot 68$. La muestra presenta señales correspondientes a los oligoisoprenos *bis*-carbometoxi ($m = 1 - 13$ unidades) y ciclos ($m = 2 - 8$ unidades); donde la diferencia entre los picos es igual a $[M+2] = 68/2$. La distribución de pesos moleculares $M_n = 522$ g/mol, $M_w = 596$ g/mol y $M_w/M_n = 1,1$ fue menor a la obtenida usando GPC.

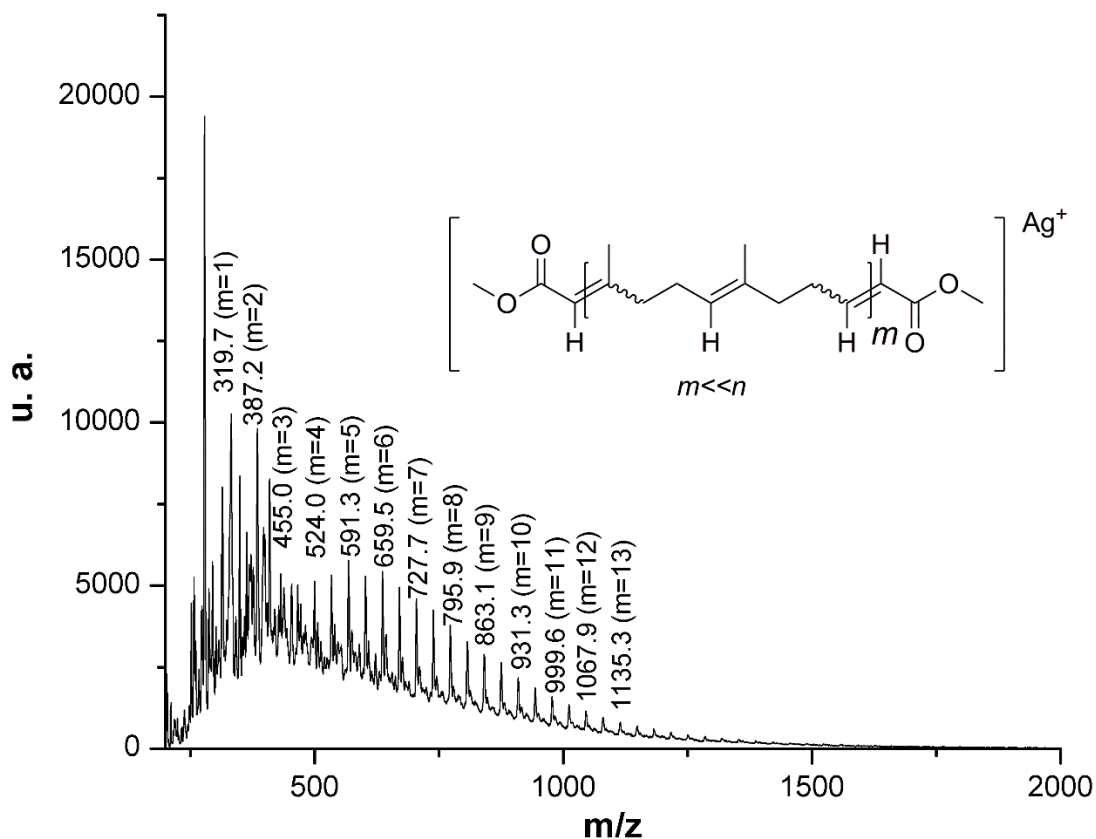


Figura 82. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HC con DMM (Tabla 10, reacción 2).

Por otra parte, la Tabla 11 resume los resultados experimentales obtenidos de la metátesis cruzada de HGP con DMM y DEM, en presencia de los catalizadores HG2 y G2 [290]. Las reacciones se realizaron a 45 o 80 °C, con una relación fija HGP/ATC = 1:1, variando la relación [C=C]/catalizador = 250/1 y 500/1, durante 24 h, y prácticamente en masa. Para las reacciones a 45 °C se empleó el dicloroetano, el cual fue destilado en CaH₂ antes de usarse. Para las que se llevaron a 80 °C el catalizador se disolvió en clorobenceno anhidro.

Tabla 11. Metátesis cruzada de HGP con DMM y DEM catalizada por HG2 y G2 (HGP/ATC = 1:1, t = 24 h, condiciones en masa).

Reacción	Cat.	ATC	[C=C]/ Cat.	T (°C)	Rend. (%) ^a	MW (teór.) ^b	Mn (GPC) ^c	Mw/Mn (GPC) ^c
1	HG2	DMM	250/1	45	99	212	15 737	2,0
2	HG2	DMM	500/1	80	80	212	4 773	1,6
3	G2	DMM	250/1	45	99	212	45 826	2,0
4	G2	DMM	500/1	80	86	212	22 680	2,7
5	HG2	DEM	250/1	45	86	240	10 984	1,8
6	G2	DEM	250/1	45	64	240	3 526	1,5

HGP: Hule de guayule 100 % *cis*-PI ($M_n = 5,5 \times 10^5$ g/mol; $M_w/M_n = 1,7$).

HG2: Catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

G2: Catalizador Grubbs de segunda generación.

^a: Rendimiento de los oligómeros en porcentaje en peso.

^b: Peso molecular teórico basado en la conversión completa de hule y ATC.

^c: Determinado mediante GPC con THF como eluyente. Valores reportados con respecto a estándares de PS.

Para las reacciones a T = 45 °C el catalizador se disolvió en dicloroetano el cual fue destilado en CaH₂ antes de usarse.

Para las reacciones a T = 80 °C el catalizador se disolvió en clorobenceno anhidro.

Las masas molares M_n de HGP disminuyeron en un rango entre 3 526 y 45 826 g/mol con polidispersidades entre 1,5 y 2,7, con distribuciones monomodales y rendimientos entre 64 y 99 %. De estos resultados se deriva que, los di-ésteres DMM y DEM no controlan el peso molecular de los productos, tal como se observó en el caso del chicle. Esto de nuevo se relaciona con la alta concentración de olefina en la reacción (HGP/ATC = 1:1), que puede formar el complejo no productivo entre el oxígeno del carbonilo y el centro activo del catalizador, así como reacciones secundarias de isomerización [62, 309–310].

Los catalizadores Ru-alquilidenos de segunda HG2 y G2 realizan la metátesis cruzada con DMM y DEM, mediante la formación de los complejos estables carbenos ésteres de rutenio $(\text{IMesH}_2)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHCOOCH}_3$ y $(\text{IMesH}_2)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$, respectivamente; los cuales son las especies activas en la reacción [298, 309]. La diferencia en la actividad de estos catalizadores puede atribuirse a que en G2 la fosfina compite con los sustratos (olefinas α,ω -funcionalizadas o el PI) por asociarse con el complejo activo; mientras que en el

caso de HG2 el quelante éter de estireno probablemente no se reasocia con el Ru tan eficientemente como PCy₃ [217–219].

Cuando se aumentó la temperatura de reacción de 45 a 80 °C, en presencia de DMM y ambos catalizadores HG2 y G2, se observó una disminución de las masas moleculares de los productos (Tabla 11, *reacciones* 1 – 4). Cabe resaltar que este aumento en la actividad fue más notorio en G2, donde *Mn* disminuyó de 45 826 a 22 680 g/mol. Esto puede ser debido a que a mayores temperaturas de reacción se promueve la disociación de la fosfina haciendo que el complejo activo retorne al ciclo catalítico y de esta forma mejora la actividad del catalizador [218–220].

Por otro lado, en las reacciones que se llevaron a cabo a 45 °C empleado la relación [C=C]/catalizador = 250/1, se obtuvieron productos con más bajo peso molecular cuando se empleó DEM (Tabla 11, *reacciones* 1, 3, 5 – 6). Esto también se reportó en la depolimerización vía metátesis de SBR con DEM y DMM como ATCs [222]. En dicho estudio se señaló que esta mayor degradación es debida a que DEM tiene grupos etilo en posición beta al carbonilo, en contraste con DMM que posee grupos metilo, lo cual deriva en una mayor estabilización y deslocalización electrónica que labiliza el enlace metal-oxígeno.

Adicionalmente, estos telequéricos obtenidos a partir de la metátesis cruzada de HGP con DMM y DEM se analizaron por FT-IR, ¹H (¹³C) NMR y MALDI-TOF. Los resultados IR se muestran en los anexos (Figura 93 y Figura 94, respectivamente). Ambos espectros presentan señales de los ésteres terminales, las cuales aparecen en 1728 ($\nu_{C=O}$), 1257 (ν_{as} C-O-C), 1150 y 1086 (C=C-O-al) cm⁻¹.

Por su parte, los análisis de NMR confirmaron la síntesis de los productos α,ω -funcionalizados deseados. Los espectros tanto de protón como de carbono presentan señales correspondientes a los grupos terminales diésteres, como se observó cuando se usó el chicle como materia prima renovable. La Figura 83 presenta los espectros ¹H NMR de a) HGP inicial y de los telequéricos b) *bis*-carbometoxi, y c) *bis*-carboetoxi (Tabla 11, *reacciones* 1, 6). Los espectros ¹³C NMR de estas muestras se adjuntan en los anexos (Figuras 101 – 102).

En la Figura 83b, aparecieron nuevas señales a $\delta = 7,00 - 6,90$ (f); $5,84 - 5,67$ (f', d) y en $3,80$ (g) ppm. Cuando se usó DEM como ATC, aparecieron nuevamente las señales de los protones olefínicos y nuevos picos en $\delta = 4,29 - 4,22$ (g, g') y $1,34 - 1,28$ (h) ppm.

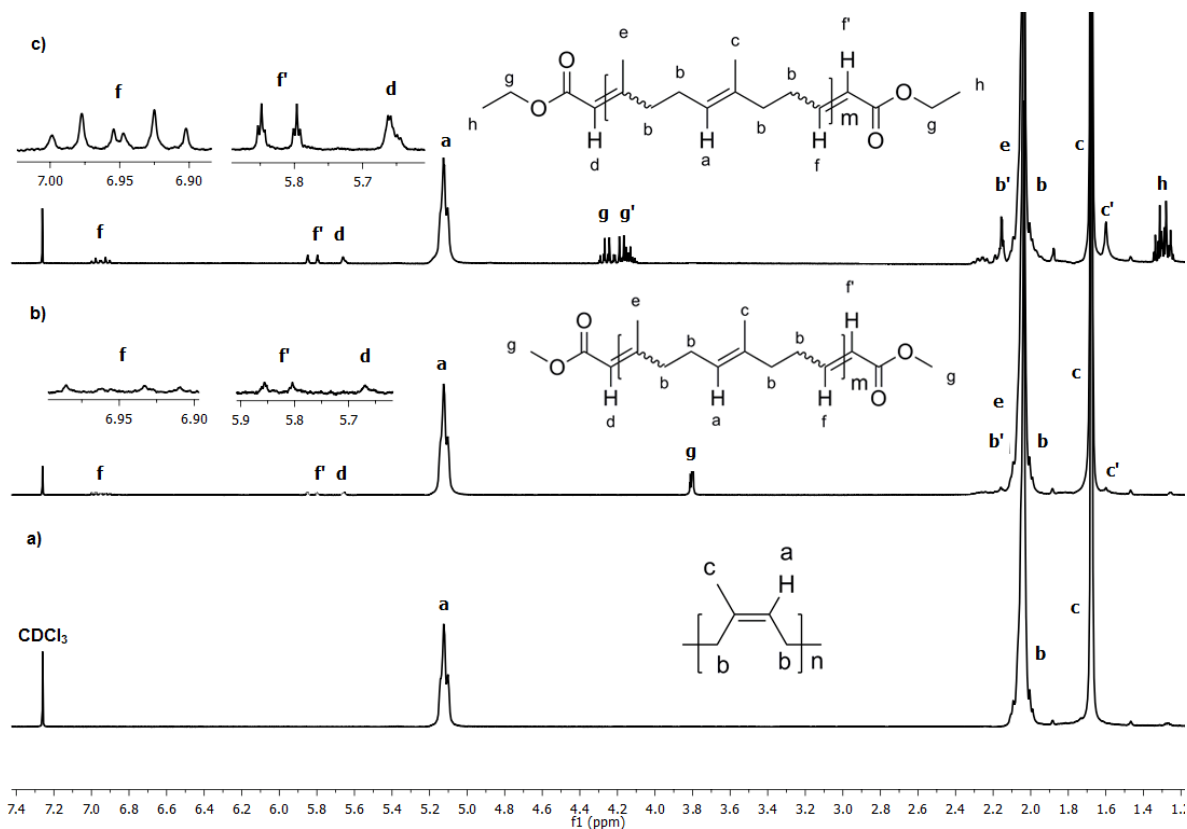


Figura 83. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) Espectros de a) HGP y productos de la metátesis cruzada con b) DMM, c) DEM como ATCs (Tabla 11, reacciones 1, 6).

Además, se obtuvo el espectro MALDI-TOF del producto de la metátesis cruzada de HGP con DMM catalizada por G2, a pesar de los altos pesos moleculares de los telequélcos *bis*-carbometoxi (Tabla 11, entrada 4). Se identificaron señales correspondientes a los oligómeros α,ω -dicarbometoxi ($m = 1 - 13$ unidades de isopreno). El espectro se adjunta en la Figura 103 de los anexos.

De estos resultados se deduce, que la depolimerización de HGP empleando DMM y DEM como ATC transcurrió selectivamente hacia la formación de los telequélcos bien definidos *bis*-carbometoxi y *bis*-carboetoxi.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Después de realizar la presente investigación se concluye que:

Se realizó exitosamente el fraccionamiento de la goma base del chicle (*Manilkara zapota*) proveniente de los bosques de la región del Gran Petén en la península de Yucatán (México). A través de la dispersión de rayos X en ángulo amplio (WAXS) se determinó que el residuo (11,3 %) contiene oxalato de calcio monohidratado. La fracción de hule (16,5 %) contiene poliisoprenos (*cis/trans* = 25/75), lo cual se determinó mediante resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C NMR) y espectroscopía infrarroja (FT-IR). Por primera vez se usó la espectrometría de masas de desorción/ionización láser asistida en matriz – tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS) para estimar la distribución del peso molecular del chicle crudo, el análisis arrojó los valores $M_n = 7\,990$ g/mol, $M_w = 8\,373$ g/mol y $M_w/M_n = 1,05$. La resina (72,2 %) se separó en columna cromatográfica y se estableció mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) que está compuesta por los triterpenos pentacíclicos acetato de β -amirina (23,4 %), acetato de lupeol (59,8 %), acetato de taraxasterol (8,34 %) y acetato de α -amirina (8,5 %), lo cual se confirmó a través de FT-IR y NMR.

Se llevó a cabo la metátesis cruzada del hule natural del chicle y del guayule con los terpenos provenientes de los aceites esenciales (*d*-limoneno y β -pineno) en condiciones en masa. Las reacciones fueron catalizadas por los alquilidenos de rutenio comerciales HG2, G2 y G1, y el vinilideno de rutenio VF sintetizado en nuestro laboratorio. Con ambos terpenos empleados como agentes de transferencia de cadena se obtuvieron principalmente productos con grupos terminales mono-terpeno con rendimientos entre 72 y 99 %. Adicionalmente, cuando se usó β -pineno se logró una mayor degradación, porque se produjeron oligoisoprenos con grupos terminales metileno.

Los Ru-alquilidenos de segunda generación HG2 y G2 exhibieron una alta actividad comparada con el catalizador de primera generación G1 y el vinilideno VF, aun cuando se emplearon concentraciones bajas (500/1) en las reacciones de metátesis cruzada con *d*-limoneno y β -pineno. Sin embargo, el Ru-vinilideno VF mostró una alta estabilidad térmica y degradó los hules a valores $Mn \times 10^4$ g/mol similares a los alcanzados cuando se usó G1 e incluso menores. Además, VF presenta otras ventajas como su síntesis accesible y menor costo, lo cual lo hace competitivo para este tipo de depolimerizaciones de elastómeros.

El catalizador HG2 demostró una alta actividad catalítica y estabilidad, al llevar a cabo la metátesis cruzada del hule del chicle con la olefina 1,7-octadieno al aire, durante cuatro días, y lograr una disminución del peso molecular de $Mn = 1\ 627$ g/mol, determinado por GPC.

Se estudió por primera vez, la *self*-metátesis de la goma base del chicle y la metátesis cruzada del hule de chicle, hule de guayule (*Parthenium argentatum*), el polibutadieno y el copolímero estireno-butadieno en bloque con la resina del chicle, empleando el catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación. Tales hules pueden experimentar reacciones de depolimerización con la resina, demostrando que el acetato de lupeol participa como agente de transferencia de cadena en las reacciones de metátesis cruzada para producir oligoisoprenos con grupos terminales triterpeno pentacíclico y vinilo.

Este estudio demostró, que los triterpenos pentacíclicos provenientes de la resina del chicle son agentes de transferencia de cadena adecuados en la reacción de polimerización cruzada por apertura de anillo del norborneno. Se logró sintetizar polinorborneno mono-funcionalizado, en un solo paso de reacción, con un rendimiento de 66 % y una distribución monomodal $Mn = 15\ 473$ g/mol y $Mw/Mn = 2,2$ determinada por GPC.

La metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos con la olefina metacrilato de metilo (MMA) se logró empleando los catalizadores carbenos de rutenio N-heterocíclicos HG2 y G2; mientras que, el bencilideno de rutenio G1 y el Ru-

vinilideno VF mostraron menor actividad en la reacción con el acrilato. Las reacciones se llevaron a cabo en un solo paso, a condiciones suaves de presión y temperatura, y exhibieron alta selectividad para sintetizar oligómeros ésteres metílico ω -insaturados con altos rendimientos (76 – 99 %). Las masas moleculares se estimaron por MALDI-TOF MS y estuvieron en el intervalo de 365 a 910 g/mol, con polidispersidades que variaron entre 1,5 y 4,9. Asimismo, se observó que la olefina MMA ayuda a solvatar el hule y también que la actividad de los catalizadores mejora cuando las reacciones se realizaron prácticamente en masa debida a la mayor concentración de catalizador.

Empleando las olefinas metacrilato de metilo, maleato de dimetilo, maleato de dietilo y *cis*-diacetoxi-2-buteno como agentes de transferencia de cadena en la metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos, se obtuvieron productos con grupos funcionales ésteres metílicos ω -insaturados, *bis*-carbometoxi, *bis*-carboetoxi y *bis*-acetoxi, los cuales pueden ser un suministro para tensoactivos, así como de macromonómeros para la síntesis de polímeros por policondensación.

El metacrilato de metilo actúa como un agente de transferencia de cadena adecuado en la metátesis cruzada con hules naturales y copolímeros estireno-butadieno debido a que permite la formación de productos con bajo peso molecular, incluso menores en comparación con los obtenidos cuando se emplearon los terpenos y los di-ésteres como agentes de transferencia de cadena.

El látex proveniente de los árboles de chicozapote (*Manilkara zapota*) y caucho (*Hevea brasiliensis*), y del arbusto guayule (*Parthenium argentatum*) es un recurso renovable abundante, con un alto potencial para ser usado como materia prima en transformaciones de metátesis de olefinas.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

El presente estudio es pionero en utilizar los recursos renovables como el látex del chicozapote (*Manilkara zapota*) y del guayule (*Parthenium argentatum*) como materia prima en las transformaciones de metátesis de olefinas. En consecuencia, quedan abiertas nuevas propuestas de investigación que consisten en:

- Emplear la amplia gama de metabolitos secundarios presentes en la resina del guayule como materia prima en las reacciones de metátesis de olefinas.
- A partir de los oligómeros *bis*-acetoxi obtenidos de la metátesis cruzada del hule natural de chicle con *cis*-diacetoxi-2-buteno (agente de transferencia de cadena), realizar el cambio de grupos funcionales a *bis*-hidroxi y sintetizar poliuretanos renovables. La configuración principalmente *trans*-PI del hule del chicle podría aportar nuevas propiedades a estos polímeros, diferentes a las que se han reportado en poliuretanos obtenidos a partir de *cis*-PI.
- Realizar estudios de biodegradabilidad de los polímeros obtenidos a partir de la metátesis cruzada por apertura de anillo del norborneno y de la metátesis cruzada de hules naturales y sintéticos con la resina del chicle.
- Llevar a cabo estudios de permeabilidad de gases tales como He, N₂, O₂, CO₂ y CH₄ de polinorbornenos funcionalizados con la resina del chicle.
- Desarrollar estrategias para recuperar y reusar los catalizadores a base de rutenio después de las reacciones de depolimerización de los hules. Al respecto, se han reportado reacciones de metátesis en líquidos iónicos empleando el catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación. Asimismo, se ha soportado sobre sílice para llevar a cabo reacciones de catálisis heterogénea.

REFERENCIAS

- [1] Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2004**, 213, 39–45.
- [2] Warwel, S., Brüse, F., Demes, C., Kunz, M., Klaas, M. R. *Chemosphere*, **2001**, 43, 39–48.
- [3] Lefebvre, F., Basset, J.-M., en: *Proceedings of the NATO advanced study Institute on Ring-opening metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. Primera edición. Imamoglu, Y., Ed. Springer-Science+Business Media, B.V., Ankara, **1998**, 341–356.
- [4] Mol, J. C. *Green Chem.*, **2002**, 4, 5–13.
- [5] Wang, Z., Yuan, L. Tang, C. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 1762–1773.
- [6] Dixneuf, P. H., Bruneau, C., Fischmeister, C. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles*, **2016**, 71, 1–21.
- [7] Bilel, H., Medyouni, R., Al-Ayed, A. S., Hamdi, N., Fischmeister, C., Bruneau, C. *Materials Science Forum*, **2016**, 842, 1–45.
- [8] Higman, C. S., de Araujo, M. P., Fogg, D. E. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 2077–2084.
- [9] Nickel, A., Pederson, R. L., en: *Olefin Metathesis: Theory and Practice*. Wiley Blackwell, **2014**, 335–348.
- [10] Lummiss, J. A. M., Oliveira, K. C., Pranckevicius, A. M. T., Santos, A. G., Dos Santos, E. N., Fogg, D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 18889–18891.
- [11] Dong, Y., Mosquera-Giraldo, L. I., Taylor, L. S., Edgar, K. J. *Biomacromolecules*, **2016**, 17, 454–465.
- [12] Meng, X., Matson, J. B., Edgar, K. J. *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 7021–7033.
- [13] Sanders, J. P. M., Van Haveren, J., Scott, E., Van Es, D. S., Le Nôtre, J., Spekreijse, J. *US Patente* 13/381,644, **2012**. (US 2012/0178961 A1)
- [14] Ameh Abel, G., Oliver Nguyen, K., Viamajala, S., Varanasi, S., Yamamoto, K. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 55622–55628.
- [15] Firdaus, M., Montero de Espinosa, L., Meier, M. A. R. *Macromolecules*, **2011**, 44, 7253–7262.
- [16] Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M. A. R., Metzger, J. O., Schäfer, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3854–3871.

- [17] Meier, M. A. R. *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1073–1079.
- [18] Rybak, A., Fokou, P. A., Meier, M. A. R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2008**, 110, 797–804.
- [19] O’Neil, G. W., Williams, J. R., Craig, A. M., Nelson, R. K., Gosselin, K. M. Reddy, C. M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2017**, 94, 831–840.
- [20] Jenkins, R. W., Sargeant, L. A., Whiffin, F. M., Santomauro, F., Kaloudis, D., Mozzanega, P., Bannister, C. D., Baena, S., Chuck, C. J. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3, 1526–1535.
- [21] Behr, A., Johnen, L., Wintzer, A., Gümüş Çetin, A., Neubert, P., & Domke, L. *ChemCatChem*, **2016**, 8, 515–522.
- [22] Zhao, J., Schlaad, H. *Adv. Polym. Sci.*, **2013**, 253, 151–190.
- [23] Bilel, H., Hamdi, N., Zagrouba, F., Fischmeister, C., Bruneau, C. *RSC Advances*, **2012**, 2, 9584–9589.
- [24] Meylemans, H. A., Quintana, R. L., Goldsmith, B. R., Harvey, B. G. *ChemSusChem*, **2011**, 4, 465–469.
- [25] Bilel, H., Hamdi, N., Zagrouba, F., Fischmeister, C., Bruneau, C. *Green Chem.*, **2011**, 13, 1448–1452.
- [26] Borré, E., Dinh, T. H., Caijo, F., Crévisy, C., Mauduit, M. *Synthesis*, **2011**, 13, 2125–2130.
- [27] Behr, A., Johnen, L. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1072–1095.
- [28] Mathers, R. T., Damodaran, K., Rendos, M. G., Lavrich, M. S. *Macromolecules*, **2009**, 42, 1512–1518.
- [29] Mathers, R. T., McMahon, K. C., Damodaran, K., Retarides, C. J., Kelley, D. *J. Macromolecules*, **2006**, 39, 8982–8986.
- [30] Mehta, G., Nandakumar, J. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 699–702.
- [31] Le Notre, J., Bruneau, C., Dixneuf, P. H. *European J. Org. Chem.*, **2002**, 22, 3816–3820.
- [32] Du, Y., Wiemer, D. F. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6069–6072.
- [33] Kamat, V. P., Hagiwara, H., Katsumi, T., Hoshi, T., Suzuki, T., & Ando, M. *Tetrahedron*, **2000**, 56, 4397–4403.
- [34] Wolf, S., Plenio, H. *Green Chem.*, **2011**, 13, 2008–2012.
- [35] Leimgruber, S., Trimmel, G. *Monatsh Chem.*, **2015**, 146, 1081–1097.
- [36] Ouardad, S., Peruch, F. *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 99, 249–253.

- [37] Fainleib, A., Pires, R. V., Lucas, E. F., Soares, B. G. *Polímeros Ciência e Tecnol.*, **2013**, 23, 441–450.
- [38] Ivin, K. J., Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. Academic Press, Inc. Ed. Cornwall, **1997**.
- [39] Hummel, K. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **1993**, 30, 621–632.
- [40] Wagener, K. B., Puts, R. D., Smith, D. W. Jr. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, 12, 419–425.
- [41] Badamshina, E. R., Timofeyeva, G. I., Korshak, Y. V., Berlin, A. A., Vdovin, V. M., Kutepov, D. F., Pavlova, S. S. A. *Polymer Science U.S.S.R.*, **1982**, 24, 164–170.
- [42] Korshak, Y. V., Tlenkopatchev, M. A., Dolgoplosk, B. A., Avdeikina, E. G., Kutepov, D. F. *Journal of Molecular Catalysis*, **1982**, 15, 207–218.
- [43] Hummel, K. *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 2, 351–364.
- [44] Hummel, K., Stelzer, F., Heilig, P., Wedam, O. A., Griesser, H. *Journal of Molecular Catalysis*, **1980**, 8, 253–262.
- [45] Hummel, K., Kiattanavith, N., Bernard, E. *Angew. Makromol. Chemie*, **1993**, 207, 137–143.
- [46] Alimuniar, A., Yarmo, M. A., Rahman, M. Z. A., Kohjiya, S., Ikeda, Y., Yamashita, S. *Polymer Bulletin*, **1990**, 23, 119–126.
- [47] Tanaka, Y., Sakdapipanich, T. *Biopolymers - Polyisoprenoids*, **2005**, 1–25.
- [48] Tlenkopatchev, M., Barcenas, A., Joachin, H. *3th Pacific Polymer Conference*, **1997**, 451.
- [49] Craig, S. W., Manzer, J. A., Coughlin, E. B. *Macromolecules*, **2001**, 34, 7929–7931.
- [50] Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **2009**, 1, 1463–1467.
- [51] Wagener, K. B., Wolfe, P. S., Watson, M. D., en: *Proceedings of the NATO advanced study Institute on Ring-opening metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. Primera edición. Imamoglu, Y., Ed. Springer-Science+Business Media, B.V., Ankara, **1998**, 277–296.
- [52] Hummel, K. *Journal of Molecular Catalysis*, **1985**, 28, 381–392.
- [53] Luginsland, H.-D., Thorn-Csányi, E., en: *Proceedings of the NATO advanced study Institute on Ring-opening metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. Primera edición. Imamoglu, Y., Ed. Springer-

- Science+Business Media, B.V., Ankara, **1998**, 325–339.
- [54] Thorn-Csányi, E. *Rubber Chem. Technol.*, **1994**, 67, 786–796.
- [55] Thorn-Csányi, E., Perner, H. *J. Mol. Catal.*, **1986**, 36, 187–199.
- [56] De, S. K., Isayev, A. I., Khait, K. Eds., *Rubber recycling*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2005**.
- [57] Mouawia, A., Nourry, A., Gaumont, A. C., Pilard, J. F., Dez, I. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2017**, 5, 696–700.
- [58] Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Patente Mexicana MX 2012006858 A*, **2013**.
- [59] Sadaka, F., Campistron, I., Laguerre, A., Pilard, J.-F. *Polym. Degrad. Stab.*, **2013**, 98, 736–742.
- [60] Wolf, S., Plenio, H. *Green Chem.*, **2013**, 15, 315–319, 2013.
- [61] Pilard, J.-F., Campistron, I., Sadaka, F., Laguerre, A. *US Patente US 2012/0323037 A1*, **2012**.
- [62] Gutiérrez, S. *Degradación de hules y desechos Industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación* (Tesis de doctorado), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2011**.
- [63] Nor, H. M., Ebdon, J. R. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 143–177.
- [64] Morandi, G., Kebir, N., Campistron, I., Gohier, F., Laguerre, A., Pilard, J. F. *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 7726–7730.
- [65] Odian, G. *Principles of polymerization*. Tercera edición. Wiley. Nueva York, **1991**.
- [66] Tran, T. K. N., Pilard, J. F., Pasetto, P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 132, 41326–41326.
- [67] Panwiriyarat, W. *Preparation and properties of bio-based polyurethane made from natural rubber and poly(*ε*-caprolactone)* (Tesis de doctorado), Prince of Songkla University, Tailandia, **2013**.
- [68] Martínez-Merino, V., Gil, M. J. *An. Quim.*, **2012**, 108, 205–214.
- [69] Sadaka, F., Campistron, I., Laguerre, A., Pilard, J.-F. *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 816–828.
- [70] Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistron, I., Laguerre, A., Singh, R. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 42–46.

- [71] Reyx, D., Campistron, I. *Die Angew. Makromol. Chemie*, **1997**, 247, 197–211.
- [72] Gutierras, S., Martínez Vargas, S., Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 83, 149–156.
- [73] Watson, M. D., Wagener, K. B. *Macromolecules*, **2000**, 33, 1494–1496.
- [74] Thorn-Csányi, E., Ruhland, K. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1662–1671.
- [75] Tlenkopatchev, M. A., Barcenás, A., Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, 10, 729–735.
- [76] Tlenkopatchev, M. A., Barcenás, A., Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, 10, 441–446.
- [77] Tlenkopatchev, M. A., Barcenás, A., Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, 8, 581–585.
- [78] Schulz, M. D., Ford, R. R., Wagener, K. B. *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 3656–3658.
- [79] Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Pilard, J.-F., Fontaine, L. *Macromolecules*, **2011**, 44, 784–794.
- [80] Solanky, S. S., Campistron, I., Laguerre, A., Pilard, J.-F. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 1057–1063.
- [81] Marciniak, B., Malecka, E., Guliński, J., Grundwald-Wyspiańska, M., Lewandowski, M. *Can. J. Chem.*, **2001**, 79, 775–779.
- [82] Marciniak, B., Lewandowski, M., Guliński, J., Noels, A. F., Demonceau, A., Matecka, E., Jan, D. *Polymer*, **2000**, 41, 827–830.
- [83] Marmo, J. C., Wagener, K. B. *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 519–529.
- [84] Nubel, P. O., Yokelson, H. B. *US Patente* 5,589,548, **1996**. (US005589548A)
- [85] Marmo, C. J., Wagener, K. B. *Macromolecules*, **1995**, 28, 2602–2606.
- [86] Marmo, J. C., Wagener, K. B. *Macromolecules*, **1993**, 26, 2137–2138.
- [87] Jiang, B., Wei, T., Zou, T.-T., Rempel, G. L., Pan, Q.-M. *Macromol. React. Eng.*, **2015**, 9, 480–489.
- [88] Patil, V. B., Saliu, K. O., Jenkins, R. M., Carnahan, E. M., Kramer, E. J., Fredrickson, G. H. Bazan, G. C. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 1140–1145.
- [89] Lapinte, V., Fontaine, L., Montembault, V., Campistron, I. Reyx, D. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**, 190, 117–129.

- [90] Watson M. D., Wagener, K. B. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1999**, 37, 1857–1861.
- [91] Shiono, T., Naga, N., Soga, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, 14, 323–327.
- [92] Zümreoglu-Karan, B., Bozkurt, Ç., Imamoglu, Y. *Polymer Journal*, **1992**, 24, 25–29.
- [93] Martínez. A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A., en: *Natural Rubber Properties, behavior and applications*, Vol. 1, Hamilton, J. L., Ed., Nova Science Publishers, Inc., Nueva York, **2016**, 165–191.
- [94] Martínez, A., Zuñiga-Villarreal, N., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Curr. Org. Synth.*, **2016**, 13, 876–882.
- [95] Martínez, A., Tlenkopatchev, M. A. *Rev. Cuba. Quím.*, **2015**, 27, 79–86.
- [96] Martínez, A., Clark-Tapia, R., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Lett. Org. Chem.*, **2014**, 11, 748–754.
- [97] Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Nat. Sci.*, **2013**, 5, 857–864.
- [98] Martínez, A., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Molecules*, **2012**, 17, 6001–6010.
- [99] Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.*, **2010**, 66, 1029–1038.
- [100] Tlenkopatchev, M. A., Gutiérrez, S. *Química Sostenible. Metátesis de Hules y Aceites Naturales. Metátesis sostenible*. EAE Academia Española, Ed. **2013**.
- [101] Rybak, A., Meier, M. A. R. *Green Chem.*, **2007**, 9, 1356–1361.
- [102] Chikkali, S., Mecking, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2012**, 51, 5802–5808.
- [103] Rustan, A. C., Drevon, C. A. Fatty Acids: Structures and Properties. *Encyclopedia of Life Sciences*. John Wiley & Sons, Inc., 1–7, **2005**.
- [104] Corma, A., Iborra, S., Velty, A. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411–2502.
- [105] Sibeijin, M., Poels, E. K., Bliet A., Moulijn, J. A. *JAOCs*, **1994**, 71, 553–561.
- [106] Marvey, B. B. *Int. J. Mol. Sci.*, **2008**, 9, 1393–1406.
- [107] Schrodi, Y., Ung, T., Vargas, A., Mkrtumyan, G., Lee, C. W., Champagne, T. M., Pederson, R. L., Hong, S. H. *Clean*, **2008**, 36, 669–673.
- [108] Seniha Güner, F., Yağci, Y., Tuncer Erciyes, A. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 633–670.
- [109] Burdett, K. A., Harris, L. D., Margl, P., Maughon, B. R., Mokhtar-Zadeh, T., Saucier, P. C., Wasserman, E. P. *Organometallics*, **2004**, 23, 2027–2047.

- [110] Zelin, J., Trasarti, A. F., Apesteguía, C. R. *Catal. Commun.*, **2013**, 42, 84–88.
- [111] Zelin, J., Nieres, P. D., Trasarti, A. F., Apesteguía, C. R. *Appl. Catal. A Gen.*, **2015**, 502, 410–417.
- [112] Allen, D. R., Alonso, M., Bernhardt, R. J., Murphy, D. S., Wolfe, P. S., Brown, A. *US Patente 13/880,024*, **2013**. (US 2013/0217608 A1).
- [113] Allen, D. R., Bernhardt, R. J., Dillavou, S., Wolfe, P. S. *US Patente 13/880,026*, **2013**. (US 2013/02888946 A1)
- [114] Elevance TM Renewable Sciences. Revisado desde <https://elevance.com/sustainability/>. **2017–2018**
- [115] Materia, Inc.. Revisado desde <http://www.materia-inc.com/>. **2017–2018**
- [116] Lane, J. *BiofuelsDigest*, 1–4, **2013**.
- [117] Form S-1 Registration statement under the securities act of 1933. Revisado desde <http://www.nasdaq.com/markets/ipos/filing.ashx?filingid=8155768>. **2018**.
- [118] Langenheim, J. H. *Plant resins: chemistry, evolution, ecology, ethnobotany*. Timber Press, Inc., Ed. Portland, **2003**.
- [119] Brendolise, C., Yauk, Y.-K., Eberhard, E. D., Wang, M., Chagne, D., Andre, C., Greenwood, D. R., Beuning, L. L. *FEBS Journal*, **2011**, 278, 2485–2499.
- [120] Okoye, N. N., Ajaghaku, D. L., Okeke, H. N., Ilodigwe, E. E., Nworu, C. S. Okoye, F. B. C. *Pharm. Biol.*, **2014**, 52, 1478–1486.
- [121] Vázquez, L. H., Palazon, J., Navarro-Ocaña, A., en: *Phytochemicals - A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health*, Venketeshwer Rao, Ed. InTech, 487–502, **2012**.
- [122] Lucetti, D. L., Lucetti, E. C. P., Bandeira, M. A. M., Veras, H. N. H., Silva, A. H., Leal, L. K. A. M, Lopes, A. A., Alves, V. C. C., Silva, G. S., Brito, G. A., Viana, G. B. *J. Inflamm.*, **2010**, 7, 1–11.
- [123] Azpeitia, E., Bowers, A., Crabbé, P., Mancera, O., Matthews, J. S., Reynoso, J., Salazar, J. *Can. J. Chem.*, **1961**, 39, 2321–2323.
- [124] van Royen, P. *Blumea*, **1953**, 7, 410.
- [125] Islam, M. R., Parvin, M. S., Banu, M. R., Jahan, N., Das, N., Islam, M. E. *Int. J. Pharma Sci.* **2013**, 3, 394–397.
- [126] Hart, N. K., Lamberton, J. A., Triffett, A. C. K. *Aust. J. Chem.*, **1973**, 26, 1827–1829.
- [127] Dutton, G. G. S., Kabir, S. *Carbohydr. Res.*, **1973**, 28, 187–200.

- [128] Misra, G., Mitra, C. R. *Phytochemistry* **1969**, 8, 249–252.
- [129] Barrance, J., Beer, D. H., Boshier, J., Chamberlain, J., Cordero, G., Dethelsen, B., Finegan, G., Galloway, M., Gómez, J., Gordon, M., Hands, J., Hellin, C., Hughes, M., Ibrahim, D., Kass, R., Leakey, F., Mesén, M., Montero, C., Rivas, E., Somarriba, J., Stewart, Pennington, T. *Árboles de Centroamérica: Un manual para extensionistas*. Oxford Forestry Institute - CATIE, Ed. Turrialba, **2003**.
- [130] Morton, J., en: *Fruits of warm climates*, Morton, J. F., Ed., Miami, **1987**, 393–398.
- [131] García Pérez, M. A., Orantes García, C., Miceli Méndez, C. L., Garrido Ramírez, E. R., Pérez López, R. *Lacandonia*, **2010**, 4, 17–22.
- [132] Sathish Kumar, R., Sureshkumar, K., Velraj, R. *Fuel*, **2015**, 140, 90–96.
- [133] Chicle. *Biodiversidad Mexicana*. Revisado desde <http://www.biodiversidad.gob.mx/usos/alimentacion/chicle.html>. **2014**.
- [134] Forero O. A., Redclift, M. R. *Dev. Pract.* **2007**, 17, 196–207.
- [135] Chicza. Revisado desde <http://www.chicza.com/>. **2017–2018**.
- [136] Lillo, J. C. *NOM-009-SEMARNAT-1996 Norma Oficial Mexicana, que establece los procedimientos, criterios y especificaciones para realizar el aprovechamiento, transporte y almacenamiento de latex y otros exudados de vegetacion forestal*. Ley Federal sobre Metrología y Normalización, 1–7, **1996**.
- [137] Informe preventivo para el aprovechamiento forestar no maderable del látex del chicozapote (*Manilkara zapota*) y la palma de huano (*Sabal mexicana*) en el ejido Balsillo. Municipio de Othon P. Blanco. Quintana Roo. Felipe Carrillo Puerto, **2005**.
- [138] Barlow, F. W., en: *Nat. Prod. Woody Plants*, Rowe, J. W., Ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1989**, 1028–1050.
- [139] Schlesinger, W., Leeper, H. M. *Ind. Eng. Chem.* **1951**, 43, 398–403.
- [140] Redclift, M. *Sociol. Ruralis*, **2002**, 42, 391–403.
- [141] Altonen, B. *Chicle: The history of chewing gum, Public Health, Medicine and History*. Revisado desde <https://briantaltonenmph.com/then-and-now/chicle-the-history-of-chewing-gum/>. **2017–2018**.
- [142] Adams, T. *US Patente* 111,798, **1871**. (*US111798*)
- [143] Enciso L., A., *La Jornada UNAM*, Chetumal, **2007**, 1. Revisado desde <http://www.jornada.unam.mx/2007/01/19/index.php?section=sociedad&articulo=053n1soc>

- [144] Moguel, Y. *El Financiero*, San Francisco de Campeche, **2016**, 1. Revisado desde <http://www.elfinanciero.com.mx/economia/venta-de-chicle-al-extranjero-deja-mdd-a-productores-de-campeche.html>
- [145] Coppen, J. J. W. *Non wood forests products 6 Gums, resins and latexes of plant origin*. Publications Division, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, **1995**. Revisado desde <http://www.fao.org/docrep/018/v9236e/v9236e.pdf>
- [146] Tanaka, Y., Nunogaki, K., Kageyu, A., Mori, M. Sato, Y. *J. Nat. Rubber Res.* **1988**, 3, 177–183.
- [147] Hager, T., MacArthur, A., McIntyre, D., Seeger, R. *Rubber Chem. Technol.* **1979**, 52, 693–709.
- [148] Saunders, R. A., Smith, D. C. *J. Appl. Phys.* **1949**, 20, 953–965.
- [149] Sato, Y., Hasegawa, S., Ohtsu, T., Takiguchi, T., Suzuki, Y., Shibata, M. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **1991**, 38, 595–600.
- [150] Tezuka, S., Yamano, T., Shitou, T. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **1980**, 27, 419–425.
- [151] Stillwell, C. W. *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, 23, 703–706.
- [152] Woodson Jr., R. E., Schery, R. W., Blackwell Jr., W. H. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, **1968**, 55, 145–169.
- [153] Heaton, H. J., Whitkus, R., Gómez-Pompa, A. *A study on variation in Chicozapote (Manilkara zapota)*. University of California at Riverside, Riverside, **1997**.
- [154] Larson, J., Sarukhán, J. *Gaceta Ecológica*, México, **2003**, 67, 7–26.
- [155] Primack, R. B., Bray, D. B., Galletti, H. A., Ponciano, I. Eds., *Timber, tourists, and temples: conservation and development in the Maya Forest of Belize, Guatemala, and Mexico*. Island Press, Ed., Washington D. C., **1998**.
- [156] Jasso de Rodríguez, D., Angulo-Sánchez, J. L., Rodríguez-García, R. *Ind. Crops Prod.*, **2006**, 24, 269–273.
- [157] Eagle F. A. *Rubber Chem. Technol.*, **1981**, 54, 662–684.
- [158] Campos-López, Mc. Ginnies, E. W. Eds., *Guayule reencuentro en el desierto*, Tercera edición. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Ed. Ciudad de México, **1981**.
- [159] Jones, E. P. *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40, 864–874.
- [160] Yulex Corporation. Revisado desde <http://yulex.com/>. **2017**.

- [161] Cornish, K., Schloman Jr., W. W. En *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, John Wiley & Sons, Inc., **2002**, 670–698.
- [162] McMahan, C. M., Whalen, M. C., Holtman, K. M., Coffelt, T. A., Salvucci, M. E., Boateng, A. A. *Agricultural Research*, **2009**, 57, 18–19.
- [163] Kuruvadi, S., Lopez Benitez, A., Jasso de Rodríguez, D. *Ind. Crops Prod.*, **1997**, 6, 139–145.
- [164] Campos-López, E., Palacios, J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 1561–1563.
- [165] Schloman Jr., W. W., Carlson, D. W., Hilton, A. S. *Biomass*, **1988**, 17, 239–249.
- [166] Kroeger, K. D., Stumpf, D. K., LaGrandeur, L. M. H., Hoffmann, J. J. *Ind. Crops Prod.*, **1996**, 5, 213–216.
- [167] Cornish, K., Brichta, J. L. *Trends new Crop. new uses*, **2002**, 226–233.
- [168] Cornish, K., Chapman, M. H., Nakayama, F. S., Vinyard, S. H., Whitehand, L. C. *Ind. Crops Prod.*, **1999**, 10, 121–136.
- [169] Mooibroek H., Cornish, K. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2000**, 53, 355–365.
- [170] Jasso de Rodriguez, D., Kuruvadi, S. *Bioresour. Technol.*, **1991**, 35, 179–183.
- [171] Angulo-Sánchez, J. L., Neira-Velázquez, G., Jasso de Rodriguez, D. *Ind. Crops Prod.*, **1995**, 4, 113–120.
- [172] Angulo-Sanchez, J. L., Jimenez-Valdez, L. L., Campos-Lopez, E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 1511–1517.
- [173] Walter, E. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 419–421.
- [174] Banigan, T. F., Verbiscar, A. J., Weber, C. W. *J. Agric. Food Chem.*, **1982**, 30, 427–431.
- [175] Teetor, V. H., Ray, D. T., Schloman Jr., W. W. *Ind. Crops Prod.*, **2009**, 29, 590–598.
- [176] Romo de Vivar, A., Martínez-Vázquez, M., Matsubara, C., Pérez-Sánchez, G. Joseph-Nathan, P. *Phytochemistry*, **1990**, 29, 915–918.
- [177] Watkins, S. F., Fronczek, F. R., Chiari, G., Reynolds, G. W., Rodriguez, E. *J. Nat. Prod.*, **1985**, 48, 631–633.
- [178] Romo J., Romo de Vivar, A., Ortega, A., Díaz, E. *Rev. Latinoam. Quim.*, **1970**, 1, 132–135.
- [179] Maatooq, G. T., El Gamal, A. A. H., Furbacher, T. R., Cornuelle, T. L.,

- Hoffmann, J. J. *Phytochemistry*, **2002**, 60, 755–760.
- [180] Belmares, H., Jimenez, L. L., Ortega, M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, 19, 107–111.
- [181] Calvin, M., en: *International Symposium on Chemistry, Taxonomy, and Economic Botany of Euphorbiales*, **1986**, 1–27.
- [182] Rojo Martínez, G. E., Martínez Ruiz, R., Jasso Mata, J. *Libros técnicos: Serie Forestal El cultivo del hule en México*. Primera edición. Universidad Autónoma Indígena de México, Ed. Mochichahui, **2011**.
- [183] Ohya, N., Koyama, P. T. *Biopolymers*, **2001**, 73–81.
- [184] Hule hevea, productor de látex. *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera*. Revisado desde <https://www.gob.mx/siap/articulos/hule-hevea-productor-de-latex?idiom=es>. **2018**.
- [185] Cornish, K., Myers, M. D., Kelley, S. S. *Ind. Crops Prod.*, **2004**, 19, 283–296.
- [186] Statistical Summary of World Rubber Situation. *International Rubber Study Group*, Singapur, **2018**, 1. Revisado desde http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_Feb2018.pdf
- [187] Kotha, S., Dipak, M. K. *Tetrahedron*, **2012**, 68, 397–421.
- [188] Hérisson J.-L., Chauvin, Y. *Makromol. Chem.*, **1970**, 141, 161–176.
- [189] Trnka, T. M., Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 18–29.
- [190] Vargas, J., Fomine, S., Fomina, L., Tlenkopatchev, M. A. *Open Macromol. J.*, **2008**, 2, 32–37.
- [191] Dolgoplosk, B. A., Korshak, Y. V. *Russ. Chem. Rev.*, **1984**, 53, 36–48.
- [192] Hilf, S., Kilbinger, A. F. M. *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 537–546.
- [193] Bielawski, C. W. Grubbs, R. H. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 1–29.
- [194] Wagener, K. B., Wolfe, P. S., en: *Proceedings of the NATO advanced study Institute on Ring-opening metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. Primera edición. Imamoglu, Y., Ed. Springer-Science+Business Media, B.V., Ankara, **1998**, 277–296.
- [195] Schulz, M. D., Wagener, K. B. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 1936–1945.
- [196] Gutiérrez, S. *Degradación controlada de hule natural vía reacciones de metátesis por catalizadores a base de alquilidenos de rutenio* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2006**.

- [197] Blázquez, C. N. *An. Quim.*, **2008**, 104, 15–22.
- [198] Nicolaou, K. C., Bulger, P. G., Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4490–527.
- [199] Grubbs, R. H. Ed., *Handbook of Metathesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2003**.
- [200] Hillmyer, M. A., Nguyen, S. B. T., Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **1997**, 30, 718–721.
- [201] Nguyen, S. B. T., Johnson, L. K., Grubbs, R. H. Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3974–3975.
- [202] Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2039–2041.
- [203] Nguyen, S. B. T., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9858–9859.
- [204] Schwab, P., Grubbs, R. H., Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 100–110.
- [205] Grubbs, R. H. *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117–7140.
- [206] Sanford, M. S., Love, J. A., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6543–6554.
- [207] Morgan J. P., Grubbs, R. H. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3153–3155.
- [208] Weskamp, T., Kohl, F. J., Hieringer, W., Gleich, D., Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2416–2419.
- [209] Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M., Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2490–2493.
- [210] Dias, E. L., Nguyen, S. B. T., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3887–3897.
- [211] Randl, S., Connon, S. J., Blechert, S. *Chem. Commun.*, **2001**, 1796–1797.
- [212] Chatterjee, A. K., Sanders, D. P., Grubbs, R. H. *Org. Lett.*, **2002**, 4, 1939–1942.
- [213] Bielawski, C. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2000**, 39, 2903–2906.
- [214] Paek, S.-M. *Molecules*, **2012**, 17, 3348–3358.
- [215] Chatterjee, A K., Grubbs, R. H. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1751–1753.
- [216] Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus Jr., J. P., Hoveyda, A. H. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **1999**, 121, 791–799.
- [217] Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L., Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8168–8179.
- [218] Hoveyda, A. H., Gillingham, D. G., Van Veldhuizen, J. J., Kataoka, O., Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A. *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, 2, 8–23.
- [219] Love, J. A., Morgan, J. P., Trnka, T. M., Grubbs, R. H. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2002**, 41, 4035–4037.
- [220] Trnka, T. M., Day, M. W., Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3441–3444.
- [221] Martínez Ponce, A. *Síntesis y aplicación de nuevos catalizadores de vinilidenos de Ru en procesos de degradación de hules industriales* (Tesis de doctorado), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2012**.
- [222] Ortíz Rodríguez, A. H. *Degradación vía metátesis de copolímeros industriales de butadieno-estireno utilizando vinilidenos de rutenio* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2017**.
- [223] Burelo Torres, J. M. *Síntesis de nanocompuestos a base de hule natural usando catalizadores vinilidenos de rutenio* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2014**.
- [224] Reyes Gómez, S. E. *Estudio de la metátesis cruzada del látex y hule natural con aceites esenciales usando nuevos catalizadores vinilidenos de rutenio* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2013**.
- [225] Reyes-Gómez, S., A. Martínez, A., Tlenkopatchev, M. A. *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2012**, 6, 37–39.
- [226] Cruz Morales, J. A. *Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorbornen dicarboximidias* (Tesis de doctorado), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2017**.
- [227] Zárate Saldaña, D. *Síntesis y permeabilidad de gases en nanocompuestos poliméricos a base de polinorbornen imidas cloradas* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2014**.
- [228] Bailón, R., Chiadmi, L. *Irritación Cutánea de los Tensioactivos. EL Nuevo Método In Vitro de la Zeína y su Correlación con la Pérdida de Agua Transepidérmica (TEWL)*. **2007**.
- [229] Zoller, U., Sosis, P. Eds., *Handbook of detergents Part F: Production*. CRC Press Taylor & Francis Group, Ed. Boca Raton, **2009**.

- [230] Carrión, F. J. *Boletín Intexter (U.P.C.)*, **2006**, 17–23.
- [231] Sidi Beauty. Revisado desde <https://bioseguridad.net/wp-content/uploads/2014/05/esquema-tensioactivo.jpg>. **2018**.
- [232] Held, D., Reinhold, G. *The Column*, **2007**. Revisado desde <http://www.nxtbook.com/nxtbooks/advanstaruk/thecolumn1007/>.
- [233] Galimberti, M., Musto, S., Barbera, V., Cipolletti, V., Castellani, L. *Rubber World*, **2014**, November, 31–36.
- [234] Baboo, M., Dixit, M., Sharma, K., Saxena, N. S. *Polym. Bull.*, **2011**, 66, 661–672.
- [235] Ratri, P. J., Tashiro, K. *Polym. J.*, **2013**, 45, 1019–1026.
- [236] Ratri, P. J., Tashiro, K., Iguchi, M. *Polymer*, **2012**, 53, 3548–3558.
- [237] Stillwell, C. W., Clark, G. L. *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, 23, 706–707.
- [238] Burfield, D. R., Lim, K.-L. *Macromolecules*, **1983**, 16, 1170–1175.
- [239] Schlesinger, W., Leeper, H. M. *J. Polym. Sci.*, **1953**, 11, 203–213.
- [240] Chen, D., Shao, H., Yao, W., Huang, B. *Int. J. Polym. Sci.*, **2013**, 2013, 1–5.
- [241] Ouardad, S., Deffieux, A., Peruch, F. *Pure Appl. Chem.*, **2012**, 84, 2065–2080.
- [242] Pathak, A., Saxena, V., Tandon, P. Gupta, V. D. *Polymer*, **2006**, 47, 5154–5160.
- [243] Nallasamy P., Mohan, S. *Arab. J. Sci. Eng.*, **2004**, 29, 17–26, 2004.
- [244] Arjunan, V., Subramanian, S., Mohan, S. *Spectrochim. Acta. A.*, **2001**, 57, 2547–2554.
- [245] Kishore, K., Pandey, H. K. *Prog. Polym. Sci.*, **1986**, 12, 155–178.
- [246] Tanaka, Y. *Rubber Chem. Technol.*, **1991**, 64, 325–385.
- [247] Tanaka, Y., Sato, H. *Polymer*, **1976**, 17, 113–116.
- [248] Tanaka, Y., Sato, H., Seimiya, T. *Polymer Journal*, **1975**, 7, 264–266.
- [249] Golub, M. A., Fuqua, S. A., Bhacca, N. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4981–4982.
- [250] Yalcin, T., Schriemer, D. C., Li, L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 1220–1229.
- [251] Nagahata, R., Shimada, K., Kishine, K., Sato, H., Matsuyama, S., Togashi, H., Kinugasa, S. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 263, 213–221.

- [252] Zinck, P., Terrier, M., Mortreux, A. Visseaux, M. *Polym. Test.* **2009**, 28, 106–108.
- [253] Lavrieux, M., Jacob, J., LeMilbeau, C., Zocatelli, R., Masuda, K., Bréheret, J.-G., Disnar, J.-R. *Org. Geochem.*, **2011**, 42, 1315–1323.
- [254] Jamal, A. K., Yaacob, W. A., Din, L. B. *J. Phys. Sci.*, **2008**, 19, 45–50.
- [255] Feleke, S., Brehane, A. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **2005**, 19, 307–310.
- [256] Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Takase, Y., Ageta, T., Ageta, H. *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, 40, 1683–1690.
- [257] Tanaka, Y. *Prog. Polym. Sci.*, **1989**, 14, 339–371.
- [258] Makhyanov N., Temnikova, E. V. *Kauchuk i Rezina*, **2009**, 37, 4–6.
- [259] Santee Jr., E. R., Chang, R., Morton, M. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1973**, 11, 449–452.
- [260] Munteanu, S. B., Vasile, C. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **2005**, 7, 3135–3148.
- [261] Tanaka, Y., Sato, H., Saito, K., Miyashita, K. *Rubber Chem. Technol.*, **1981**, 54, 685–691.
- [262] Senn Jr., W. L. *Anal. Chim. Acta*, **1963**, 29, 505–509.
- [263] Fisher, J. Gradwell, M. J. *Magn. Reson. Chem.*, **1991**, 29, 1068–1074.
- [264] Franco-Vega, A., Reyes-Jurado, F., Cardoso-Ugarte, G. A., Sosa-Morales, M. E., Palou, E., López-Malo, A., en: *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Preedy, V. R., Ed., Academic Press, **2016**, 783–790.
- [265] Blanco Tirado, C., Stashenko, E. E., Combariza, M.Y., Ramírez, J. R. *J. Chromatogr. A*, **1995**, 697, 501–513.
- [266] Acevedo, A., Fomine, S., Gutiérrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 765, 17–22.
- [267] Fomine, S., Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 701, 68–74.
- [268] Fomine, S., Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics*, **2010**, 29, 1580–1587.
- [269] Reyes-Gómez, S., Montiel, R., Tlenkopatchev, M. A. *J. Mex. Chem. Soc.*, **2018**, 61. (*Artículo en prensa*)
- [270] Fomine, S., Martínez Vargas, S., Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics*, **2003**, 22, 93–99.
- [271] Fomine, S., Tlenkopatchev, M. A. *Appl. Catal. A Gen.*, **2009**, 355, 148–155.
- [272] Yadav, G. D., Doshi, N. S. *Green Chem.*, **2002**, 4, 528–540.

- [273] Sedransk, K. L., Kaminski, C. F., Hutchings, L. R., Moggridge, G. D. *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96, 1074–1080.
- [274] Martínez, A., Tlenkopatchev, M. A., Gutiérrez, S. *Curr. Org. Synth.*, **2017**, 14, 1–6.
- [275] Vargas Ortega, J. *Síntesis y aplicaciones de polímeros de nuevos derivados de norbornileno en la separación de gases* (Tesis de doctorado), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2008**.
- [276] Martínez Ponce, A. *Síntesis y aplicación de nuevos polímeros derivados de norbornilenos con grupos fluorados en la separación de gases* (Tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2008**.
- [277] Pineda Contreras, A. *Síntesis de polímeros funcionalizados a partir de derivados de norbornilenos por catalizadores de metátesis de nueva generación* (Tesis de doctorado), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2002**.
- [278] Pineda Contreras, A., Masiel Cerda, A., Tlenkopatchev, M. A. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 1811–1818.
- [279] Lexer, C., Saf, R., Slugovc, C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 299–305.
- [280] Bielawski, C. W., Benitez, D., Morita, T., Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **2001**, 34, 8610–8618.
- [281] Thomas, R. M., Grubbs, R. H. *Abstr. Pap. 239th ACS Natl. Meet. San Fr. CA*, **2010**, 21–25.
- [282] Bielawski, C. W., Scherman, O. A., Grubbs, R. H. *Polymer*, **2001**, 42, 4939–4945.
- [283] Crowe, W. E., Mitchell, J. P., Gibson, V. C., Schrock, R. R. *Macromolecules*, **1990**, 23, 3534–3536.
- [284] Stewart, I. C., Ung, T., Pletnev, A. A., Berlin, J. M., Grubbs, R. H., Schrodi, Y. *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1589–1592.
- [285] Imamoglu, Y. Ed., *Proceedings of the NATO advanced study Institute on Ring-opening metathesis polymerization of olefins and polymerization of alkynes*. Primera edición. Springer-Science+Business Media, B.V., Ankara, **1998**.
- [286] Schmidt, B. *Chem. Commun.*, **2004**, 742–743.
- [287] Esteruelas, M. A., González, F., Herrero, J., Lucio, P., Oliván, M., Ruiz-Labrador, B. *Polym. Bull.*, **2007**, 58, 923–931.

- [288] Chatterjee, A. K., Choi, T.-L., Sanders, D. P., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11360–11370.
- [289] Ohishi, T., Suyama, K., Kamimura, S., Sakada, M., Imato, K., Kawahara, S., Takahara, A., Otsuka, H. *Polymer*, **2015**, 78, 145–153.
- [290] Reyes-Gómez, S., Tlenkopatchev, M. A. *XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur*, **2015**, 925–930.
- [291] Reyes-Gómez, S., Tlenkopatchev, M. A. *XXVII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México*, **2014**, 491–495.
- [292] Otsuka, H., Muta, T., Sakada, M., Maeda, T., Takahara, A. *Chem. Commun.*, **2009**, 1073–1075.
- [293] Nubel, P. O., Yokelson, H. B., Lutman, C. A., Bouslog, W. G., Behrends, R. T., Runge, K. D. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1997**, 115, 43–50.
- [294] Hong, S. H., Sanders, D. P., Lee, C. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17160–1761.
- [295] Choi, T.-L., Lee, C. W., Chatterjee, A. K., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10417–10418.
- [296] Wagener, K. B., Schulz, M. *US Patente PCT/US2013/055847*, **2014**. (WO 2014/031677 A1)
- [297] Thomas, R. M., Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **2010**, 43, 3705–3709.
- [298] Fomine, S., Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics*, **2007**, 26, 4491–4497.
- [299] Ulman, M., Belderrain, T. R., Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4689–4693.
- [300] Fomine, S., Gutierrez, S., Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3287–3296.
- [301] Ulman, M., Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7202–7207.
- [302] Bailey, G. A., Fogg, D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 7318–7321.
- [303] Hong, S. H., Day, M. W., Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7414–7415.
- [304] Ho, T. T. T., Jacobs, T., Meier, M. A. R. *ChemSusChem*, **2009**, 2, 749–754.
- [305] Anastas, P. T., Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Nueva York, **1998**, 30.
- [306] Lucite International. Revisado desde <http://www.luciteinternational.com/our-technologies-monomer-technologies-132/>. **2017**.

- [307] Bañales Leal, Y. *Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural* (Tesis de licenciatura), Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, **2017**.
- [308] Pilard, J.-F., Nourry, A., Dez, I., Gaumont, A.-C., Mouawia, A. *Patente Francesa*, 13 61980, **2013**. (3 014 104)
- [309] Fomine, S., Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 5189–5196.
- [310] Gutierrez, S., Fulgencio, A., Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, 38, 383–387.
- [311] Kreye, O., Mutlu, H., Meier, M. A. R. *Green Chem.*, **2013**, 15, 1431–1455.
- [312] Jaratrotkamjorn, R., Nourry, A., Pasetto, P., Choppé, E., Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J.-F. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134, 45427–45427.
- [313] Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campistrone, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P., Pilard, J.-F. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 1279–1289.

ANEXOS

Espectros FT-IR de productos de metátesis cruzada

- Figura 84. HGP con β -pineno (Tabla 4, *reacción 6*).
- Figura 85. HC con el aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 1*).
- Figura 86. HC con 1,7-octadieno.
- Figura 87. HC con su resina (Tabla 6, *reacción 4*).
- Figura 88. HGP con lupeol (Tabla 6, *reacción 7*).
- Figura 89. PB con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 8*).
- Figura 90. SBS con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 9*).
- Figura 91. HC con DEM (Tabla 10, *reacción 6*).
- Figura 92. HC con DAB (Tabla 10, *reacción 9*).
- Figura 93. HGP con DMM (Tabla 11, *reacción 2*).
- Figura 94. HGP con DEM (Tabla 11, *reacción 6*).

Espectros ^{13}C NMR de productos de metátesis cruzada

- Figura 95. HGP con β -pineno (Tabla 4, *reacción 6*).
- Figura 96. HGP con aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 5*).
- Figura 97. HC con su resina (Tabla 6, *reacción 4*).
- Figura 98. PB con la resina de chicle (Tabla 6, *reacción 8*).
- Figura 99. HC con DMM (Tabla 10, *reacción 2*).
- Figura 100. HC con DEM (Tabla 10, *reacción 6*).
- Figura 101. HGP con DMM (Tabla 11, *reacción 1*).
- Figura 102. HGP con DEM (Tabla 11, *reacción 6*).

Espectros MALDI-TOF MS de productos de metátesis cruzada

- Figura 103. HGP con DMM (Tabla 11, *reacción 4*).

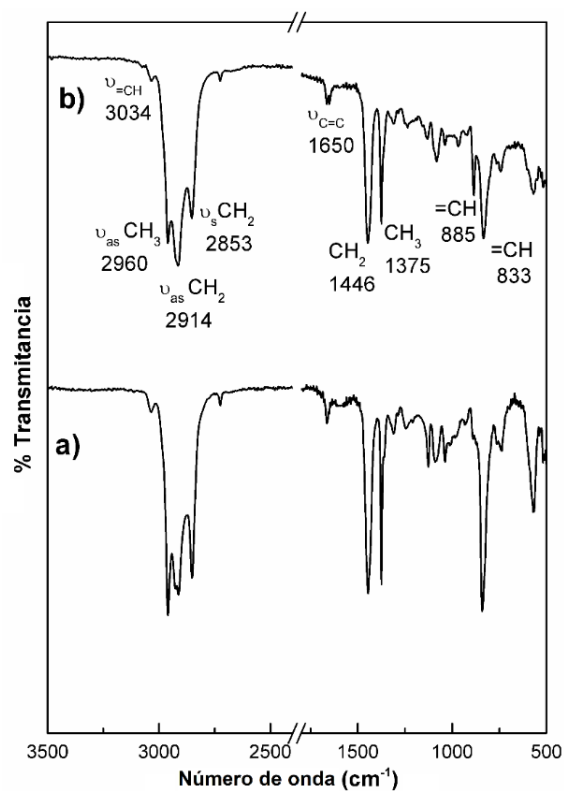


Figura 84. Espectros FT-IR de a) HGP y b) producto de metátesis cruzada con β -pineno (Tabla 4, reacción 6).

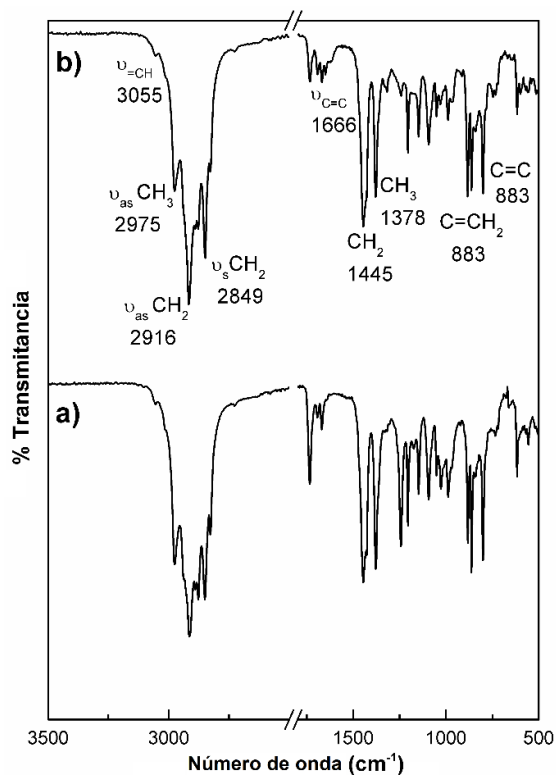


Figura 85. Espectros FT-IR de a) HC y b) producto de metátesis cruzada con el aceite de naranja (Tabla 5, reacción 1).

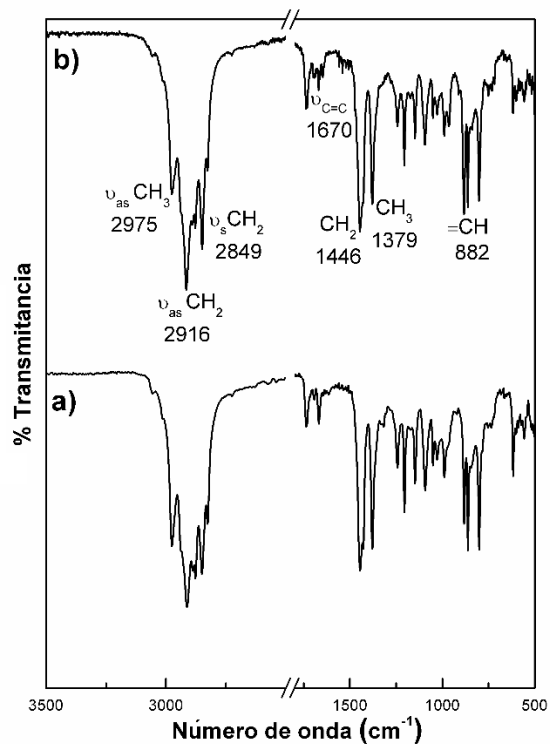


Figura 86. Espectros FT-IR de a) HC y b) producto de la metátesis cruzada de HC con 1,7-octadieno.

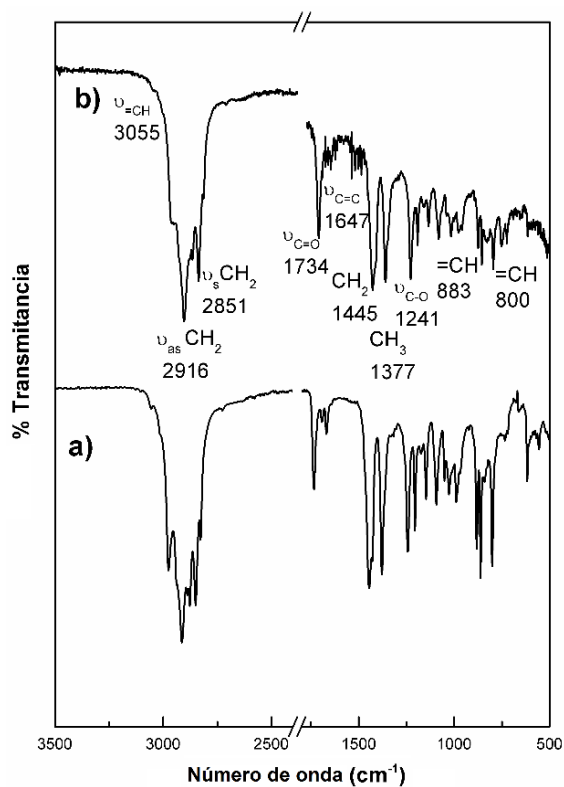


Figura 87. Espectros FT-IR de a) HC y b) producto de metátesis con su resina (Tabla 6, reacción 4).

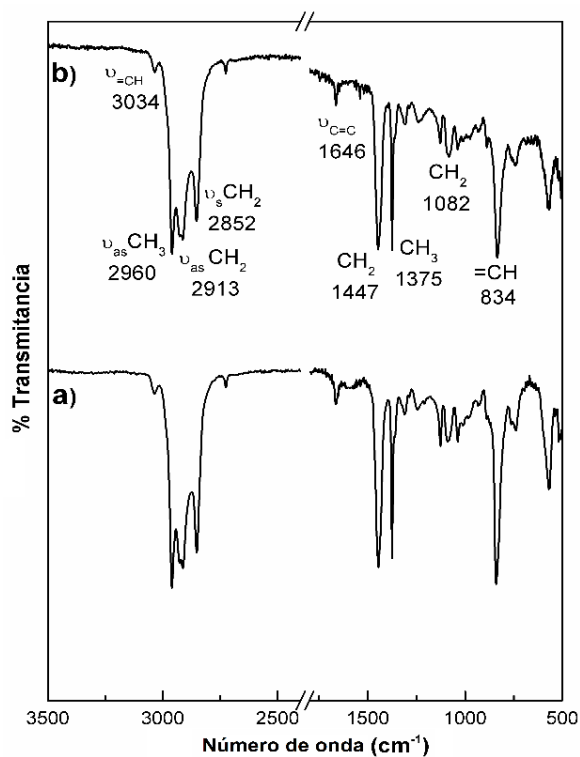


Figura 88. Espectros FT-IR a) HGP y b) producto de la metátesis cruzada con lupeol (Tabla 6, reacción 7).

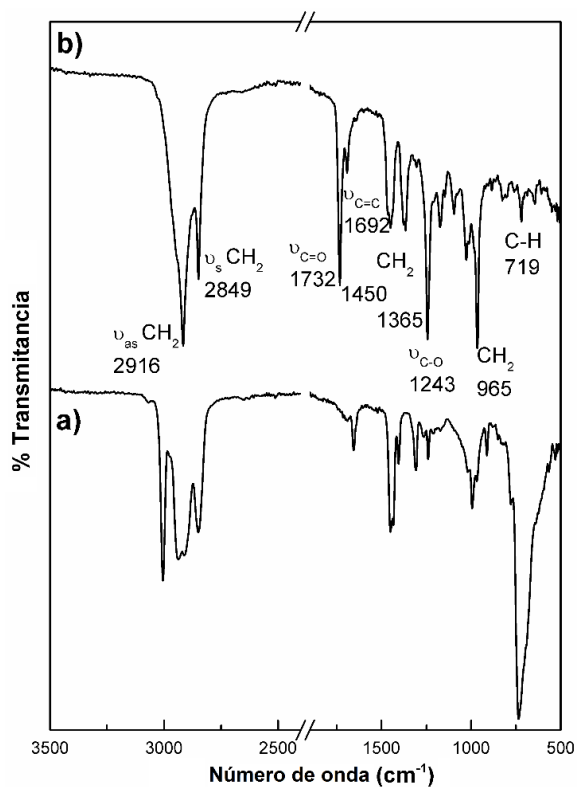


Figura 89. Espectros FT-IR de a) PB y b) producto de metátesis cruzada con la resina del chicle (Tabla 6, reacción 8).

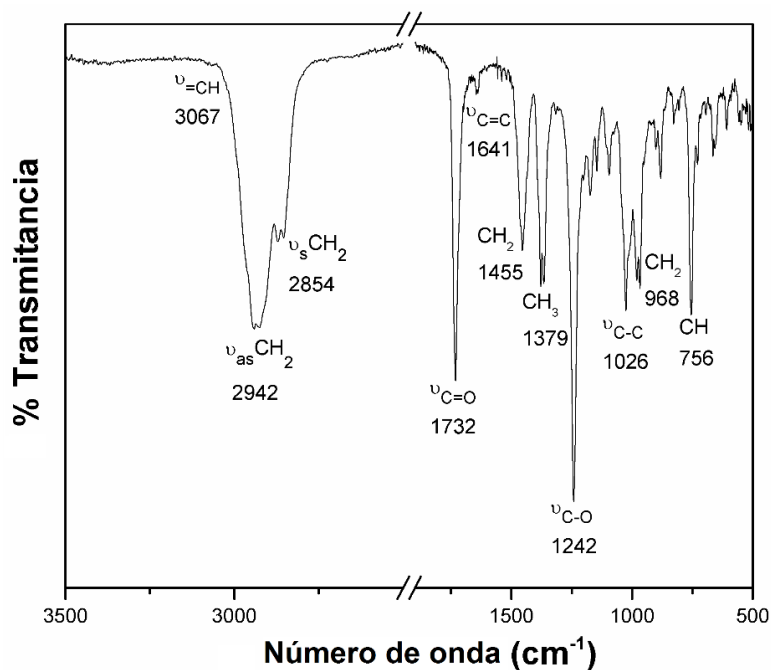


Figura 90. Espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de SBS con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 9*).

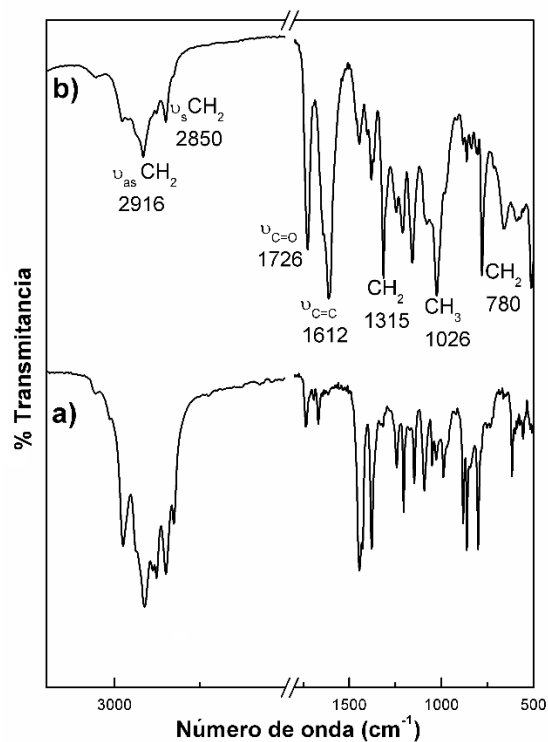


Figura 91. Espectro FT-IR de a) HC y b) producto de la metátesis cruzada de HC con DEM (Tabla 10, *reacción 6*).

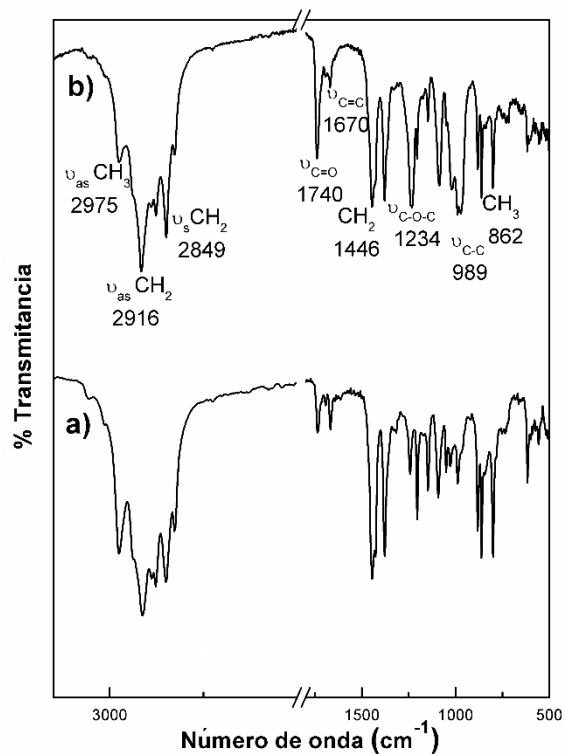


Figura 92. Espectro FT-IR de a) HC y b) producto de la metátesis cruzada de HC con DAB (Tabla 10, *reacción 9*).

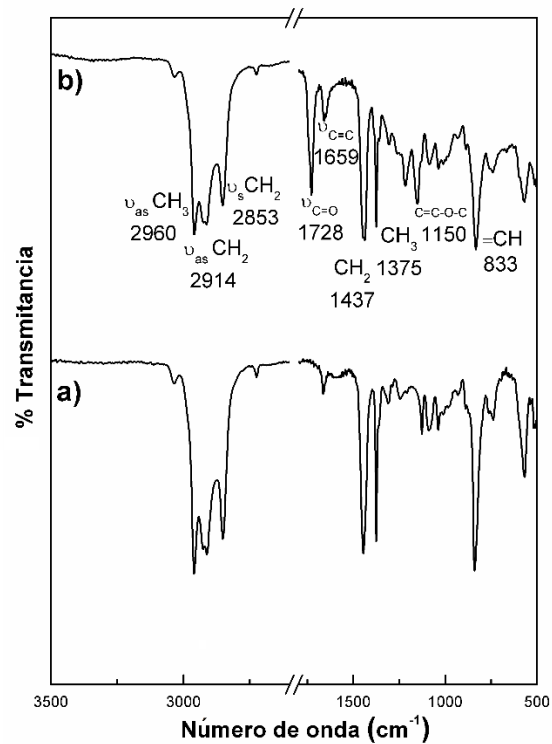


Figura 93. Espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de HGP con DMM (Tabla 11, *reacción 2*).

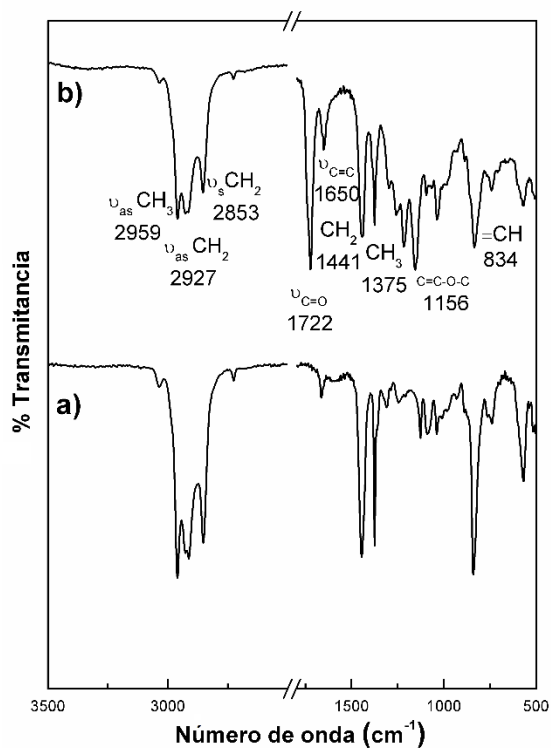


Figura 94. Espectro FT-IR del producto de la metátesis cruzada de HGP con DEM (Tabla 11, *reacción 6*).

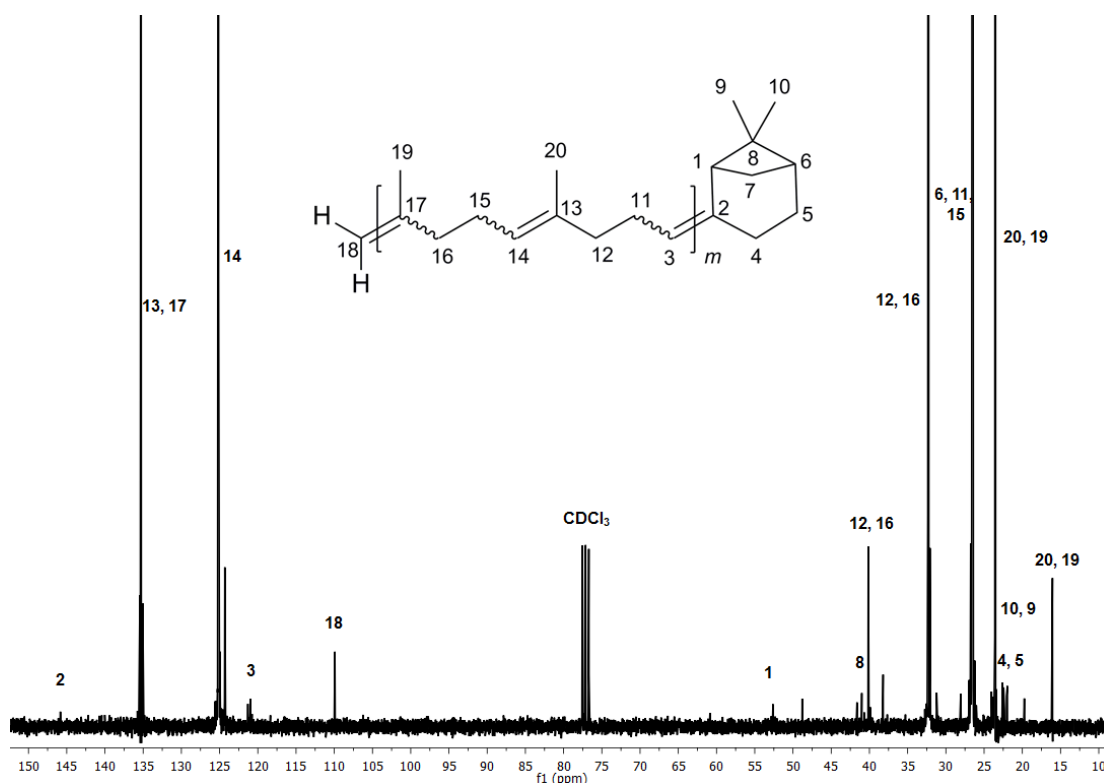


Figura 95. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con β -pineno (Tabla 4, *reacción 6*).

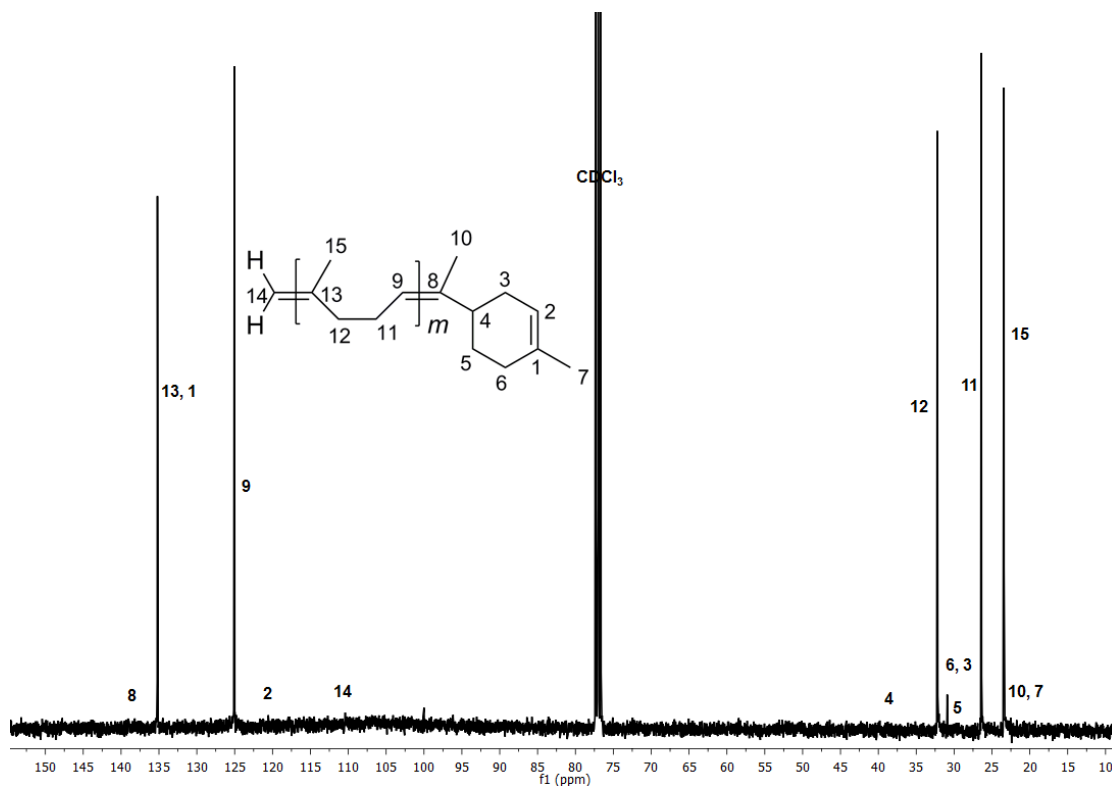


Figura 96. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con aceite de naranja (Tabla 5, *reacción 5*).

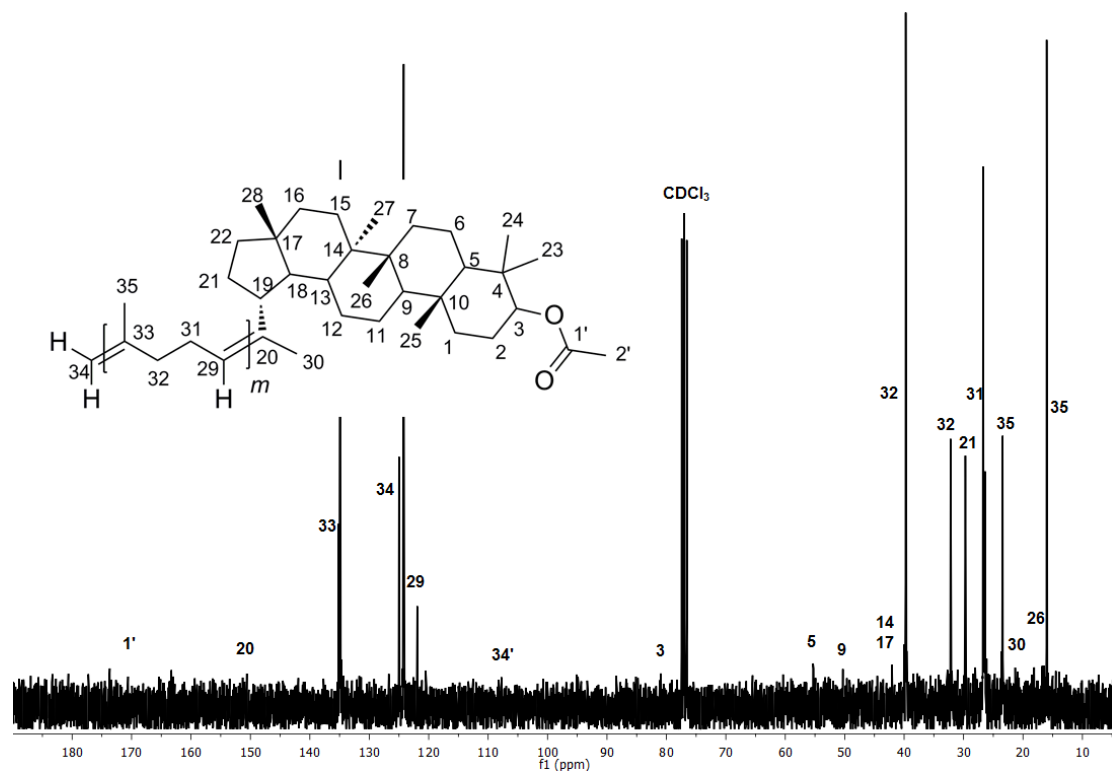


Figura 97. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con su resina (Tabla 6, *reacción 4*).

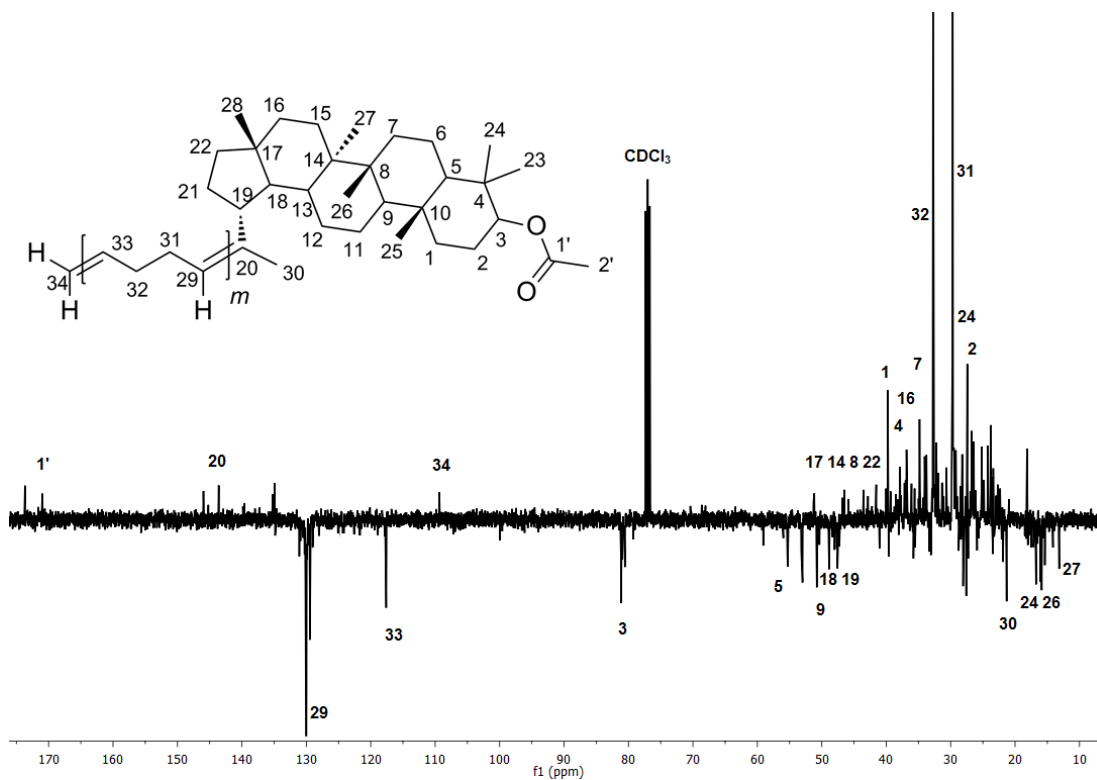


Figura 98. $^{13}\text{CDEPTQ}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de PB con la resina del chicle (Tabla 6, *reacción 8*).

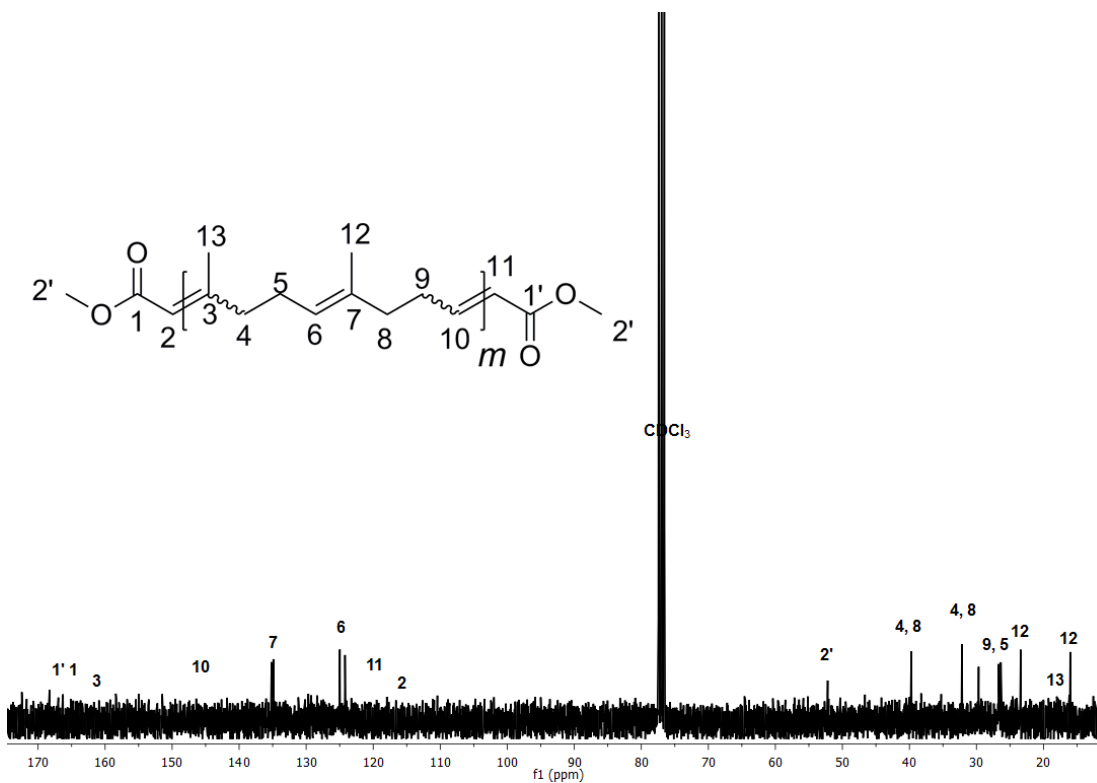


Figura 99. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con DMM (Tabla 10, *reacción 2*).

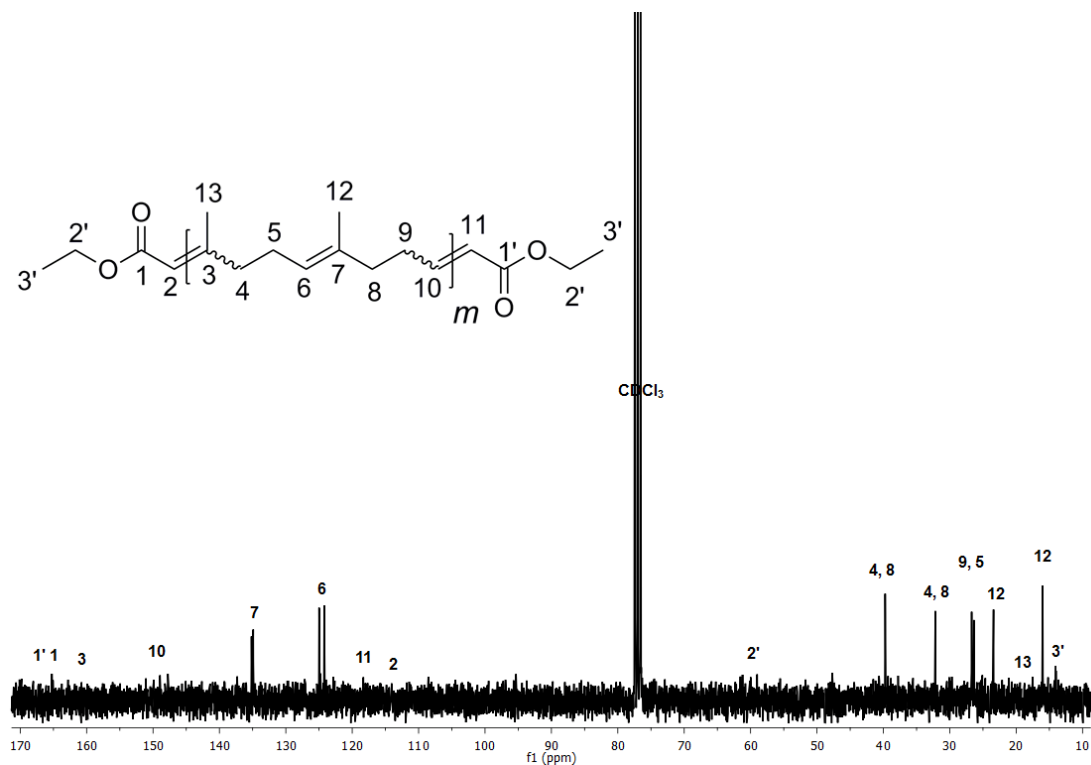


Figura 100. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HC con DEM (Tabla 10, *reacción 6*).

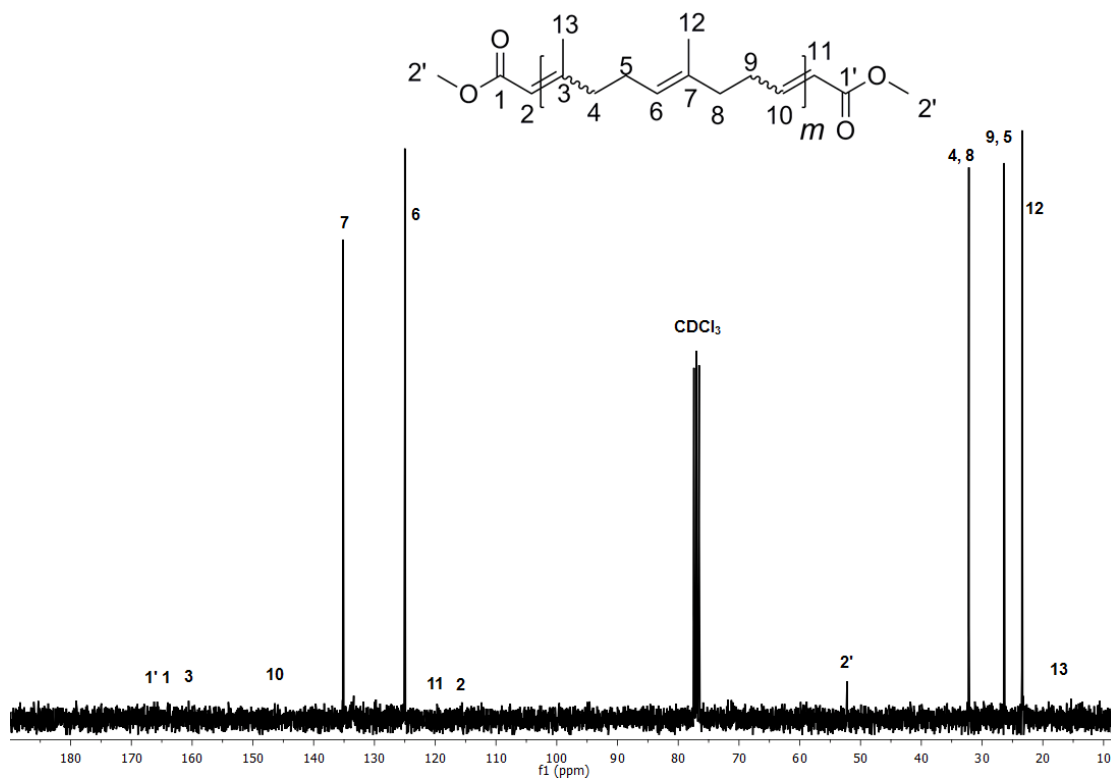


Figura 101. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con DMM (Tabla 11, *reacción 1*).

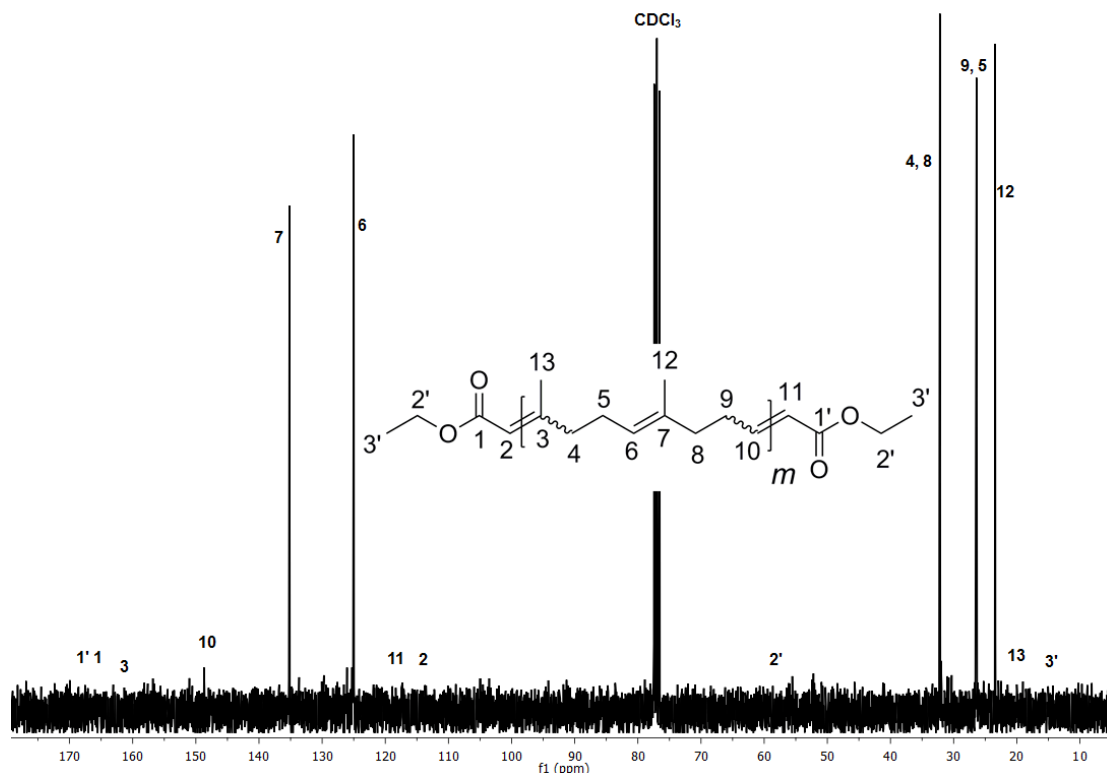


Figura 102. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) Espectro del producto de la metátesis cruzada de HGP con DEM (Tabla 11, reacción 6).

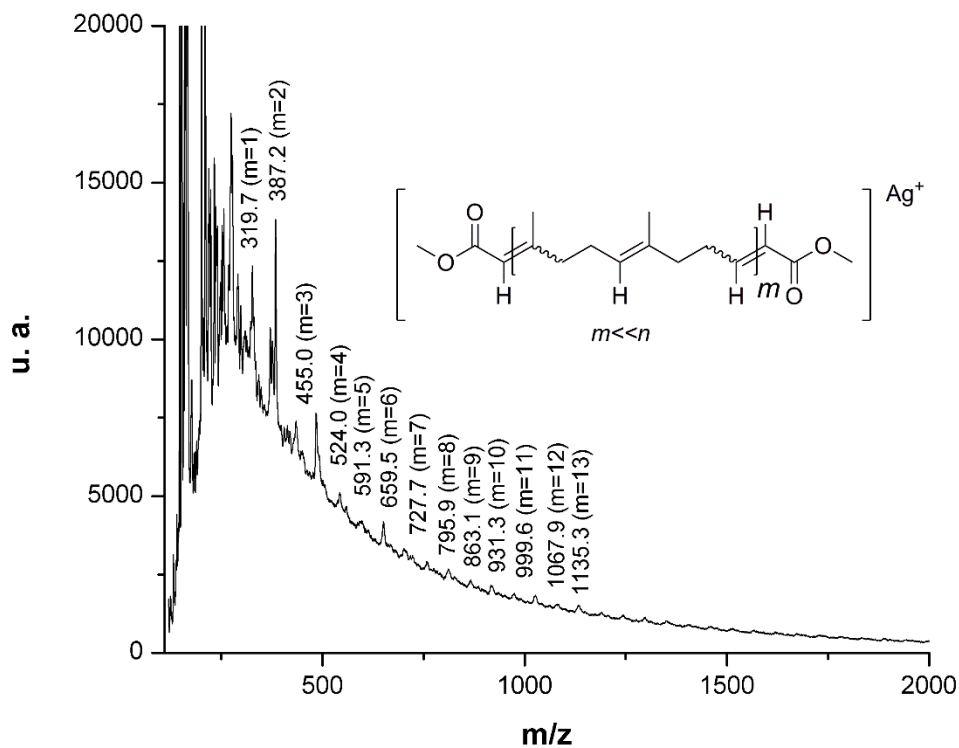


Figura 103. Espectro MALDI-TOF MS de los productos de la metátesis cruzada de HGP con DMM (Tabla 11, reacción 4).



December 26, 2017.

Ms. Ref. No.: JMCS17117

Title: "Chicle gum from sapodilla (*Manilkara zapota*) as a renewable resource for metathesis transformations."

Author(s): Sonia Reyes-Gómez*, Raúl Montiel and Mikhail A. Tlenkopatchev*.

Subject: Editorial Decision, Accepted for publication.

Journal of the Mexican Chemical Society

Prof. Sonia Reyes-Gómez
Prof. Mikhail A. Tlenkopatchev
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad de México, México
sreyes.mat@comunidad.unam.mx
tma@unam.mx

Dear Prof. Reyes-Gómez and Prof. Tlenkopatchev,

I am pleased to inform that the manuscript **JMCS17117**, by **Sonia Reyes-Gómez***, **Raúl Montiel and Mikhail A. Tlenkopatchev***, has been accepted to be published in the *Journal of the Mexican Chemical Society*. The editorial process of your Manuscript has not finished, the next step is the galley proofs of your Manuscript before its publication for which we will contact you soon.

Thank you for considering the *Journal of the Mexican Chemical Society* as the publishing medium for your scientific contribution.

The *Journal of the Mexican Chemical Society* looks forward to receive more interesting manuscripts from you and your colleagues.

Sincerely yours,

Dr. Ignacio González Martínez
Editor-in-Chief
Journal of the Mexican Chemical Society