



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE TELEQUÉLICOS Y  
NANOTELEQUÉLICOS A BASE DE HULES NATURALES E  
INDUSTRIALES USANDO CATALIZADORES DE METÁTESIS DE  
NUEVA GENERACIÓN**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

M. en C. JOSÉ MANUEL BURELO TORRES

**TUTOR PRINCIPAL:**

DRA. SELINA GUTIÉRREZ FLORES  
FACULTAD DE QUÍMICA

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:**

DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ  
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, noviembre 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE TELEQUÉLICOS Y  
NANOTELEQUÉLICOS A BASE DE HULES NATURALES E  
INDUSTRIALES USANDO CATALIZADORES DE METÁTESIS DE  
NUEVA GENERACIÓN**

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. JOSÉ MANUEL BURELO TORRES**

TUTOR

DRA. SELENA GUTIÉRREZ FLORES  
FACULTAD DE QUÍMICA,



Ciudad de México, noviembre 2019

## **JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Ricardo Vera Graziano

**Primer Vocal:** Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

**Segundo Vocal:** Dra. Lioudmila Fomina

**Tercer Vocal:** Dr. Emilio Bucio Carrillo

**Secretario:** Dr. Ernesto Rivera García

## **LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:**

-Laboratorio de procesamiento de polímeros LC-105, Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

-Laboratorio de química sostenible 110, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.

### **Mis agradecimientos para:**

- Dra. Selena Gutiérrez Flores y Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev<sup>†</sup> por su valioso apoyo y dirección de esta investigación.
- Al comité tutor Dr. Modesto Javier Cruz Gómez de la Facultad de Química, UNAM y Dra. Sofia Guillermina Burillo Amezcua del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM. Por su valioso apoyo en esta investigación.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales y la Facultad de Química de la UNAM por las facilidades otorgadas y apoyos para la realización de esta investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM por el apoyo otorgado a través de la beca de doctorado, CVU: 419281. A DGAPA por el apoyo a través del Proyecto PAPIIT-UNAM IA 207418.
- A la compañía Agilent Technologies y Patronato FQ-UNAM por la Beca Agilent Technologies Q. Oscar Salvador Yáñez Muñoz 2019, para la realización de una estancia de investigación en el Instituto de Ciencia de los Materiales, UV-España.
- A Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M., Miguel Ángel Canseco M., y Adriana Tejada por sus apoyos en las técnicas de RMN, GPC, Análisis térmicos, FT-IR y DRX, respectivamente, del IIM, UNAM.
- Everardo Tapias (LANCIC-IQ-UNAM) y Lucero Mayra Rios R., por su asistencia en las técnicas de HPLC-MS y MALDI-TOF, respectivamente, del Instituto de Química, UNAM.
- Dra. Clara M. Gómez Clari y M. en C. Manuel Asensio Mateo, Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia (ICMUV), España. Por su apoyo en la síntesis de poliuretanos, estudios térmicos y mecánicos.
- Dra. Herminia Loza Tavera y M. en C. Itzel Gaytán Enríquez del departamento de Bioquímica FQ-UNAM, por su colaboración en los estudios previos de biodegradación de Poliuretanos.
- Yoliztli Bañales L., por su apoyo en la síntesis de nanocompuestos telequímicos. Adileily Olivares J., por su apoyo en la síntesis de poliuretanos y estudios de biodegradación de poliuretanos.

*Este trabajo es dedicado a mis padres, hermanos, familiares y amigos.*

*En memoria del profesor Mikhail A. Tlenkopatchev<sup>†</sup>*

*En memoria de mis abuelos<sup>†</sup> quienes me enseñaron a luchar y tener fe en  
las cosas.*

El *Amor* nunca se da por vencido,  
jamás pierde la *Fe*,  
siempre tiene *Esperanza*,  
y se mantiene firme  
en toda *Circunstancia*.

“Corintios 13:7”

## Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en:

### Artículos publicados en revistas internacionales:

1. Manuel Burelo, Araceli Martínez, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez. Metathesis reaction from bio-based resources: Synthesis of diols and macrodiols using fatty alcohols,  $\beta$ -citronellol and natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*. 2019, 166, 202-212.

DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2019.05.021

2. Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez, Manuel Burelo, Joel Vargas, Enrique Jiménez Regalado. Synthesis of unsaturated esters by cross-metathesis of terpenes and natural rubber using Ru-alkylidene catalysts. *Current Organic Chemistry*. 2019, 23, 1356-1364.

DOI: 10.2174/1385272823666190723125427

3. Itzel Gaytán, Ayixón Sánchez-Reyes, Manuel Burelo, Martín Vargas-Suárez, Ivan Liachko, Maximilian Press, Shawn Sullivan, Javier Cruz-Gómez and Herminia Loza-Tavera. Biodegradation of xenobiotic additives and polyether-polyurethane-acrylate copolymer by a bacterial community and its metagenomic functional potential. *Frontiers in Microbiology*, aceptado con correcciones menores. DOI: 10.1101/760637

### Artículos publicados en revistas nacionales:

1. Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 2018, 4(4), 546-552.

ISSN 2448-6663.

2. Armando Pineda, Joel Vargas, Arlette Santiago, Araceli Martínez, Jorge Cruz, Sonia Reyes, Manuel Burelo, Selena Gutiérrez. (2018). Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable. *Materiales Avanzados*. 2018, 29, 65-81.

ISSN 1665-7071.

3. José Manuel Burelo, Yoliztli Bañales L., Selena Gutiérrez, Mikhail Tlenkopatchev. Síntesis de nanocompuestos telequímicos a base de hule natural. *Materiales Avanzados*. 2018, 28, 30-34.

ISSN 1665-7071.

### Trabajos presentados en congresos Internacionales:

1. Manuel Burelo, Clara M. Gómez, Araceli Martínez, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. "Synthesis and characterization of hydroxy functional compounds from natural resources" Sixth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials in Sitges, Barcelona, España from march 11st to 15th, 2019, organized by Elsevier. Cartel y Abstract en memorias.

2. José Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. "Synthesis and characterization of biodegradable polyurethanes" New Trends in Polymer Chemistry and Characterization Symposium at the XXVII International

Materials Research Congress, Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018. Cartel y Abstract en memorias.

3. José Manuel Burelo and Mikhail A. Tlenkopatchev. "Synthesis and properties of new unsaturated polyurethanes" International Conference on Polymers and Advanced Materials / POLYMAT-2017, Huatulco, Mexico from october 15th to 19th, 2017. Cartel.

#### **Trabajos presentados en congresos nacionales:**

1. Manuel Burelo, Itzel Gaytan, Herminia Loza-Tavera, Jorge A. Cruz-Morales, Selena Gutiérrez. "*Síntesis de poliuretanos biodegradables a partir de macrodioles insaturados*", XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Boca del Río-Veracruz, México, del 13 al 17 de octubre del 2019. Presentación Oral.

2. Manuel Burelo, Itzel Gaytan, Herminia Loza-Tavera, Jorge A. Cruz-Morales, Selena Gutiérrez. "*Síntesis de poliuretanos biodegradables a partir de recursos naturales*", 5<sup>o</sup> Congreso de Ciencia, Educación y Tecnología (5CET), FES-Cuautitlán, UNAM, Estado de México, del 17 al 21 de junio del 2019. Presentación Oral.

3. Adileily Olivares Jiménez, Miguel Ángel Sandoval Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores, Itzel Gaytán, Herminia Loza-Tavera, José Manuel Burelo. "*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*", 6<sup>a</sup> Semana de las Ciencias y la Educación Científica que se llevó a cabo en la Escuela Nacional Preparatoria No. 2 Erasmo Castellanos Quinto, 09 de noviembre del 2018. Cartel.

4. Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. "*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*" IX Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-Azcapotzalco) que se realizó del 26 al 28 de septiembre del 2018. Presentación Oral.

5. José Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. "*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*", sexto simposio anual del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM, del 4 al 6 abril 2018, Cartel y Abstract en memorias.

6. Yoliztli Bañales Leal, José Manuel Burelo, Mikhail A. Tlenkopatchev. "*Síntesis de nanocompuestos telequímicos a base de hule natural*" Simposio Anual de Estudiantes, del 5-7 de abril del 2017 en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Cartel y Abstract en memorias.



### **Trabajos de Investigación:**

1. Participación en el Programa de Estancias Cortas de Investigación, durante el semestre 2018-2, "*Síntesis de dioles y polioles a partir de recursos naturales*". Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Alumnos: Nava Castro Kiara Mary Joan y Chávez García Julio Cesar. Tutor responsable: M. en C. José Manuel Burelo. Tutor adjunto: Dra. Selena Gutiérrez Flores.
2. Participación en el Programa de Estancias Cortas de Investigación, durante el semestre 2018-1, "*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*". Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Alumnos: Adileily Olivares Jiménez y Miguel Ángel Sandoval Jiménez. Tutor responsable: M. en C. José Manuel Burelo. Tutor adjunto: Dr. Mikhail Tlenkopatchev.
3. Participación en el programa de Estancia Académica (0216), durante el semestre 2018-1 como tutor del proyecto "*Síntesis de nuevos poliuretanos insaturados*" Alumna: Adileily Olivares Jiménez de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Tutor: Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev  
Co-tutor: M. en C. José Manuel Burelo.

### **Distinciones:**

1. Otorgamiento de la Beca Agilent Technologies Q. Oscar Salvador Yáñez Muñoz 2019, para el desarrollo de Técnicas en Investigación.
2. Otorgamiento de la Beca Santander Iberoamérica, Jóvenes Profesores e Investigadores 2018-2 que coordina Santander Universidades. Para reforzar la movilidad e intercambio de jóvenes profesores e investigadores y alumnos de doctorado entre universidades y centros de investigación iberoamericanos.
3. Tercer lugar por la asesoría del informe ganador "*síntesis de dioles y polioles a partir de recursos naturales*" de la carrera de Ingeniería Química, en el concurso del programa de estancias cortas de investigación, correspondiente al intersemestre 2018-2, Facultad de Química, UNAM, 27 de septiembre de 2018.
4. Segundo lugar en el trabajo presentado "*Síntesis de Nanocompuestos Telequímicos a base de hule natural*" en la modalidad de póster, durante las actividades del 5to. Simposio de Estudiantes y 3ra. Reunión Anual del Capítulo Estudiantil del Instituto de Investigaciones en Materiales y la Sociedad Mexicana de Materiales IIM-SMM XXVI, Ciudad Universitaria, UNAM, abril 2017.

### **Estancia de investigación:**

1. Estancia de Investigación en el Instituto de Ciencia de los Materiales, Universidad de Valencia, España, con la Dra. Clara M. Gómez Clari, sobre "*Síntesis de dioles y polioles a partir de recursos naturales*" y "*síntesis y caracterización de poliuretanos saturados e insaturados*", con una duración de 3 meses, del 25 de enero al 23 de abril de 2019.

## CONTENIDO

<b>Resultados relacionados con esta investigación</b> .....	<b>5</b>
<b>Glosario</b> .....	<b>12</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>13</b>
<b>Índice de esquemas</b> .....	<b>18</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>19</b>
<b>Resumen.</b> .....	<b>20</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>23</b>
<b>Justificación</b> .....	<b>26</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>28</b>
<b>Objetivos</b> .. .....	<b>29</b>
<b>Capítulo I. Antecedentes</b> .....	<b>31</b>
1.1 Hules Naturales.....	31
1.2 Hules Industriales.....	35
1.3 Problemas actuales de los hules naturales y hules industriales .....	37
1.4 Arcillas .....	39
1.5 Nanocompuestos .....	42
1.6 Microestructura de los nanocompuestos.....	43
1.7 Reacciones de metátesis .....	45
1.8 Depolimerización por metátesis .....	47
1.9 Catalizadores de metátesis .....	49
10 Sistemas catalíticos homogéneos.....	50
1.11 Catalizadores de rutenio-alquilideno .....	52
1.12 Catalizadores de rutenio-vinilideno.....	55
1.13 CompuestosTelequéricos.....	56
1.14 Síntesis de compuestos telequérico .....	58
1.15 Síntesis de poliuretano.....	59
1.16 Problemas actuales de los poliuretanos .....	62

<b>Capítulo II. Parte Experimental.....</b>	<b>64</b>
2.1 Disolventes y reactivos.....	64
2.2 Materiales empleados .....	67
2.3 Equipos y mediciones .....	67
2.4 Procedimiento experimental .....	71
 <b>Capítulo III, IV, V y VI Resultados y Discusión .....</b>	<b>76</b>
 <b>Capítulo III. Síntesis y caracterización de nanocompuestos telequéricos .....</b>	<b>76</b>
3.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los nanocompuestos telequéricos .....	82
3.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los nanocompuestos telequéricos .....	84
3.3 Análisis por Difracción de Rayos X para los nanocompuestos telequéricos.....	88
3.4 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo para los nanocompuestos telequéricos. ....	92
3.5 Estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos telequéricos .....	94
 <b>Capítulo IV. Síntesis y caracterización de compuestos telequéricos.....</b>	<b>97</b>
4.1 Síntesis y caracterización de dioles vía <i>self</i> -metátesis utilizando alcoholes grasos y $\beta$ -citronelol .....	97
4.1.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol. ....	98
4.1.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol .....	99
4.1.3 Análisis por Cromatografía de Líquidos Acoplado a la Espectrometría de Masas para los dioles insaturados: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol .....	103
4.1.4 Análisis térmico de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol .....	105

4.2 Síntesis y caracterización de macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis cruzada entre hules naturales o industriales, $\beta$ -citronelol y alcoholes grasos .....	106
4.2.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los macrodioles sintetizados.....	110
4.2.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear los macrodioles sintetizados .	112
4.2.3 Análisis por MALDI-TOF para los macrodioles sintetizados).....	116
4.2.4 Estudio del peso molecular teórico, por GPC y por RMN para los macrodioles sintetizados.....	118
4.2.5 Análisis térmico de los macrodioles.....	122
4.3 Optimización del catalizador para la síntesis de macrodioles. ....	126

**Capítulo V. Aplicación de compuestos telequéricos: Síntesis de poliuretanos insaturados.....130**

5.1 Síntesis y caracterización de poliuretanos saturados e insaturados utilizando dioles .....	131
5.1.2 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los poliuretanos sintetizados.....	133
5.1.3 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los poliuretanos sintetizados. ....	135
5.1.4 Estudios térmicos de los poliuretanos sintetizados.....	136
5.2 Síntesis y caracterización de poliuretanos saturados e insaturados utilizando dioles y macrodioles. ....	138
5.2.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los poliuretanos sintetizados: SR-S, SR-I, PUS y PUI.....	141
5.2.2 Estudios térmicos de los poliuretanos sintetizados: SR-S, SR-I, PUS y PUI.....	143
5.2.3 Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados: PUS y PUI.....	144
5.3 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados utilizando macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales. ....	148

5.3.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales. ....	151
5.3.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales .....	152
5.3.3 Estudios térmicos para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales .....	155

**Capítulo VI. Estudios de biodegradación de poliuretanos saturados e insaturados con microorganismos.....159**

6.1 Biodegradación de poliuretanos con comunidades microbianas. ....	162
6.1.1 Análisis por infrarrojo para los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8 .....	165
6.1.2 Estudios térmicos de los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP86.....	167
6.2 Biodegradación de poliuretanos con el hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> A311 .....	173
6.2.1 Análisis por infrarrojo para los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> .....	176
6.2.2 Estudios térmicos de los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo <i>Cladosporium Tenuissimum</i> . ....	177
6.2.3 Estudios por Microscopia Electrónica de Barrido para los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> .....	181

**Capítulo VII. Conclusiones .....187**

**Capítulo VIII. Referencias. ....190**

**Capítulo IX: Anexos. ....200**

## I. GLOSARIO

<b>ATC</b>	Agente de Transferencia de Cadena
<b><math>\beta</math>c</b>	$\beta$ -citronellol
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>Cis-BDL</b>	cis-2-buten-1,4-diol
<b>CM</b>	Metátesis Cruzada
<b>DAC</b>	cis-1,4-diacetoxi-2-buteno
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>FE SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografía de Permeación en Gel
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>HN</b>	Hule natural
<b><math>M_n</math></b>	Peso molecular promedio en número
<b><math>M_w</math></b>	Peso molecular promedio en peso
<b><math>M_w/M_n</math></b>	Polidispersidad (PDI)
<b>PB</b>	cis-1,4-polibutadieno
<b>PCy<sub>3</sub></b>	Triciclohexilfosfina
<b>PI</b>	Poliisopreno
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina
<b>Ph</b>	Fenil
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>RCM</b>	Metátesis por cierre de anillo (ciclización de olefinas lineales)
<b>ROMP</b>	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo
<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b>SBS</b>	Copolímero en bloque estireno-butadieno
<b>TDI</b>	2,4-Diisocianato de tolueno
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b><math>T_d</math></b>	Temperatura de descomposición
<b><math>T_g</math></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>9de</b>	9-decen-1-ol
<b>10un</b>	10-undecen-1-ol

## ii. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Árbol del hule natural (especie <i>Hevea brasiliensis</i> ).....	31
<b>Figura 1.2.</b> Especies de hule natural: a) <i>Manilkara zapota</i> b) <i>Castilla elastica</i> c) <i>Parthenium argentatum</i> d) <i>Hevea brasiliensis</i> .....	32
<b>Figura 1.3.</b> Distribución de hule natural en México: <i>Hevea Brasiliensis</i> , <i>Castilla elástica</i> y <i>Manikara zapota</i> , <i>Parthenium argentatum</i> . .....	32
<b>Figura 1.4.</b> Estructura química de diferentes hules naturales e industriales .....	37
<b>Figura 1.5.</b> Representación de la estructura química de la montmorillonita .....	40
<b>Figura 1.6.</b> Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla. ....	41
<b>Figura 1.7.</b> Representación del intercambio de cationes en el espacio interlaminar de la arcilla y de su espacio interlaminar después del cambio.....	41
<b>Figura 1.8.</b> Diferentes estructuras que se pueden obtener de la interacción de la arcilla con una matriz polimérica. a) Mezcla, b) intercalación, c) exfoliación.....	44
<b>Figura 1.9.</b> Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.....	45
<b>Figura 1.10.</b> Carbeno de Ernst Otto Fischer.....	52
<b>Figura 1.11.</b> Principales catalizadores utilizados en reacciones de metátesis 1) catalizador de Schrock (1), catalizador de Grubbs de 1ra generación (2) y catalizador de Grubbs de 2da generación (3).. .....	53
<b>Figura 1.12.</b> Catalizador de Grubbs-Hoveyda de primera generación.....	54
<b>Figura 1.13.</b> Catalizadores de vinilideno a base de rutenio: Dicloro 1-ciclohexenovinilideno <i>bis</i> (triciclohexilfosfina) rutenio (II), (5). Dicloro <i>para</i> -fluorofenilvinilideno <i>bis</i> (triciclohexilfosfina) rutenio (II), (6). Dicloro <i>para</i> -trifluorofenilvinilideno <i>bis</i> (triciclohexilfosfina) rutenio (II), (7).....	56
<b>Figura 1.14.</b> Aplicaciones de los compuestos telequéricos.....	69
<b>Figura 3.1.</b> Espectros de FT-IR para el HN, la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y DAC con diferentes porcentajes de arcilla (1 %, 3 %, 5 % y 10 %).. .....	83
<b>Figura 3.2.</b> Espectros de FT-IR para el HN, la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y el ATC ( <i>cis</i> -BDL o 9de) con 5 % de arcilla.. .....	84
<b>Figura 3.3.</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC (B) ( <i>reacción 11</i> , Tabla 3) .....	85

<b>Figura 3.4.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina <i>cis</i> -1,4-buten-2-diol como ATC (B) ( <i>reacción 17</i> , Tabla 3.1).....	86
<b>Figura 3.5.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina 9-decen-1-ol como ATC (B) ( <i>reacción 22</i> , Tabla 3.1).....	87
<b>Figura 3.6.</b> Espectro de DRX del hule natural (A) y las arcilla montmorillonita (MMT) y montmorillonita orgánica modificada con octadecilamina (MMT-O) (B) .....	90
<b>Figura 3.7.</b> Espectros de DRX de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buten-2-ol con diferentes porcentajes de arcilla.....	91
<b>Figura 3.8.</b> Espectros de DRX de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina <i>cis</i> -BDL o 9de con diferentes porcentajes de arcilla.....	91
<b>Figura 3.9.</b> Microscopias mediante FE-SEM a diferentes aumentos del hule natural, la arcilla orgánica modificada con octadecilamina y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buten-2-ol utilizando 3 % de MMT-O.....	93
<b>Figura 4.1.</b> Espectros de FT-IR de 9-decen-1-ol (9de), 10-undecen-1-ol (10un) y $\beta$ -citronelol ( $\beta\text{c}$ ), y los dioles formados: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol; respectivamente.....	99
<b>Figura 4.2.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de 9-decen-1-ol y el diol formado vía <i>self</i> -metátesis: 1,18-diol.....	100
<b>Figura 4.3.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del 10-undecen-1-ol (A), el diol formado (1,20-diol) vía <i>self</i> -metátesis (B). Expansión $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del 1,20 diol (C).....	101
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del (A) $\beta$ -citronelol y (B) el diol formado vía <i>self</i> -metátesis: 1,12-diol.....	103
<b>Figura 4.5.</b> Espectros de masas obtenidos por HPLC-MS, de 1,20-diol (A) y 1,12-diol (B) sintetizados vía <i>self</i> -metátesis de 10-undecen-1-ol y $\beta$ -citronelol, respectivamente .....	105
<b>Figura 4.6.</b> Termogramas obtenidos por TGA para los dioles 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol .....	106
<b>Figura 4.7.</b> Espectros de FT-IR del PB antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y $\beta\text{c}$ (C).....	110
<b>Figura 4.8.</b> Espectros de FT-IR del SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y $\beta\text{c}$ (C) .....	111
<b>Figura 4.9.</b> Espectros de FT-IR del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y $\beta\text{c}$ (C).....	112
<b>Figura 4.10.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del PB antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y $\beta\text{c}$ (C).....	113
<b>Figura 4.11.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B), $\beta\text{c}$ (C); y los oligómeros de estireno recuperados de la reacción (D).....	114



<b>Figura 4.12.</b> Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y $\beta\text{c}$ (C).....	115
<b>Figura 4.13.</b> Espectro de MALDI-TOF de los macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB) con $\beta\text{c}$ .....	117
<b>Figura 4.14.</b> Espectro de MALDI-TOF de los macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis del HN con $\beta\text{c}$ .....	118
<b>Figura 4.15.</b> Control del peso molecular de macrodioles cambiando la relación molar de dobles enlaces de polibutadieno con respecto al 10un (ATC).....	119
<b>Figura 4.16.</b> Control del peso molecular de macrodioles cambiando la relación molar de dobles enlaces de polibutadieno con respecto al $\beta\text{c}$ (ATC) .....	120
<b>Figura 4.17.</b> Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados a partir de PB y 10un, a diferentes relaciones molares PB/ATC.....	124
<b>Figura 4.18.</b> Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados a partir de PB y $\beta\text{c}$ , a diferentes relaciones molares PB/ATC.....	124
<b>Figura 4.19.</b> Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados a partir de HN con 10un y $\beta\text{c}$ , a una relación molar de HN/ATC 1:1. ....	125
<b>Figura 4.20.</b> Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de los macrodioles sintetizados optimizando el catalizador de Ru a diferentes relaciones molares $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru}$ . ....	128
<b>Figura 4.21.</b> Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados optimizando el catalizador a diferentes relaciones molares $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}]$ .....	129
<b>Figura 5.1.</b> PUI sintetizado ( <i>reacción 3</i> , Tabla 5.2).....	133
<b>Figura 5.2.</b> Espectros de FT-IR de los reactivos TDI, BDL, <i>cis</i> -BDL y poliuretanos sintetizados PUS y PUI.....	134
<b>Figura 5.3.</b> Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{d}_6$ ) de los poliuretanos sintetizados PUS y PUI ( <i>reacciones 1 y 3</i> , Tabla 5.2).....	135
<b>Figura 5.4.</b> Termogramas (TGA) de los PU sintetizados, PUS y PUI ( <i>reacciones 1 y 3</i> , Tabla 5.2).. ..	137
<b>Figura 5.5.</b> Termogramas (DSC) de los PU sintetizados, PUS y PUI ( <i>reacciones 1 y 3</i> , Tabla 5.2).....	137
<b>Figura 5.6.</b> PUS y PUI flexibles sintetizados (Tabla 5.4, <i>reacciones 6 y 8</i> ).....	140
<b>Figura 5.7.</b> Espectros de FT-IR de los reactivos MDI, Diol-2000, BDL y <i>cis</i> -BDL.....	142
<b>Figura 5.8.</b> Espectros de FT-IR de los poliuretanos sintetizados: poliuretano saturado rígido SR-S, poliuretano saturado flexible PUS, poliuretano insaturado rígido SR-I y poliuretano insaturado flexible PUI .....	142
<b>Figura 5.9.</b> Termogramas (TGA) de los poliuretanos sintetizados: SR-S, PUS, SR-I y PUI.....	144
<b>Figura 5.10.</b> Probetas de PU utilizadas durante el ensayo de esfuerzo-deformación.....	145

<b>Figura 5.11.</b> Ejemplo del ensayo realizado de esfuerzo-deformación para un PUI flexible. ....	145
<b>Figura 5.12.</b> Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de PUS. ....	146
<b>Figura 5.13.</b> Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de PUI. ....	146
<b>Figura 5.14.</b> Espectros de FT-IR de los poliuretanos insaturados sintetizados PUI1, PUI4, PUI6 y PUI7. ....	152
<b>Figura 5.15.</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del poliuretano PUI1.....	153
<b>Figura 5.16.</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del poliuretano PUI4.....	154
<b>Figura 5.17.</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del poliuretano PUI6. ....	154
<b>Figura 5.18.</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del poliuretano PUI7. ....	155
<b>Figura 5.19.</b> Termogramas (TGA) de los poliuretanos insaturados sintetizados. ....	156
<b>Figura 5.20.</b> Termogramas (DSC) de los poliuretanos insaturados sintetizados.....	157
<b>Figura 6.1.</b> Cultivos de los poliuretanos PUS y PUI con las comunidades microbianas BP6 y BP8 a diferentes tiempos de cultivo (A). Viabilidad de las comunidades microbianas en cultivos con PUS y PUI en medio LB (B) .....	163
<b>Figura 6.2.</b> Espectros de FT-IR del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo, con las comunidades microbianas BP6 y BP8. ....	166
<b>Figura 6.3.</b> Espectros de FT-IR del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo, con las comunidades microbianas BP6 y BP8 .....	167
<b>Figura 6.4</b> Termogramas (TGA) del PUS biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8. ....	170
<b>Figura 6.5.</b> Termogramas (DSC) del PUS biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8. ....	170
<b>Figura 6.6</b> Termogramas (TGA) del PUI biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8. ....	171
<b>Figura 6.7.</b> Termogramas (DSC) del PUI biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8. ....	171
<b>Figura 6.8.</b> Medios de cultivo de los poliuretanos PUS y PUI con el hongo <i>C tenuissimum</i> a diferentes tiempos (A). Crecimiento del hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> , controles de PUS y PUI a 2 meses (B). ....	174
<b>Figura 6.9.</b> Espectros de FT-IR del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo con el hongo <i>C. Tenuissimum</i> . ....	176
<b>Figura 6.10.</b> Espectros de FT-IR del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo con el hongo <i>C. tenuissimum</i> . ....	177
<b>Figura 6.11.</b> Termogramas obtenidos por TGA del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.....	179
<b>Figura 6.12.</b> Termogramas obtenidos por DSC del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.....	180

**Figura 6.13.** Termogramas obtenidos por TGA del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo..... 180

**Figura 6.14.** Termogramas obtenidos por DSC del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo..... 181

**Figura 6.15.** Microscopias obtenidas por SEM del PUS después de su biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*, a diferentes tiempos de cultivo, y con distintos aumentos 50 X, 250 X, 500X y 1000. .... 183

**Figura 6.16.** Microscopias obtenidas por SEM del PUI después de su biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*, a diferentes tiempos de cultivo, y con distintos aumentos 50 X, 250 X, 500 X y 1000 X..... 184

### iii. ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.1</b> Fórmula química del hule natural, especie <i>Hevea brasiliensis</i> ( <i>cis</i> -1,4-poliisopropeno).....	34
<b>Esquema 1.2.</b> Degradación de hule natural vía metátesis utilizando una olefina como ATC. ....	49
<b>Esquema 1.3.</b> Reacción de policondensación para la síntesis de poliuretanos .....	60
<b>Esquema 3.1.</b> Síntesis de nanocompuestos telequéricos por degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural y diferentes agentes de transferencia de cadena (DAC, <i>cis</i> -BDL y 9de), en presencia de la arcilla montmorillonita y los catalizadores a base de Rutenio I-IV.....	78
<b>Esquema 3.2.</b> Catalizadores alquilideno y vinilideno de rutenio usados para la síntesis de nanocompuestos telequéricos: Grubbs 1 <sup>era</sup> generación (I), Grubbs 2 <sup>da</sup> generación (II), Grubbs-Hoveyda 2 <sup>da</sup> generación (III) y dicloro <i>para</i> -trifluorofenil vinilideno <i>bis</i> (triciclohexilfosfina) rutenio (IV). ....	78
<b>Esquema 4.1.</b> Síntesis de los dioles 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol diol vía <i>self</i> -metátesis a partir de 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y $\beta$ -citronelol; respectivamente.....	98
<b>Esquema 4.2.</b> Síntesis de los macrodioles por degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural y los hules industriales con los alcoholes grasos 9de, 10un y el monoterpeneo $\beta$ c. ....	107
<b>Esquema 4.3.</b> Productos formados durante la síntesis de macrodioles por degradación vía metátesis cruzada a partir de PB o HN usando 10un como ATC.....	122
<b>Esquema 5.1.</b> Reacción de policondensación entre el TDI y los dioles 1,4-butanodiol y <i>cis</i> -2-buteno-1,4-diol.....	132
<b>Esquema 5.2.</b> Reacción de policondensación para producir poliuretanos rígidos y flexibles. ....	139
<b>Esquema 5.3.</b> Síntesis de poliuretanos insaturados; reacción de policondensación entre el TDI y el macrodiol DAC, D9, D10 o D $\beta$ c.....	149
<b>Esquema 6.1.</b> Reacción de biodegradación de los poliuretanos PUS y PUI (A). Posibles sitios de escisión (ataque) del enlace uretano en el segmento rígido del poliuretano, esto dependiendo del tipo de enzima (B). ....	161

## iv. ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía. ....	51
<b>Tabla 2.1.</b> Disolventes .....	64
<b>Tabla 2.2.</b> Reactivos .....	65
<b>Tabla 3.1.</b> Síntesis de nanocompuestos telequéricos utilizando diferentes agentes de transferencia de cadena (ATC) y catalizadores de Rutenio, y con diferentes porcentajes de arcilla. ....	81
<b>Tabla 3.2.</b> Estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos telequéricos por DSC y TGA.....	95
<b>Tabla 4.1.</b> Peso molecular de dioles por HPLC-MS y temperaturas de descomposición... ..	104
<b>Tabla 4.2.</b> Síntesis de macrodioles por degradación vía metátesis cruzada de hules naturales e industriales usando alcoholes grasos y el monoterpeno $\beta$ c como ATC. ....	109
<b>Tabla 4.3.</b> Propiedades térmicas de los macrodioles sintetizados.....	123
<b>Tabla 4.4.</b> Optimización de catalizador empleado para la síntesis de macrodioles: variación de la relación molar [C=C]/[Ru].....	126
<b>Tabla 5.1.</b> Compuestos usados en la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados... ..	132
<b>Tabla 5.2.</b> Resultados de la síntesis de los poliuretanos (PU) y sus propiedades térmica. ....	133
<b>Tabla 5.3.</b> Compuestos usados en la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados. ....	139
<b>Tabla 5.4.</b> Síntesis y propiedades térmicas de los poliuretanos. ....	140
<b>Tabla 5.5.</b> Propiedades mecánicas de un poliuretano saturado flexible (PUS) y un poliuretano insaturado flexible (PUI).....	145
<b>Tabla 5.6.</b> Macrodioles usados en la síntesis de poliuretanos insaturados .....	150
<b>Tabla 5.7.</b> Síntesis de poliuretanos insaturados utilizando macrodioles a partir de recursos naturales. ....	151
<b>Tabla 6.1.</b> Pesos moleculares de los poliuretanos con las comunidades microbianas BP6 y BP8.....	165
<b>Tabla 6.2.</b> Propiedades térmicas de PUS y PUI biodegradados con los consorcios microbianos BP6 y BP8.....	169
<b>Tabla 6.3.</b> Pesos moleculares de PUS y PUI biodegradados con el hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> . ....	175
<b>Tabla 6.4.</b> Propiedades térmicas de PUS y PUI biodegradados con el hongo <i>C. tenuissimum</i> .....	179

## v. RESUMEN

Los compuestos hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria debido que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes o explosivos. También son precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes. Particularmente, son un componente clave en la industria del poliuretano.

En la presente investigación fueron sintetizados nanocompuestos telequéricos por degradación del hule natural mediante reacciones vía metátesis. Se emplearon las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-2-buten-1,4-diol y 9-decen-1-ol, las cuales actuaron como Agentes de Transferencia de Cadena (ATC). Los ATC controlaron el peso molecular y en cierta forma la estructura de los nanocompuestos telequéricos. Para las reacciones se utilizaron diferentes catalizadores carbenos a base de rutenio, y diferentes porcentajes de arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-O). Los nanocompuestos telequéricos obtenidos mostraron rendimientos mayores al 90 % y fueron caracterizados mediante: FT-IR, RMN, GPC, DRX, FE-SEM, TGA y DSC.

Al emplear las olefinas con grupos funcionales hidroxilo como: *cis*-2-buten-1,4-diol y 9-decen-1-ol, se lograron obtener nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi (hidroxitelequéricos). En el caso de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno se obtuvieron nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi, con muy buen control en la estructura y peso molecular. Los grupos terminales *bis*-acetoxi pueden ser fácilmente cambiados en un medio ácido o básico a grupos *bis*-hidroxi. Los nanocompuestos sintetizados presentaron buena dispersión de la arcilla en el hule natural obteniéndose nanocompuestos intercalados y exfoliados.

Por otra parte, los recursos renovables están ganando mucha atención debido a que son una alternativa para las materias primas basadas en productos petroquímicos. Los bio-recursos como: alcoholes grasos, terpenos y hule natural, son ecológicos y económicamente viables para ser empleados como materias

primas y disolventes, para la obtención de productos intermediarios y productos químicos finos.

En la presente investigación, también se realizó la síntesis de dioles y macrodioles (compuestos hidroxitelequéricos) vía metátesis a partir de recursos naturales. Una vez obtenidos estos compuestos, se llevó a cabo la síntesis de poliuretanos insaturados, presumiblemente biodegradables.

Los dioles insaturados fueron sintetizados vía *self*-metatesis utilizando alcoholes grasos como: 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol, y el monoterpeno  $\beta$ -citronelol, empleando un catalizador Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación. Para la síntesis de macrodioles se realizaron degradaciones vía metátesis cruzada entre el hule natural (HN) y los hules industriales (SBS y polibutadieno), con el monoterpeno  $\beta$ -citronelol y los alcoholes grasos: 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol, utilizando el catalizador antes mencionado. En todas las reacciones se obtuvieron rendimientos mayores al 90 %, los dioles y macrodioles fueron caracterizados mediante: FT-IR, RMN, GPC, HPLC-MS, MALDI-TOF, TGA y DSC. Los dioles y macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales tienen aplicaciones en la síntesis de polímeros y copolímeros de condensación, especialmente, en la industria de los poliuretanos. Asimismo, pueden ser usados como agentes entrecruzantes y en la obtención de elastómeros, redes poliméricas, tensoactivos y macrociclos.

Finalmente, a partir de los compuestos hidroxitelequéricos obtenidos fueron sintetizados poliuretanos insaturados (PUI) utilizando 2,4-diisocianato-1-metilbenceno (2,4-diisocianato de tolueno, TDI). También, se sintetizaron poliuretanos saturados (PUS) e insaturados a partir de dioles comerciales para estudiar el efecto de las insaturaciones en sus propiedades. Los poliuretanos saturados e insaturados se obtuvieron con rendimientos del 95-99 % y se caracterizaron mediante: FT-IR, RMN, GPC, TGA, DSC, propiedades mecánicas esfuerzo-deformación y dureza. Los resultados mostraron que las propiedades térmicas y mecánicas son similares en ambos poliuretanos. Las insaturaciones a lo largo de la cadena principal no

afectan significativamente tales propiedades, por lo que en principio, un poliuretano insaturado podría sustituir a un poliuretano saturado o poliuretano convencional.

Finalmente, una vez sintetizados los diferentes poliuretanos se realizaron estudios de biodegradación con microorganismos, empleando dos comunidades microbianas denominadas: BP6 y BP8, y el hongo *Cladosporium tenuissimum*. Tales estudios se realizaron para analizar el efecto de los dobles enlaces presentes en los poliuretanos insaturados (PUI) y ver si las insaturaciones en la cadena principal contribuyen a una mayor biodegradación. Los resultados mostraron indicios de biodegradación, lográndose una mayor eficiencia, en poliuretanos insaturados, con el hongo *Cladosporium tenuissimum*. Se observó que las propiedades térmicas, así como el peso molecular de los poliuretanos disminuyeron después de la biodegradación.



## v. ABSTRACT

Hydroxytelechelic compounds have a particular interest in the industry because they can be used in the preparation of adhesives, insulators or explosives. They are also precursors in synthesis of block copolymers, crosslinked polymers, as well as crosslinking agents, particularly, they are a key component in the polyurethane industry.

In the present work, the synthesis of telechelic nanocomposites was carried out from the degradation of natural rubber employing reactions via metathesis. The *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene, *cis*-2-buten-1,4-diol and 9-decen-1-ol olefins were used as Chain Transfer Agents (ATC). The molecular weight was controlled by the ATC, and in a certain way the structure of the telechelic nanocomposites. For the reactions, different ruthenium-based carbene catalysts and different percentages of montmorillonite clay modified with octadecylamine (MMT-O) were used. The telechelic nanocomposites obtained have yields greater than 90 % and were characterized by FT-IR, NMR, GPC, DRX, FE-SEM, TGA and DSC.

By using olefins that contain hydroxy functional groups such as *cis*-2-buten-1,4-diol and 9-decen-1-ol, telechelic nanocomposites with *bis*-hydroxy (hydroxytelechelic) terminal groups were obtained. Moreover, in the case of *cis*-1,4-diacetoxy-2-butene olefin, telechelic nanocomposites with *bis*-acetoxy terminal groups were obtained with good control in molecular structure and weight. *Bis*-acetoxy terminal groups can be easily transformed into *bis*-hydroxy by using acidic or basic media. The synthesized nanocomposites showed good dispersion of the clay in the natural rubber, obtaining intercalated and exfoliated nanocomposites.

On the other hand, renewable resources are gaining a lot of attention because they are an alternative for raw materials based on petrochemicals. Bio-based resources such as fatty alcohols, terpenes, and natural rubber; they are ecologically and

economically viable to be used as raw materials and solvents, and for obtaining intermediate products and fine chemicals.

In this work, the synthesis of diols and macrodiols (hydroxytelechelic compounds) was also performed via metathesis from natural resources. Once these compounds were obtained the synthesis of unsaturated and presumably biodegradable polyurethanes was carried out.

Unsaturated diols were synthesized via *self*-metathesis using fatty alcohols such as: 9-decen-1-ol and 10-undecen-1-ol, and the monoterpene  $\beta$ -citronellol; using Hoveyda-Grubbs 2nd generation catalyst. For the synthesis of macrodiols, degradations were performed via *cross*-metathesis between natural rubber (HN) and industrial rubber (SBS and polybutadiene) with monoterpene  $\beta$ -citronellol and fatty alcohols: 9-decen-1-ol and 10-undecen-1-ol, using Hoveyda-Grubbs 2nd generation catalyst. All reactions showed yields greater than 90 %, diols and macrodiols were characterized by FT-IR, NMR, GPC, HPLC-MS, MALDI-TOF, TGA, and DSC. Diols and macrodiols obtained from natural resources have applications in the synthesis of condensation polymers and copolymers, especially in the polyurethane industry. They can also be used as crosslinking agents and in obtaining elastomers, polymer networks, surfactants, and macrocycles.

Finally, from the hydroxytelechelic compounds obtained, unsaturated polyurethanes (PUI) were synthesized, using 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene (toluene 2,4-diisocyanate, TDI). Saturated (PUS) and unsaturated polyurethanes were also synthesized from commercial diols, to study the effects of unsaturations have on their properties. The saturated and unsaturated polyurethanes were obtained with yields of 95-99 % and were characterized by FT-IR, NMR, GPC, TGA, and DSC, as well as their mechanical properties, which were determined by stress-strain and hardness essays. The results showed that the thermal and mechanical properties are similar in both polyurethanes. Unsaturation along the main chain do not affect such properties. Thus, an unsaturated polyurethane could be an alternative to

saturated polyurethane or conventional polyurethane. Once different polyurethanes were obtained, biodegradation studies were carried out using two microbial communities, called BP6 and BP8, and the fungus *Cladosporium tenuissimum*. These studies were conducted to elucidate the effect of double bonds present in unsaturated polyurethanes and determinate if such unsaturations in the main chain promotes the biodegradation process. The results showed not only evidence of biodegradation, but also, this process was more effective when the fungus was used. Additionally, thermal properties in polyurethanes decreased after biodegradation, as well as molecular weight.

## vi. JUSTIFICACIÓN

Los compuestos telequéricos son productos perfectamente bien definidos por su estructura, peso molecular y tienen una funcionalidad cercana a dos ( $F_n = 2$ ). Es decir, en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional terminal. Los compuestos hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria, debido a que tienen diferentes aplicaciones como: adhesivos, aislantes, explosivos, precursores en síntesis de copolímeros en bloque y polímeros reticulados. Además, que son un componente clave en la industria del poliuretano.

Una de las formas para degradar hules industriales o naturales en presencia de un agente de transferencia (ATC) y poder obtener compuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi o *bis*-hidroxi, es vía metátesis. En la actualidad existen pocos trabajos de investigación relacionados con este método debido a que el hule y el ATC pueden tener grupos funcionales que pueden desactivar el catalizador e inhibir la depolimerización. Una limitante de los catalizadores de metátesis para la obtención de compuestos telequéricos es la baja tolerancia a los ATC funcionalizados, que pueden causar su desactivación o producir reacciones secundarias, impidiendo un buen control en la estructura y funcionalidad de los compuestos. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo (-OH), por lo cual es difícil sintetizar compuestos hidroxitelequéricos vía metátesis. Como una solución a este problema de incompatibilidad de los grupos funcionales de los ATC, se protegen los grupos funcionales para formar un derivado inerte y realizar la reacción deseada. Posteriormente, se efectúa la desprotección del grupo y de esta forma es posible preparar compuestos telequéricos con grupos terminales hidroxilo.

Por otra parte, los poliuretanos (PU) son una clase de polímeros ampliamente utilizados como: elastómeros, espumas, adhesivos, fibras, embalaje, componentes de automóviles, entre otras aplicaciones. Sin embargo, después de su vida útil, se

desechan, sin tomar en cuenta que su degradación es lenta. En México se estima que más del 7 % de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos los PU. Tradicionalmente, los PU se obtienen mediante una reacción de policondensación entre un diisocianato y dioles saturados. Los PU saturados son materiales muy estables, por lo que su degradación mediante rutas naturales o químicas es un proceso difícil. Asimismo, la mayoría de los dioles, macrodioles o polioles que se utilizan para la síntesis de PU son obtenidos de recursos petrolíferos. Sin embargo, debido a la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la disminución de las reservas petrolíferas, la síntesis de PU a partir de recursos renovables ha atraído recientemente mucho la atención. Por todo lo anterior, la demanda de productos a base de recursos renovables y productos procesados mediante química verde sigue creciendo. Debido a esto, sería primordial poder reemplazar a los telequéricos derivados de compuestos petroquímicos por compuestos telequéricos y nanotelequéricos derivados de recursos naturales, es decir, materias primas renovables, menos costosas y amigables con el medio ambiente.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de compuestos telequéricos (dioles y macrodioles) y nanocompuestos telequéricos con grupos terminales funcionales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi. Tales compuestos fueron obtenidos mediante la degradación vía metátesis de hules industriales y el hule natural, empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-2-buten-1,4-diol, el monoterpeno  $\beta$ -citronelol y los alcoholes grasos 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol como agentes de transferencia de cadena (ATC); y catalizadores alquilidenos y vinilidenos a base de rutenio. También, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron poliuretanos saturados e insaturados utilizando un diisocianato (TDI), dioles saturados e insaturados, y macrodioles insaturados provenientes de recursos naturales. Finalmente, para los poliuretanos saturados e insaturados sintetizados, se realizaron estudios preliminares de biodegradación con microorganismos.

## vii. HIPÓTESIS

- a) Será posible obtener nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi usando las olefinas altamente funcionalizadas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-2-buten-1,4-diol, el alcohol graso 9-decen-1-ol, y la arcilla montmorillonita modificada con octadecil amina y sin modificar, por degradación vía metátesis cruzada del hule natural.
- b) La incorporación de la arcilla montmorillonita y la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina dentro de la matriz polimérica (hule natural) provocará un incremento en las propiedades térmicas de los nanocompuestos telequéricos.
- c) Se obtendrá mejor grado de exfoliación en los nanocompuestos telequéricos utilizando la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina, que empleando la misma arcilla sin modificar.
- d) El monoterpeno  $\beta$ -citronellol y los alcoholes grasos: 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol, serán eficaces agentes de transferencia de cadena, en la degradación vía metátesis cruzada del hule natural (*Hevea brasiliensis*) y de los hules industriales *cis*-1,4-polibutadieno y copolímero en bloque estireno-butadieno, permitiendo un control en el peso molecular para la obtención de compuestos *bis*-hidroxitelequéricos (macrodioles).
- e) Empleando dioles y macrodioles insaturados provenientes de recursos naturales (compuestos hidroxitelequéricos) se podrán obtener poliuretanos insaturados con un mayor potencial de biodegradación, con hongos y comunidades bacterianas, que sus homólogos saturados (poliuretanos saturados convencionales).

## Viii. OBJETIVOS

### Objetivo general

Sintetizar compuestos telequéricos (dioles y macrodioles), así como nanocompuestos telequéricos con grupos funcionales terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi, por degradación vía metátesis de hules industriales y hule natural, empleando distintos agentes de transferencia de cadena provenientes de recursos renovables, y diversos catalizadores alquilidenos y vinilidenos a base de rutenio. Asimismo, emplear los dioles y macrodioles en la síntesis de poliuretanos insaturados para determinar cómo influyen las insaturaciones en sus propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradación.

### Objetivos particulares

- a) Sintetizar y caracterizar nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi empleando la arcilla montmorillonita modificada y sin modificar, por degradación vía metátesis cruzada de hules naturales e industriales, usando catalizadores alquilidenos y vinilidenos a base de rutenio, y las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-2-buten-1,4-diol y el alcohol graso 9-decen-1-ol.
- b) Estudiar la interacción interfacial entre la arcilla montmorillonita y el hule natural mediante las técnicas de FT-IR, DRX y SEM.
- c) Sintetizar compuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi (dioles y macrodioles) por degradación vía metátesis cruzada del hule natural e industrial, empleando como agentes de transferencia de cadena el monoterpeno  $\beta$ -citronelol y los alcoholes grasos: 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol, y el catalizador alquilideno a base de rutenio Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación, así como caracterizar los dioles y macrodioles mediante las

técnicas FT-IR, RMN, GPC, HPLC-MS, MALDI-TOF, y determinar sus propiedades térmicas mediante TGA y DSC.

- d) Sintetizar y caracterizar poliuretanos saturados e insaturados a partir de dioles comerciales, y sintetizar poliuretanos insaturados a partir de los macrodioles obtenidos (compuestos hidroxitelequéricos) a partir de recursos naturales.
- e) Realizar pruebas de biodegradación de los poliuretanos saturados e insaturados, con las comunidades microbianas BP6 y BP8, y el hongo *Cladosporium tenuissimum*.



# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

## 1.1 Hules Naturales

El hule natural es un polímero que se obtiene a partir de la secreción que emana el tronco de algunas especies vegetales de árboles, al cortarles su corteza (látex natural). El árbol del hule natural, especie *Hevea brasiliensis*, es un árbol monoico que alcanza de 15 a 30 metros de altura y de 60 cm o más de diámetro. La copa es esférica o piramidal. El tronco es recto y cilíndrico. La corteza es de color crema o marrón claro. Las ramas terminales son de color verde, esto depende del tipo de especie (Figura 1.1) [1].

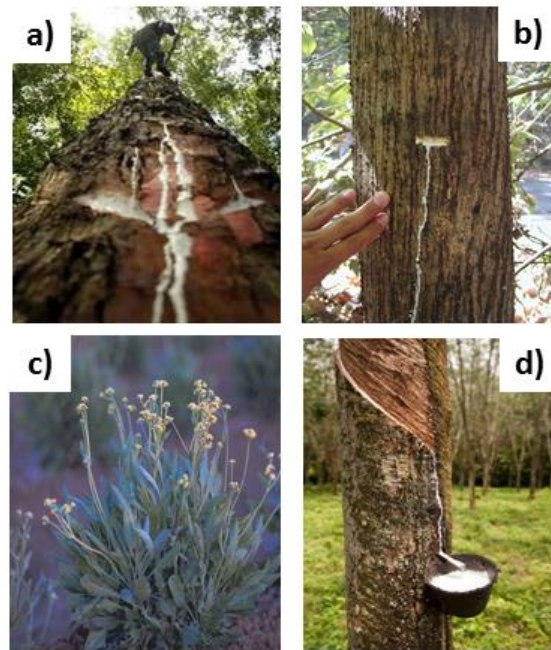


**Figura 1.1.** Árbol del hule natural (especie *Hevea brasiliensis*).

El látex recibe su nombre por su aspecto lechoso y por su parecido con la leche de los mamíferos. Es una goma blanca líquida, que se encuentra en forma de suspensión y está constituido por un porcentaje de agua, proteínas y diminutos glóbulos de un polímero que consiste en unidades de poliisopreno unidas entre sí en una configuración *cis* (*cis*-1,4-PI) [2].

Para la obtención de hule natural, las especies de mayor importancia económica e histórica son, principalmente, el árbol de *Hevea brasiliensis* nativo de la cuenca del Amazonas brasileño; en menor medida el árbol de *Castilla elástica* endémico de

México y Centroamérica; y el arbusto del guayule (*Parthenium argentatum*) el cual prospera en las zonas desérticas del norte de México y suroccidente de Estados Unidos [3-4]. Asimismo, el chicozapote (*Manilkara zapota*) originario de la zona del sur de México y centro y norte de Sudamérica es una fuente de chicle natural (Figuras 1.2 y 1.3) [5].



**Figura 1.2.** Especies de hule natural: a) *Manilkara zapota* b) *Castilla elastica* c) *Parthenium argentatum* d) *Hevea brasiliensis*.



**Figura 1.3.** Distribución de hule natural en México: *Hevea Brasiliensis* ▲ , *Castilla elástica* ▲ , *Manikara zapota* ▲ , *Parthenium argentatum* ▲ .

La historia del hule en México reporta que el primer uso que se le dio al látex fue la fabricación de las pelotas, necesarias para el “juego de pelotas”; ejercicio físico que los Olmecas pasarían a otras culturas [6]. Los arqueólogos encontraron recientemente un testimonio más antiguo de utilización de este producto, en el sitio llamado “El Manatí”, un centro funerario Olmeca localizado en la cuenca del río Coatzacoalcos, al sur de Veracruz. Ahí se descubrieron objetos ofrendados por los sacerdotes a las divinidades del agua hace 3,600 años. Entre los hallazgos encontraron varias pelotas de hule, con diámetros entre 13 y 30 cm. Las pelotas más antiguas fueron ubicadas alrededor del 1,600 A.C. (con base en pruebas de carbono 14) [7].

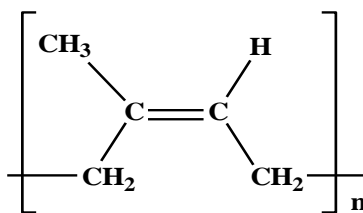
Etimológicamente la palabra *hule* proviene del náhuatl *ulli ó ollin*, “movimiento”, y está asociada a la propiedad que tienen las pelotas de hule de rebotar o saltar [8-10]. En la península de Yucatán fueron encontrados diferentes artefactos del hule al dragar el cenote sagrado de Chichén Itzá: pelotas, mangos de utensilios de madera recubiertos de hule, figuras de forma humanas y una cabeza con una tira de hule enrollada (ubicados entre los años 1550 y 850 A.C., con base en pruebas de carbono 14) [11]. Dentro de las aplicaciones que tenía el hule en las diversas culturas que existieron en Mesoamérica destacaron: los componentes de las ofrendas para los dioses, se le empleaban para las pinturas faciales y corporales, como adorno, vestimenta de dioses y sacerdotes, se le dio forma de muñecos, con el preparado de hule y sangre de niños sacrificados se preparaba la unción divina para los ídolos de los dioses, el hule mezclado con sal se utilizaba para la aspereza o sequedad de las fosas nasales, para eliminar la esterilidad aplicado a la vulva, entre otras aplicaciones [6].

En esta época el látex extraído de los árboles silvestres de *Castilla elástica* era incorporado con el líquido extraído de las hojas y flores de la planta *Ipomea alba* la cual contiene azufre. Posteriormente, era calentada y mezclada para darle maleabilidad; siendo ésta la primera forma de vulcanización del hule natural conocida. Los Olmecas transmitieron estos conocimientos a sus sucesores

mesoamericanos como: los Mayas, Zapotecas, Totonacas, Nahuas, entre otros. [11].

En la actualidad, la mayor parte del hule que se comercializa en México proviene de la especie *Hevea brasiliensis* y de clones de esta especie sembrados en los estados de Veracruz, Oaxaca, Chiapas y Tabasco. Estudios sobre este látex muestran que es una sustancia con una composición de gran complejidad, puesto que entre sus elementos se encuentran gomas, aceites, azúcares, sales minerales, ácidos nucleicos, proteínas, alcaloides, terpenos, ceras, hidrocarburos, almidón, resinas, taninos y bálsamos. Pero lo cierto es que la cantidad de cada uno de estos compuestos varía moderadamente en función de una serie de factores, tales como la especie vegetal, la parte de la planta en la que se encuentra el corte, la época del año (la composición no será la misma en verano que en invierno) o el tipo de suelo sobre el que crece el árbol [12,13].

Los grados comerciales de hule de *Hevea brasiliensis* contienen más del 99 % del isomero *cis*-1,4-poliisopropeno en su cadena polimérica (Esquema 1.1). Está reportado que esto depende de la especie del hule, debido a que otras especies de hule natural tienen distintos isómeros, en diversas proporciones: *trans*-1,4-poliisopropeno, 1,2-poliisopropeno y 3,4-poliisopropeno [14-18].



**Esquema 1.1.** Fórmula química del hule natural, especie *Hevea brasiliensis* (*cis*-1,4-poliisopropeno).

Actualmente, en México existen más de 500,000 hectáreas con alto potencial productivo para el cultivo del hule, en los estados de Veracruz, Oaxaca, Chiapas y Tabasco; según un estudio de la SAGARPA hecho en el 2003 [13]. Algunas de las

aplicaciones actuales, del látex y hule natural, son la elaboración de neumáticos, guantes quirúrgicos, tapicerías, balones, parachoques, globos, bandas transportadoras y de transmisión, piezas automotrices, pinturas ahuladas, suelas de zapatos, pegamentos, condones, y en más de un centenar de productos médicos, industriales y domésticos [2, 19-21].

## 1.2 Hules Industriales

La industria americana del hule se convirtió en la más grande y la más avanzada tecnológicamente, en el mundo. Para finales de 1930, los Estados Unidos estaban utilizando la mitad de los suministros del mundo, de hule natural. La mayor parte de este hule provenía del sureste de Asia. La escasez de hule natural debido a la llegada de la Segunda Guerra Mundial obligó al gobierno de los Estados Unidos empezar un programa para producir un sustituto de este esencial material, rápidamente, y en una gran escala. Existía un peligro real de perder la guerra, a menos que los científicos y tecnólogos americanos fueran capaces de reemplazar casi un millón de toneladas de hule natural, por un sustituto sintético; en 18 meses [22].

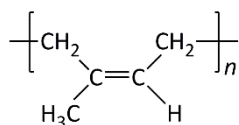
Para lograr este milagro industrial y científico, el gobierno de E.E.U.U. unió fuerzas con las compañías de hule, la joven industria de petroquímicos y los laboratorios de investigación de las universidades [22]. El impacto en la industria del hule resultó ser permanente. Hoy en día, el 70 % del hule utilizado en los procesos de manufactura es sintético. Dentro de los hules industriales más usados se encuentra el *cis*-1,4-polibutadieno (PB) y el copolímero estireno-butadieno en bloque (SBS) y al azar (SBR).

El polibutadieno con configuración *cis*-1,4-polibutadieno es un polímero con propiedades muy semejantes a las del hule natural (HN), por lo que se vende como su sustituto. La estructura química del PB se presenta en la Figura 1.4. La importancia del polibutadieno surge de la alta disponibilidad del butadieno, su fácil polimerización y copolimerización con otros monómeros y polímeros. Además, el

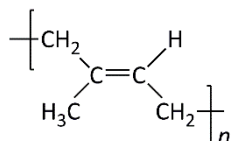
polibutadieno se mezcla fácilmente con el hule estireno-butadieno (SBR) y con el hule natural (HN), lo que amplía más sus aplicaciones. La industria de las llantas es la que emplea más polibutadieno con 77 % de la producción mundial y sólo el 23 % se utiliza para la manufactura de otros productos. En las llantas, especialmente en la banda de rodadura, el polibutadieno tiene un lugar importante, ya que provee alta resistencia al desgaste y menos resistencia a la rodada que cualquier otro elastómero. Así por ejemplo, las llantas de los automóviles se fabrican con una mezcla de PB con SBR, mientras que las llantas de los camiones por lo general están constituidas por mezclas de PB con HN.

El hule sintético SBS o copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno, está constituido por una corta cadena de poliestireno, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno (Figura 1.4). Tanto el SBR como el SBS, tiene múltiples aplicaciones: se usa para recubrimiento de cierto tipo de papel. En la fabricación de llantas se emplea para recubrir las cuerdas. También tiene aplicaciones en la fabricación de calzados, ligantes para las pinturas, empaques, frenos, en las baterías como separador de placas, entre otras. Los copolímeros con alto contenido de estireno se suelen mezclar con otros hules para darles resistencia a la abrasión.

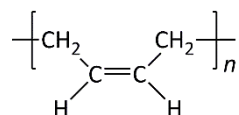
Otros copolímeros de estireno-butadieno son muy útiles como resinas y como aceites secantes para pinturas, barnices y recubrimientos [23].



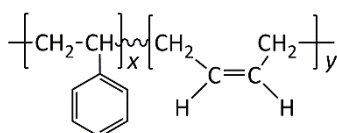
**Hule natural (*cis*-1,4-poliisopreno).**



**Hule natural (*trans*-1,4-poliisopreno).**



**Hule industrial (*cis*-1,4-polibutadieno).**



**Hule industrial (copolimero SBS).**

**Figura 1.4.** Estructura química de diferentes hules naturales e industriales.

### 1.3 Problemas actuales de los hules naturales y hules industriales

La demanda de hule natural ha aumentado en el último siglo a pesar de su competencia con el hule sintético. En 2016, la producción mundial de hule natural fue de 12.4 millones de toneladas (46 %), en tanto que la producción de hule sintético ascendió a 14.8 millones de toneladas (54 %) [24]. Ambos hules se emplean en la elaboración de neumáticos, guantes quirúrgicos, tapicerías, balones, parachoques, globos, bandas transportadoras y de transmisión, piezas automotrices, pinturas ahuladas, suelas de zapatos, pegamentos, condones, y un centenar de productos médicos, industriales y domésticos [25]. La elaboración de tales productos se efectúa mediante la vulcanización del hule con aditivos y estabilizantes.

El hule natural, a pesar de ser un recurso proveniente de la naturaleza, no sufre ataques significativos por parte de los microorganismos, por lo que su biodegradación es muy lenta. Esta situación se complica más si el hule se encuentra vulcanizado. Como consecuencia, grandes cantidades de productos hechos de hule

se desechan y se acumulan alrededor del mundo, ocasionando serios problemas ambientales y de salud. La misma situación prevalece con los hules sintéticos.

Actualmente, el problema de acumulación y reciclaje de hules es muy serio, y para enmendar esta situación se han tratado de implementar diversos métodos. Por ejemplo, los métodos físicos como son la trituración mecánica, crio-mecánica, termo-mecánica, empleando microondas, ultrasonido, entre otros. Realmente, estos solo marcan el inicio en el proceso de reciclaje de hules [26]. También existen métodos químicos y bioquímicos como los que emplean fluidos súper críticos, oxidación y biodegradación; pero éstos presentan una serie de inconvenientes. Respecto al primero, Chen y colaboradores reportaron el uso de agua y CO<sub>2</sub> súper críticos para la degradación de hule natural y llantas. La principal desventaja de este proceso son las altas condiciones de presión y temperatura para alcanzar el punto crítico de los fluidos, lo que implica un gasto enorme de energía. Por ejemplo, para el caso del agua (374 °C a 220.5 bar) y para el CO<sub>2</sub> (31.1 °C a 73.8 bar) [27]. En cuanto al segundo método, Gillier-Ritoit y colaboradores, emplearon ácidos para romper los dobles enlaces de las cadenas de hule y obtener oligómeros, los cuales no mostraron una funcionalidad cercana a dos, es decir, en ambos extremos de la cadena el mismo grupo funcional. Además, en el proceso no se tuvo control sobre la estructura y peso molecular de los productos [28]. Por último, Roy y colaboradores, reportaron la biodegradación de hule natural. En dicho estudio dejaron crecer especies de bacterias y hongos en la superficie del hule por un periodo de tiempo (de uno hasta siete meses) y observaron una disminución en el contenido de carbono orgánico junto, con el peso molecular promedio, sin lograr controlar este último [29].

Otro método químico para degradar hule natural y sintético es la reacción por degradación vía metátesis. En un inicio, los resultados no eran muy prometedores debido a que la degradación del *cis*-poliisopreno sintético tomaba más de 200 horas, empleando sistemas catalíticos basados en tungsteno [30]. Bajo estas condiciones era impensable realizar la degradación del hule natural (debido a la presencia de proteínas e impurezas que causaban la desactivación del catalizador) o del hule sintético (vulcanizado). Actualmente, esta situación ha cambiado, gracias al

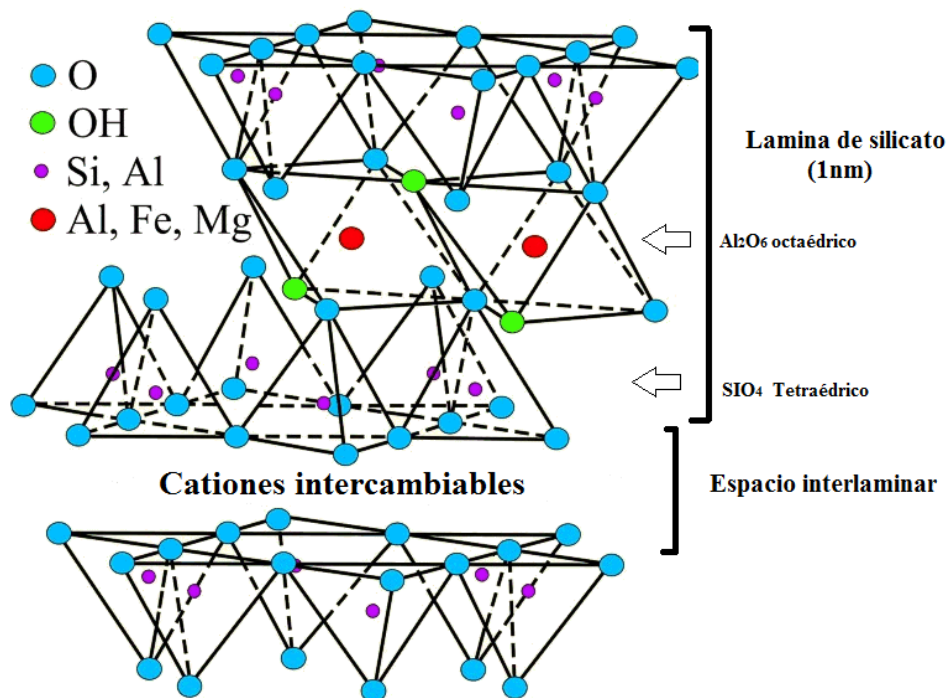


desarrollo de nuevos catalizadores, complejos carbenos de alquilidenos y vinilidenos a base de rutenio, debido a que tales catalizadores son activos y tolerantes a los grupos funcionales [31-34].

#### **1.4 Arcillas**

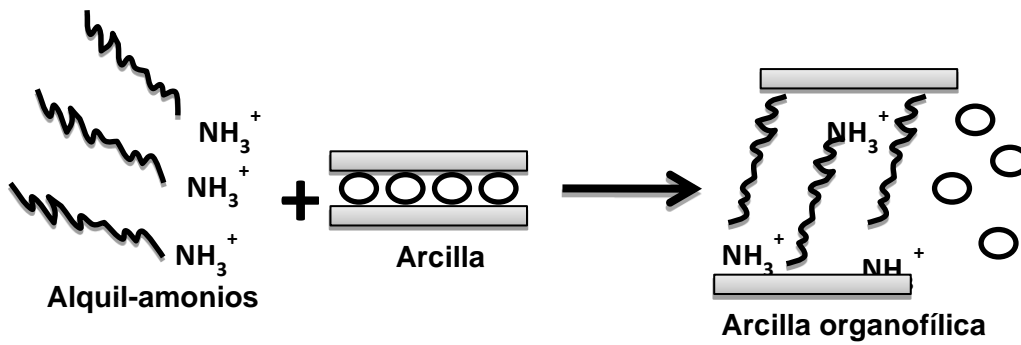
Las arcillas están constituidas por agregados de silicatos de aluminio, hidratados, procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Estas presentan diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Se forman de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura miles de años.

Las arcillas catiónicas son un grupo de compuestos laminares con cationes en el espacio interlaminar. La montmorillonita, perteneciente al grupo de las arcillas esmécticas, es uno de los tipos más comúnmente utilizado en la síntesis de nanocompuestos. Las láminas que forman sus partículas tienen una estructura tipo “*sandwich*”. La estructura cristalina de la montmorillonita (Figura 1.5) consiste en láminas bidimensionales obtenidas combinando dos láminas de sílice tetraédrica con Mg, Al o Fe para formar una estructura octaédrica de óxido metálico. Cada lámina (aproximadamente de 1 nm de espesor) está separada de la siguiente por una capa intermedia o una galería que contiene cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) que equilibran el exceso de carga negativa creada por una sustitución natural de algunos átomos que forman el cristal [35-37].

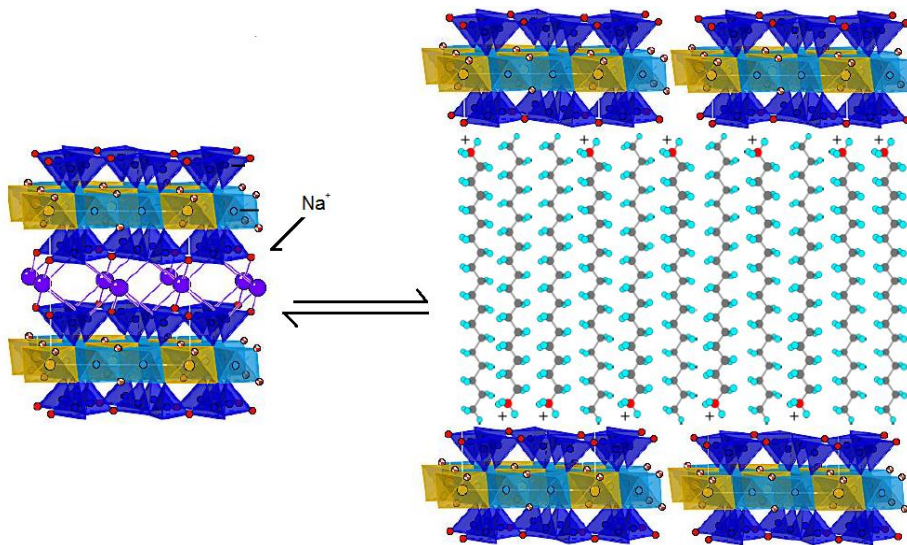


**Figura 1.5.** Representación de la estructura química de la montmorillonita.

La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar por lo que, sustituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como alquil-amonios, se puede incrementar dicha distancia considerablemente. Esta sustitución da lugar a lo que se conoce como silicatos “organofílicos”, con su superficie laminar modificada y su espacio interlaminar expandido (Figura 1.6 y Figura 1.7). Dependiendo de los grupos funcionales, el empaquetamiento y la longitud de los modificadores orgánicos, se pueden preparar arcillas modificadas diseñadas para optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel nanométrico [35,38-39].



**Figura 1.6.** Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicas presentes entre las láminas de la arcilla.



**Figura 1.7** Representación del intercambio de cationes en el espacio interlaminar de la arcilla y de su espacio interlaminar después del cambio.

Los refuerzos también conocidos como rellenos (*Fillers*) se puede definir como partículas que se usan a menudo para mejorar el rendimiento y diversas propiedades de la matriz polimérica. A lo largo del tiempo, una gran cantidad de trabajos en investigación se han dedicado al desarrollo y el uso de diferentes refuerzos, y en recientes años, con el desarrollo de los llamados nanorefuerzos (partículas con dimensiones nanométricas) los materiales muestran mejoras significativas en las propiedades físicas y mecánicas en relación con la matriz polimérica sin refuerzo.

En el hule los refuerzos suelen ser un componente que se añaden para reducir el costo, aumentar la dureza y modificar el color del material, estos se pueden añadir ya sea en látex o en su forma coagulada [40]. En el pasado estos no proporcionaban una mejora sobresaliente a sus propiedades, pero se notaban pequeñas modificaciones. Los refuerzos típicos suelen ser arcillas, carbonato de calcio y dióxido de titanio [41].

Entre los muchos refuerzos que existen, el negro de carbón (negro de humo) es el agente de refuerzo más importante utilizado en la industria del hule y es el causante del color negro en las llantas. En las dos últimas décadas, la investigación se centró en el desarrollo de otros agentes de refuerzo para reemplazar el negro de carbono en los compuestos de hule. Recientemente, con el desarrollo de nuevos nanorefuerzos se han logrado cambios significativos en las propiedades del hule [42-46].

En la actualidad, se han sintetizado nanocompuestos a base de látex o hule natural utilizando diversas arcillas, y obteniendo un polímero con mejores propiedades y una buena interacción interfacial entre la arcilla y el hule [40,42-48]. Cabe mencionar que, uno de los objetivos de este trabajo es degradar de forma controlada el hule natural, en presencia de la arcilla montmorillonita para obtener nanocompuestos telequéricos (oligómeros o polímeros de bajo peso molecular) de hule. De esta forma, los antecedentes sobre nanocompuestos a partir del hule natural sin degradar (con pesos moleculares altos) ayudarán a entender como podría ser la incorporación de la arcilla. En la actualidad no existen reportes sobre tales nanocompuestos telequéricos a base de hule.

## **1.5 Nanocompuestos**

Cuando una partícula presenta dimensiones micrométricas al mezclarla con el polímero, los materiales que se forman reciben el nombre de microcompuestos, mientras que, si su dispersión es a nivel nanométrico, el compuesto resultante recibe el nombre de nanocompuesto. Así, un material nanocompuesto de forma general, se podría describir como el formado por una fase dispersa con alguna de

sus dimensiones del orden nanométrico, combinado con una fase continua, siendo cualquiera la naturaleza de las fases continua y dispersa.

El interés de un nanocompuesto polímero/arcilla se ha desarrollado debido a la observación de materiales de silicato como la montmorillonita, hectorita, bentonita, entre otros; que, usados en bajas proporciones, pueden mejorar enormemente las propiedades de los polímeros [49]. De acuerdo a lo observado, las propiedades de un nanocompuesto polímero/arcilla dependen de la forma en la que se prepare y de la microestructura que se obtenga. Los nanocompuestos con arcillas pueden ser sintetizados principalmente por tres métodos [50]:

1. Método de intercalación en estado fundido: Este método involucra un calentamiento y agitación del polímero y la arcilla, hasta llevar al polímero por encima de su punto de ablandamiento, para que así el polímero pueda penetrar en las galerías de la arcilla.
2. Método en disolución: Para desarrollar este método se necesita el uso de un disolvente en donde el polímero sea soluble, por lo tanto, el polímero que se encuentra disuelto en el disolvente se introducirá entre las galerías de la arcilla, para posteriormente evaporar el disolvente y que el polímero permanezca dentro de la arcilla.
3. Método de polimerización *in situ*: En este método, la arcilla es hinchada con una solución de monómero, una vez que el monómero se ha intercalado, se inicia la polimerización la cual ocurrirá dentro de las láminas de la arcilla.

En este trabajo se usa el método denominada “mezclado en disolución”.

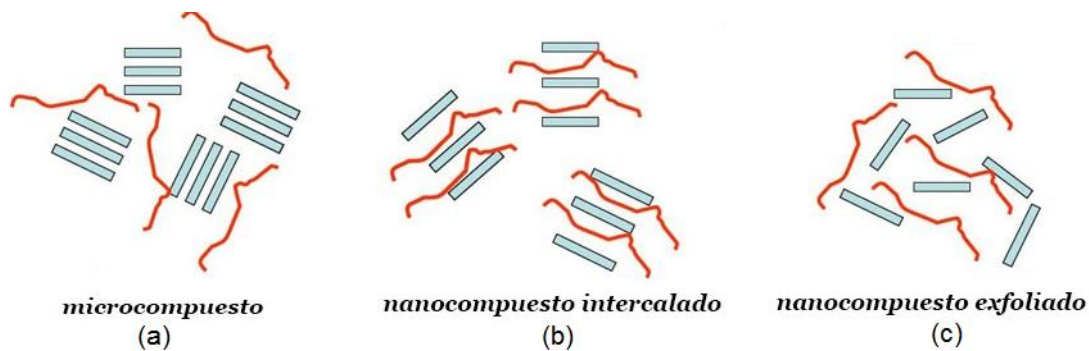
## **1.6 Microestructura de los nanocompuestos**

Una vez preparado el nanocompuesto, en función de las interacciones que existan entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares de la arcilla, se pueden obtener básicamente tres tipos de microestructuras [51-52]:

a) *Microcompuesto*: en este caso no se consigue preparar con éxito el nanocompuesto, debido a que el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases [Figura 1.8 (a)].

b) *Intercalada*: el polímero se encuentra alojado entre las laminillas, formándose una estructura con cierto orden, en la que se alternan un espacio interlaminar en el que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica) y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica) [Figura 1.8 (b)].

c) *Exfoliada*: en este caso, las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan homogéneamente dispersadas en el polímero [Figura 1.8 (c)].



**Figura 1.8.** Diferentes microestructuras que se pueden obtener de la interacción de la arcilla con una matriz polimérica: (a) Mezcla, (b) intercalación, (c) exfoliación.

Para un nanocompuesto, la microestructura ideal que se debería conseguir es una microestructura completamente exfoliada. Sin embargo, en algunos casos se obtiene un híbrido entre las microestructuras intercalada y exfoliada, coexistiendo cadenas de polímero intercaladas entre las láminas del compuesto inorgánico y laminillas exfoliadas.

Una de las formas más comunes para la caracterización de nanocompuestos con arcilla es por medio de mediciones de difracción de rayos X. Con esta técnica se puede medir la distancia interlaminar de la arcilla. Cuando esta distancia es mayor

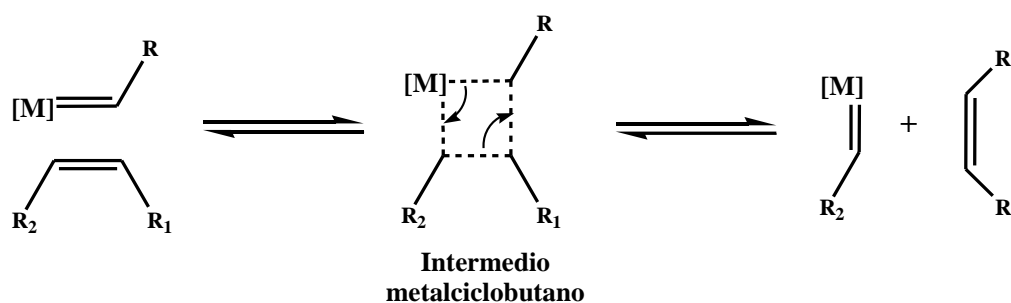
a la inicial, indica una separación de las láminas lo cual se observa en los nanocompuestos intercalados. Por otro lado, los nanocompuestos exfoliados no muestran picos de difracción debido a la pérdida de registro estructural de las láminas y los grandes espaciamentos [37].

Además de rayos X, existen diferentes técnicas para determinar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares, entre las más importantes se encuentran la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) [53].

### 1.7 Reacciones de metátesis

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar) y en química se utiliza para referirse a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos, específicamente, los átomos de dobles enlaces carbono-carbono, estos son re-arreglados en presencia de complejos metal carbeno [54].

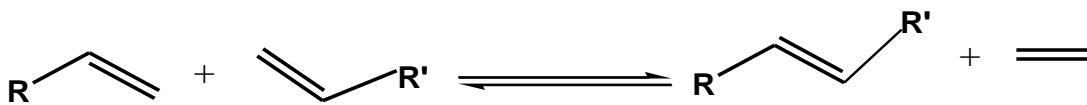
En un principio, se llevaron a cabo estudios sobre el mecanismo de la metátesis y varios mecanismos fueron propuestos [54-56]. Actualmente, el mecanismo descrito por Y. Chauvin es aceptado y propone que la metátesis de olefinas consiste en un intercambio entre los dobles enlaces carbono-carbono de una olefina y un metal-carbena. Esta reacción ocurre vía intermediario metal-ciclobutano a partir de una cicloadición entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbena, seguido por una retro-cicloadición (Figura 1.9) [56].



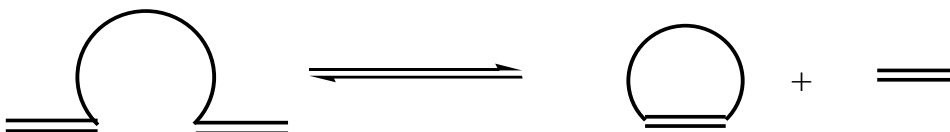
**Figura 1.9.** Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.

Dentro de las reacciones de la metátesis se encuentran los siguientes tipos:

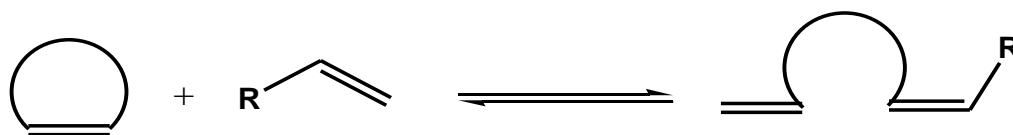
1. CM (*cross metathesis*) metátesis cruzada de olefinas.



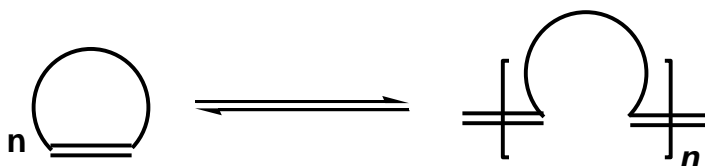
2. RCM (*ring closing metathesis*) ciclización de olefinas lineales.



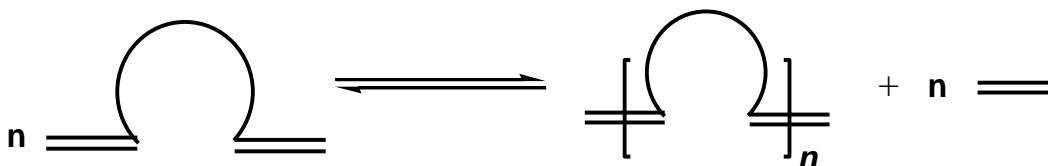
3. ROM (*ring opening metathesis*) metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.



4. ROMP (*ring opening metathesis polymerization*) polimerización vía metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.

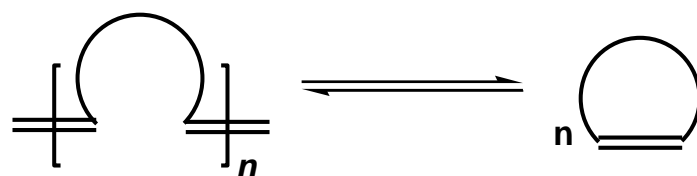


5. ADMET (*acyclic diene metathesis polymerization*) polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.

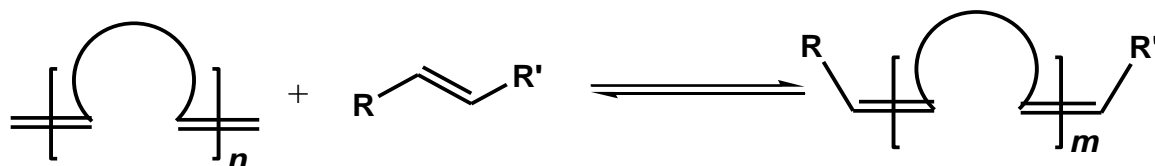




6. Depolimerización por metátesis vía intramolecular.



7. Depolimerización (Degradación) por metátesis vía intermolecular.



### 1.8 Depolimerización por metátesis

La depolimerización o degradación controlada por metátesis puede ocurrir vía intramolecular y vía intermolecular, obteniéndose a partir de un polímero insaturado un conjunto de oligómeros cíclicos y lineales con una, dos o más unidades monoméricas [54,57]. La composición de los productos depende de varios factores, pero principalmente del tipo de reacción de depolimerización.

La depolimerización vía metátesis intramolecular se lleva a cabo con bajas concentraciones del polímero en el disolvente, formándose un conjunto de oligómeros cíclicos como productos. Estudios computacionales de este tipo de depolimerización demuestran que es posible obtener ciclooligómeros, en donde los productos más favorecidos termodinámicamente son los dimeros y trimeros en conformación totalmente *trans* [58, 59].

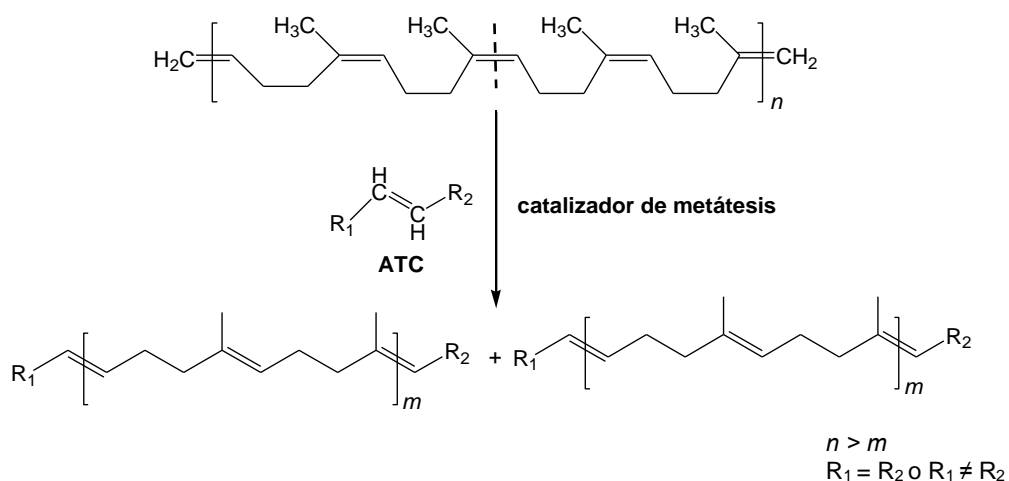
Por otro lado, la depolimerización vía metátesis intermolecular es realizada a altas concentraciones del polímero en el disolvente, en presencia de una olefina lineal, la cual actúa como Agente de Transferencia de Cadena (ATC). El ATC permite controlar el peso molecular de los oligómeros formados, y por ende la longitud de las cadenas, mediante la relación polímero/olefina (ATC) empleada en la reacción.

Se han hecho muchos estudios de la depolimerización intermolecular en presencia de olefinas lineales como ATC y catalizadores basados en tungsteno, molibdeno y rutenio, produciendo oligómeros funcionalizados de pesos moleculares controlados [57, 60, 61].

Estudios computacionales de este tipo de reacción, establecen que es posible depolimerizar hule natural o sintético hasta llegar a la obtención del dieno monomérico. Asimismo, la obtención de éste y de otros oligómeros en el equilibrio, dependen de la naturaleza de la olefina lineal usada como agente de transferencia de cadena ATC y el catalizador [62, 63].

En lo que respecta al hule natural (HN), existían pocos trabajos reportados sobre su degradación vía metátesis debido a que éste contiene grupos funcionales polares, los cuales son capaces de desactivar los catalizadores clásicos de metátesis basados en cloruros de molibdeno y tungsteno; y causar la ciclización del hule, disminuir la instauración de los productos de depolimerización y causar otras reacciones secundarias [56,60].

Experimentalmente, se ha reportado que la depolimerización por metátesis vía intramolecular en presencia de catalizadores clásicos basados en tungsteno tomó más de 200 horas, para la formación de los oligómeros cíclicos [55]. Sin embargo, con el desarrollo de los catalizadores de metátesis de un solo componente, los cuales exhiben una alta reactividad y amplia tolerancia a los grupos funcionales, el HN puede ser depolimerizado (degradado) por metátesis vía intermolecular para producir oligómeros telequéricos (tales compuestos son definidos más adelante) (Esquema 1.2) [64-67].



**Esquema 1.2.** Degradación de hule natural vía metátesis utilizando una olefina como ATC.

## 1.9 Catalizadores de metátesis

Los primeros catalizadores para la metátesis de olefinas se emplearon a mediados de 1950. Estos sistemas catalíticos eran heterogéneos y homogéneos de componentes múltiples. Consistían en sales de metales de transición que estaban combinadas con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunas combinaciones incluían:  $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  [66]. Debido a su bajo costo y simple preparación, estos sistemas catalíticos tuvieron un lugar importante en la metátesis de olefinas con aplicaciones comerciales para el campo de la petroquímica tal como: el proceso *Phillips triolefin*, el proceso *Olefin Conversión Technology (OCT)* y el proceso de Neohexeno [68]. Sin embargo, la utilidad de estos catalizadores estuvo limitada por las condiciones drásticas y los ácidos fuertes de Lewis que eran requeridos durante la reacción, haciéndolos incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales unidos a los substratos. Además, las reacciones de metátesis en presencia de estos sistemas catalíticos eran difíciles de iniciar y controlar, debido a las pocas especies activas que se formaban en la mezcla catalítica. Estos problemas, aunados a la baja actividad que tenían los catalizadores, motivaron a investigadores a entender las reacciones de metátesis de olefinas incluyendo estudios sobre el mecanismo.

## 1.10 Sistemas catalíticos homogéneos

Los primeros catalizadores homogéneos de un solo componente fueron sintetizados a finales de 1970. Estos catalizadores estaban basados en complejos de metales de transición-alquilideno. Durante ese tiempo se sintetizaron complejos y fueron probados en las reacciones de metátesis. Por ejemplo, los complejos de alquilideno a base de Mo se caracterizaban por su alta actividad hacia las olefinas y hacia las polimerizaciones vía ROMP de monómeros tensionados. No obstante, este tipo de complejos a base de Mo y otros basados en metales de transición estaban limitados por la alta oxofilicidad del centro del metal, por lo que eran muy sensibles al oxígeno, agua y grupos funcionales que contenían protones en los heteroátomos (ácidos carboxílicos, alcoholes, tioles, etc.) y algunas funcionalidades como los aldehídos. Por lo tanto, las reacciones debían llevarse a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón, usando disolventes y sustratos puros y secos. Se buscó mejorar la tolerancia a los grupos funcionales presentes en los sustratos o disolventes, desarrollando catalizadores que reaccionaran preferentemente con olefinas, en presencia de los diversos grupos funcionales [69].

Así se desarrollaron catalizadores de alquilidenos a base de Ti, W, Mo, Ru y se dieron cuenta que los catalizadores a base de Ti y W reaccionaban preferentemente con acetonas y esteres; y, al utilizar catalizadores a base de Mo, estos eran más reactivos a las olefinas, pero reaccionaban también con los aldehídos, grupos próticos y polares. Sin embargo, los catalizadores a base de Ru reaccionaban especialmente con las olefinas tolerando a un gran número de grupos funcionales tales como: alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Esta tendencia es mostrada en la Tabla 1.1.

Debido a tal tendencia mostrada por los catalizadores, fue posible aumentar la tolerancia a grupos funcionales, sintetizando catalizadores a base de rutenio. Así surgieron los catalizadores bien definidos de rutenio-alquilideno [66,70].

**Tabla 1.1.** Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía.

Ti	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	<b>Olefinas</b>
Alcoholes	Alcoholes	Alcoholes	Ácidos
Agua	Agua	Agua	
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes Agua
Cetonas	Cetonas	<b>Olefinas</b>	Aldehídos
Esteres	<b>Olefinas</b>	Cetonas	Cetonas
Amidas			
<b>Olefinas</b>	Esteres	Esteres	Esteres
	Amidas	Amidas	Amidas

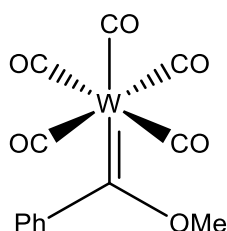
↑  
*Aumento de reactividad*

Fuente: Handbook of Metathesis [70].

### 1.11 Catalizadores rutenio-alquilideno

El rutenio forma parte de los elementos químicos denominados metales nobles, esto debido a su baja reactividad química; y precioso por su valor minero-económico. Este elemento ha sido utilizado como catalizador en muchas reacciones químicas, incluyendo la metátesis. Los químicos se percataron que la metátesis podría adquirir una gran importancia en la síntesis orgánica, siempre y cuando fuera posible encontrar catalizadores confiables y efectivos. Inicialmente, los catalizadores utilizados eran multicomponentes, sensibles al aire y a la humedad y con tiempos de actividad relativamente cortos, e incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales. Pero el requerimiento era claro, se necesitaban catalizadores estables y bien definidos (un solo componente, sin cocatalizadores o promotores), con una reactividad que pudiera ajustarse dependiendo del propósito. Además, debían ser altamente selectivos para reaccionar solamente con los dobles enlaces, dejando intactos otros grupos funcionales presentes en las moléculas.

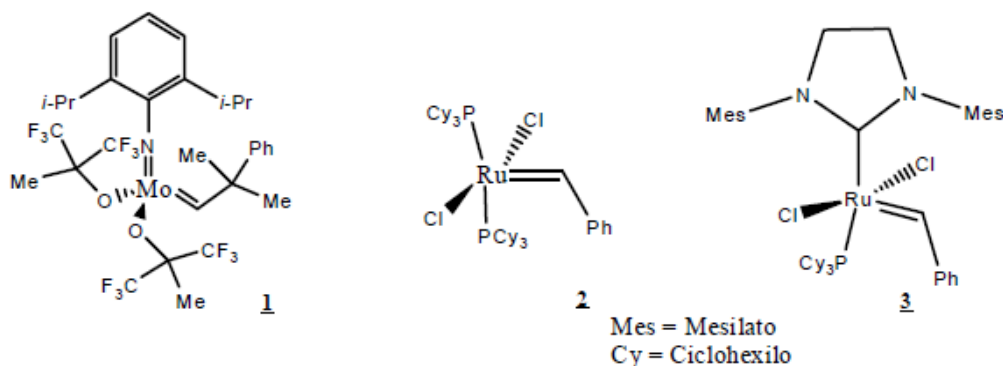
Los catalizadores de metátesis se caracterizan por ser compuestos tipo carbeno. Los carbenos de fórmula general  $R_2C:$  son moléculas generalmente inestables y de vida corta, por lo cual una de las formas de estabilizarlos es coordinarlos a un centro metálico [71]. El primer carbeno de un metal de transición reportado en la literatura fue sintetizado por Ernst Otto Fischer [72], en 1964, y se muestra en la Figura 1.10. Aunque dicho compuesto no exhibió reactividad frente a los alquenos, sin duda fue un paso muy importante en la síntesis de carbenos más activos. De todos los metales de transición, el molibdeno, el tungsteno y el rutenio han sobresalido como elementos claves para la preparación de catalizadores altamente activos y selectivos.



**Figura 1.10** Carbeno de Ernst Otto Fischer.

Además del catalizador de Fischer, otros catalizadores carbenos de metales de transición fueron obtenidos por diferentes investigadores. En el Figura 1.11 se muestran los tres catalizadores carbenos de metales de transición más usados.

El primero que se muestra fue desarrollado por Schrock y colaboradores [73] [Figura 1.11 (1)] y está compuesto por Mo como metal y la esfera de coordinación alrededor está conformada por dos ligantes alcóxidos, un ligante imido y el carbeno sustituido. Además del catalizador mostrado, fue sintetizado un homólogo basado en W. Tales catalizadores presentaban ciertas desventajas por su sensibilidad al oxígeno, a la humedad y a algunos grupos funcionales próticos; limitantes importantes para su uso. En contraste, la principal ventaja que presentan es su alta actividad con una gran variedad de alquenos, y son especialmente útiles para la formación de sistemas estéricamente impedidos [74-75].

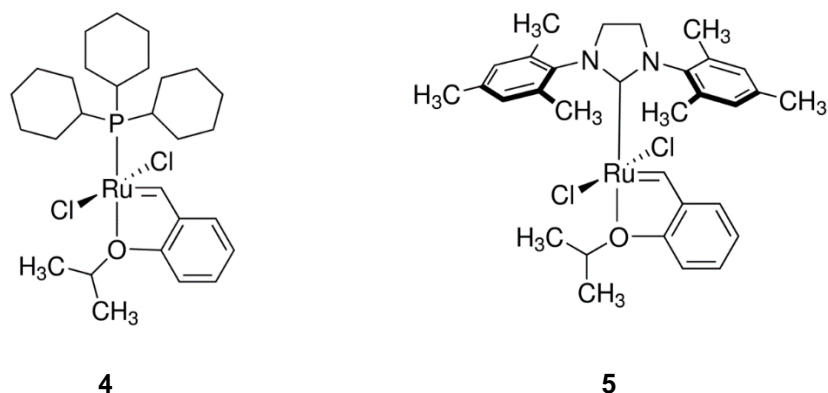


**Figura 1.11** Principales catalizadores utilizados en reacciones de metátesis: catalizador de Schrock (1), catalizador de Grubbs de 1<sup>ra</sup> generación (2) y catalizador de Grubbs de 2<sup>da</sup> generación (3).

El segundo catalizador que se muestra en la Figura 1.11 (2) es el catalizador desarrollado por Robert H. Grubbs y colaboradores [76], es un catalizador basado en rutenio, el cual es más “robusto” o resistente a un mayor número de grupos funcionales, tiene un menor período de inducción, además, presenta una mayor estabilidad y resistencia a la descomposición en presencia de aire y humedad. Tal catalizador es menos reactivo que el catalizador (1) pero más barato. Actualmente es conocido como el nombre de catalizador de Grubbs de primera generación. Las evidencias llevaron a concluir que el mecanismo de activación de los catalizadores con ligantes fosfinas procedía a través de la disociación de una de ellas. Entonces, se propuso que una manera de acelerar dicha disociación sería reemplazar una de las fosfinas por un ligante donante  $\sigma$  más fuerte, que favoreciera la labilidad del otro ligando fosfina.

Fue así como en 1999 diferentes investigadores, entre ellos Grubbs, Nolan y Herrmann [77-81] introdujeron un nuevo catalizador, en el cual uno de los ligantes fosfina fue reemplazo por un ligante de tipo NHC (ligantes de Arduengo), Figura 1.11 (3). Este carbeno mostró una actividad y estabilidad no vistas hasta ese momento, al igual que una notable tolerancia a diversos grupos funcionales; excepto aminas y nitrilos. A este tipo de carbenos con ligandos NHC se les llamó en la literatura como catalizadores de segunda generación siendo casi tan activo como (1) [82].

El mismo año, 1999, el grupo de Amir Hoveyda en el Boston College, reportó la síntesis de un nuevo carbeno [83] basado en el catalizador de Grubbs de primera generación, en donde se reemplazó uno de los ligantes fosfina por un ligante estirenil-éter. Tal catalizador es conocido hoy día como el catalizador de “Grubbs-Hoveyda de primera generación” [Figura 1.12 (4)]. Este nuevo complejo carbeno exhibe una mayor actividad y estabilidad que el catalizador de Grubbs de primera generación.



**Figura 1.12** Catalizadores de Grubbs-Hoveyda de la primera (4) y segunda (5) generación.

Durante el año 2000, el mismo grupo de Hoveyda, reportó la síntesis de un catalizador análogo, pero con un ligante NHC en lugar del ligante triciclohexil fosfina [84]. A este nuevo complejo carbeno se le ha llamado catalizador de “Grubbs-Hoveyda de segunda generación” [Figura 1.12 (5)], y ha mostrado una mayor reactividad frente a alquenos deficientes de electrones, tales como acrilonitrilos, alquenos fluorados, así como actividad para formar alquenos trisustituídos. Otras ventajas de este catalizador son su alta estabilidad frente al aire y la humedad, y la posibilidad de recuperarlo, al igual que su antecesor de primera generación.



## 1.12 Catalizadores de rutenio-vinilideno

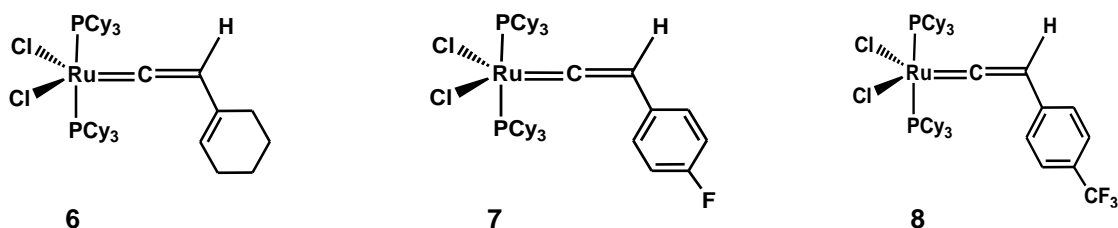
El impacto que han tenido los catalizadores de rutenio-vinilideno, sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales los cuales actúan como precursores de carbenos; se ha hecho evidente. El obtener catalizadores vinilidenos a partir de acetilenos terminales y complejos de metales de transición, ha llegado a ser una ruta muy accesible. La síntesis y reacciones de los complejos vinilidenos han mostrado un gran desarrollo en las últimas décadas. Se han sintetizado una gran variedad de complejos carbenos vinilidenos de diferentes metales de transición y con varias clases de ligantes [85].

Los primeros complejos vinilideno a base de rutenio (II), empleando acetilenos terminales, fueron sintetizados a principios de 1990. Wakatzuki Y., y colaboradores [86, 87] estudiaron el comportamiento de la tautomerización del 1-alquino a vinilideno, a partir del *tert*-butilacetileno para formar el complejo vinilideno.

En 1997, Tlenkopatchev y colaboradores [88] sintetizaron catalizadores de rutenio-vinilideno, empleando el complejo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  y derivados de acetilenos terminales como el fenilacetileno, y por primera vez, se demostró que estos complejos de rutenio-vinilideno eran muy buenos en reacciones vía metátesis: se emplearon en la polimerización de derivados de norbornileno dicarboxiimidias y en la degradación de hules [88-90]. Los catalizadores de vinilideno a base de rutenio poseen una mayor estabilidad hacia el aire, el calor y la humedad, en comparación con los complejos de rutenio-alkilideno. La estabilidad y propiedades de estos complejos de vinilideno, depende de la naturaleza del metal y sus ligantes.

Actualmente, nuestro grupo de trabajo se ha enfocado en el estudio de la actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno del tipo  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ , mediante las reacciones de degradación vía metátesis de elastómeros [31]. Como ya se había mencionado, Tlenkopatchev y colaboradores [88] son pioneros en la síntesis, y uso de nuevos catalizadores de complejos carbenos vinilidenos de

rutenio en las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural, copolímero estireno-butadieno y otros elastómeros. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando los complejos de vinilidenos preparados *in situ* o aislados. Además, se han sintetizado nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno (Figura 1.13), los cuales compiten con la actividad catalítica comparados con los catalizadores de rutenio-alquilideno tipo Grubbs [91] y su actividad se compara con el catalizador de Grubbs de primera generación.



**Figura 1.13** Catalizadores vinilideno a base de rutenio: Dicloro 1-ciclohexenovinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II) (5). Dicloro *para*-fluorofenilvinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II) (6). Dicloro *para*-trifluorofenilvinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II) (7).

### 1.13 Compuestos Telequéricos

Los compuestos telequéricos (oligómeros o polímeros telequéricos) son productos perfectamente bien definidos por su estructura, peso molecular y funcionalidad. Los compuestos telequéricos pueden tener funcionalidad simétrica, cuando en ambos lados de la cadena se encuentra el mismo grupo funcional ( $F_n = 2$ ) y funcionalidad asimétrica, cuando los grupos terminales son diferentes.

Se puede considerar que un compuesto es telequérico si contiene grupos terminales que reaccionan selectivamente para dar un enlace con otra molécula. Los telequéricos se pueden clasificar como telequéricos mono- o semi-, di-, tri- y multifuncionales (politelequéricos) [92], y esta se determina por la funcionalidad del telequérico que se define como:

$$F_n = \frac{\text{número de grupos funcionales}}{\text{número de cadenas en el polímero}}$$

Cuando  $F_n$  es cercano a dos en polímeros lineales se habla de que tiene un grupo funcional en cada extremo de la cadena.

En la comunidad científica de polímeros, el término “telequérico” se refiere comúnmente a un polímero lineal que tiene la misma funcionalidad en ambos extremos de la cadena. A medida que el concepto de telequérico se está expandiendo desde los polímeros bifuncionales lineales clásicos hacia otros tipos de polímeros donde varía el número y las posiciones de los grupos funcionales, y más importante, la topología de las cadenas poliméricas (estrellas, dendríticos, multicíclicos, entre otras); se necesitan nuevas clasificaciones [93].

Uno de los temas principales en la ciencia de polímeros, y materiales, es diseñar materiales funcionales con características que puedan satisfacer las necesidades tecnológicas actuales; y los polímeros con grupos terminales han mostrado una gran importancia económica debido a sus posibles aplicaciones como: componentes en la síntesis de copolímeros de bloques, elastómeros termoplásticos, redes de polímeros, tensoactivos, macromonómeros, entre otras (Figura 1.14) [94].

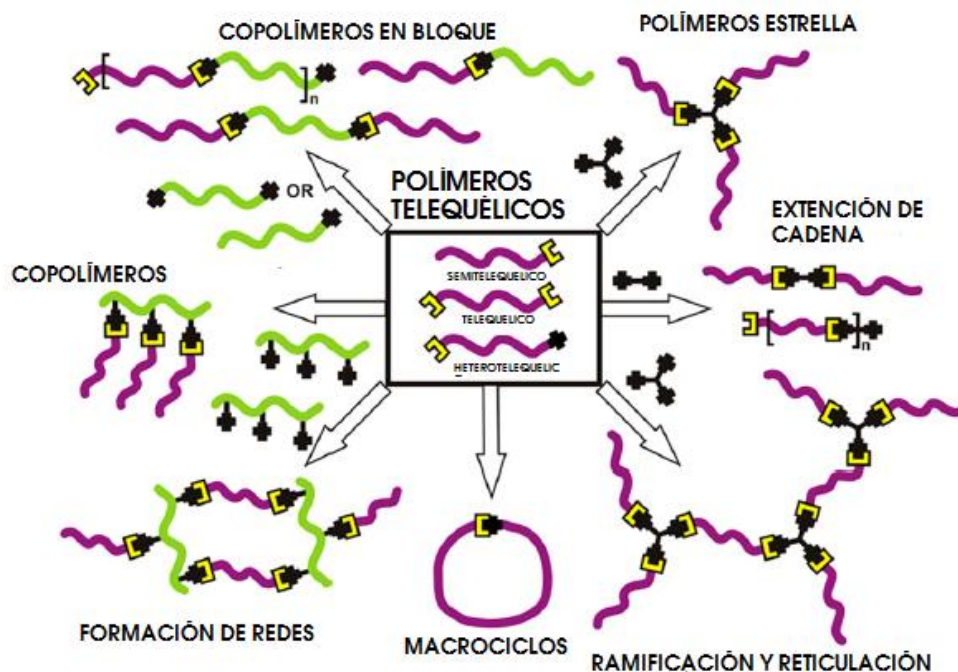


Figura 1.14. Compuestos telequéricos y sus aplicaciones.

## 1.14 Síntesis de compuestos telequéricos

En la actualidad existen una gran variedad de métodos para la síntesis de polímeros telequéricos, como por ejemplo los métodos por radicales [83-86], por polimerización aniónica [95] y catiónica [95]. Todos estos métodos ofrecen diferentes posibilidades con ventajas y desventajas. Por otro lado, se ha reportado la síntesis de oligómeros y polímeros telequéricos vía metátesis. El reto de usar la metátesis como medio para la obtención de telequéricos, es ofrecer alternativas para la síntesis de compuestos con funcionalidad muy cercana a 2 [97], y gracias al desarrollado de nuevos catalizadores con mayor tolerancia a grupos funcionales esto es posible. La metátesis de olefinas se puede emplear para preparar polímeros telequéricos con estructuras controladas de forma precisa, pesos moleculares ajustables, polidispersidades estrechas, y altos grados de funcionalización final [97].

Los procedimientos de polimerización y depolimerización vía metátesis pueden usarse en la síntesis de oligómeros telequéricos. Algunos ejemplos con lo que se han trabajado es en la depolimerización del *cis*-1,4-polibutadieno que se lleva a cabo en presencia de un dieno, también se han preparado oligómeros telequéricos con grupos terminales diéster, disililéter, borano, diimida y *bis*-acetoxi [98-103].

Diversos estudios de hidroxitelequéricos han sido reportados, mediante las reacciones de metátesis vía depolimerización y ROMP, a partir de polibutadieno, 1,5-ciclooctadieno y poliisopreno y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en donde se obtienen como productos telequéricos, con altos rendimientos [104-108].

Los oligómeros telequéricos presentan un particular interés para la industria debido a que pueden ser empleados como adhesivos, aislantes o explosivos; y son un componente clave en la síntesis de poliuretanos [109-110]. Los oligómeros hidroxitelequéricos también son precursores para la síntesis de polímeros reticulados y copolímeros en bloque, además de poder ser empleados como agentes entrecruzantes [106-107].

Por otra parte, productos petroquímicos tales como: dioles, macrodioles, polioles, poliéterdiol o poliésterdiol (macrodioles o polioles con grupos éter y éster es su cadena principal) utilizados en la producción de espumas de uretano y elastómeros, tienen grandes desventajas por una variedad de razones: como petroquímicos son finalmente derivados del petróleo, un recurso no renovable; la producción de un polioliol requiere una gran cantidad de energía; y el crudo debe ser extraído de la tierra, transportado a las refinerías, refinado y tratado de otro modo para producir el polioliol. Estos esfuerzos requeridos se añaden al costo de los polioles y de los efectos ambientales desfavorables de su producción. Además, el precio del petróleo tiende a ser algo impredecible y tiende a agotarse en un futuro próximo. Debido a esto, sería importante poder reemplazar poliésteres, dioles y polioles derivados de productos petroquímicos; por componentes más versátiles, renovables, menos costosos, y más amigables con el medio ambiente [111-112].

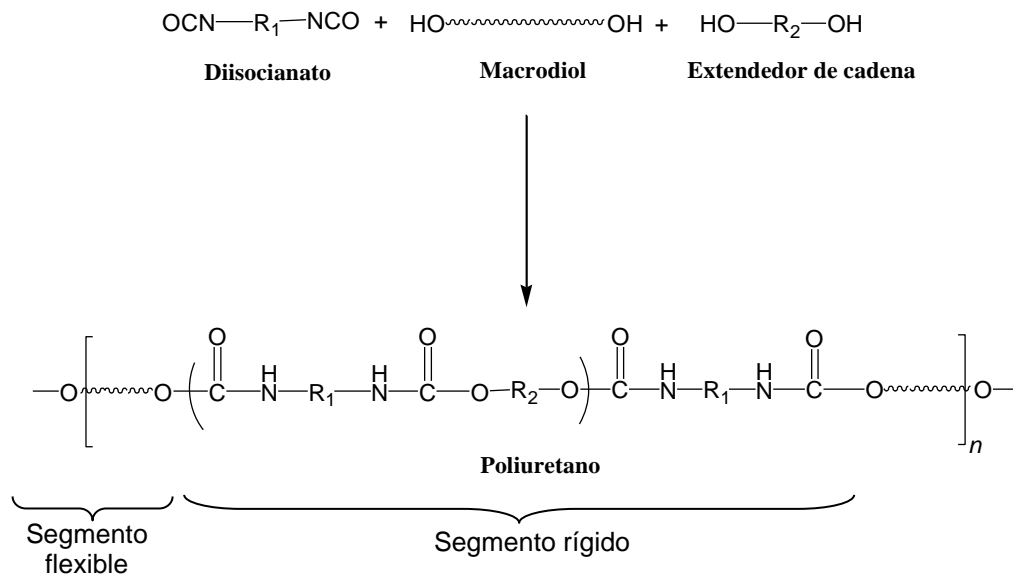
Finalmente, cabe mencionar que uno de los objetivos de esta investigación es efectuar la degradación de hules naturales e industriales vía metátesis cruzada empleando diversos agentes de transferencia de cadena para obtener compuestos telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi, para obtener así, compuestos hidroxitelequéricos a partir de recursos naturales, empleando catalizadores a base de vinilidenos y alquilidenos de rutenio. Además, el proceso de degradación vía metátesis se considera amigable con el medio ambiente.

### **1.15 Síntesis de Poliuretanos**

Los poliuretanos (PU) representan una clase de polímeros de uso generalizado en los campos de la medicina, automotriz e industrial. Los poliuretanos se pueden encontrar en productos tales como: muebles, revestimientos, adhesivos, materiales de construcción, fibras, almohadillas, pinturas, elastómeros y pieles sintéticas [113]. Desde su descubrimiento en los años 40 por Bayer [114], los PU se han convertido

en uno de materiales poliméricos sintéticos principales a nivel mundial y muy usados.

Los poliuretanos se forman mediante una reacción de policondensación entre un diisocianato, un poliol o macrodiol y un diol o extendedor de cadena (Esquema 1.3). Esta reacción, da lugar a la formación del enlace uretano.



**Esquema 1.3.** Reacción de policondensación para la síntesis de poliuretanos.

Las variaciones en el número de carbonos entre los enlaces uretano, así como la naturaleza de los sustituyentes, brindan características propias a cada polímero: desde un poliuretano lineal y rígido hasta un poliuretano ramificado y flexible. Los poliuretanos flexibles son ampliamente usados en espumas, elastómeros, adhesivos, selladores de alto rendimiento, pinturas, fibras, empaques, alfombras, partes automotrices, entre otros. Los poliuretanos rígidos, cuya densidad es más elevada, son utilizados principalmente para el aislamiento térmico [115]. Los poliuretanos tipo elastómeros son procesados por moldeo por inyección y otros procesos usados para termoplásticos; pequeños engranajes, sellos e incluso diversas piezas para automóviles pueden ser producidos por este medio.

Los macrodioles y polioles son compuestos formados por cadenas de polímero largas y flexibles de peso molecular entre 500 y 8,000 g/mol. Suelen ser líquidos viscosos o sólidos con temperatura de transición vítrea bastante inferior a la temperatura ambiente y con puntos de fusión bajos. Los macrodioles forman el segmento flexible del poliuretano, aportan las propiedades elastoméricas y controlan las propiedades a bajas temperaturas. Comúnmente, en la síntesis de poliuretanos convencionales se utilizan macrodioles de tipo poliéterdiol y de tipo poliésterdiol [116-119]. Con posterioridad se han empezado a utilizar otro tipo de macrodioles con un mayor costo de producción, como son la policaprolactona, o los de tipo policarbonatodiol [120-123].

Por otro lado, los diisocianatos son compuestos con dos grupos isocianato ( $R-N=C=O$ ), y son uno de los componentes del segmento rígido en los poliuretanos. Su estructura química tiene gran influencia en las propiedades del poliuretano final, de tal manera que proporciona rigidez, puntos de fusiones altos y cristalinidad [124,125]. Los diisocianatos pueden ser alifáticos o aromáticos, siendo los aromáticos los más utilizados debido a que son más baratos y le confieren al poliuretano mejores propiedades mecánicas, tales como mayor deformación, resistencia a la tracción, mayor ductilidad y mayor resistencia térmica [126-129]. Dentro de los diisocianatos más usado se encuentran el 2,4-diisocianato-1-metilbenzeno (TDI), 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benzeno (MDI) y el 1,6-diisocianatohexano (HDI).

El extendedor de cadena junto con el diisocianato son los constituyentes del segmento rígido en los poliuretanos, por lo que éstos determinarán su estructura; y en general, algunas propiedades físicas de los poliuretanos. El extendedor de cadena es un diol difuncional, de bajo peso molecular, cuya función es alargar las cadenas del prepolímero durante la síntesis del poliuretano, lo que permite que éste tenga buenas propiedades mecánicas. Así, variando el tipo de reactivo, diisocianato, macrodiol o diol, y la estequiometría, se pueden variar las propiedades en los poliuretanos y adaptarse para satisfacer una amplia gama de aplicaciones.

## 1.16 Problemas actuales de los poliuretanos

Acorde con los reportes, el consumo mundial de plásticos se incrementó de 1.5 millones de toneladas por año, en 1950; a 265 millones de toneladas por año, en el 2011. De tales cifras, los PU, con una participación del 6-7 %, representan el sexto lugar mundial dentro del consumo de los plásticos. Más de las tres cuartas partes del consumo mundial de PU está en forma de espumas. Tan solo en los Estados Unidos, la producción de PU aumentó de 45 mil toneladas, en 1960, a 2.72 millones de toneladas, en el 2004 [130-131]. El incremento en la demanda de PU se debe a que tales polímeros están reemplazando a los polímeros convencionales, por varias razones. Por ejemplo, el gobierno de los Estados Unidos está eliminando el neopreno (hule que contiene grupos cloro) en la marina, aviones y revestimientos [132]. Fabricantes de automóviles están reemplazando el caucho de látex, en asientos de automóviles e interiores, por relleno con espuma de PU debido a una menor densidad y mayor flexibilidad.

Otras ventajas de los PU son que tienen una mayor resistencia a la tracción y mayores puntos de fusión, por lo que son más duraderos [133]. También, su resistencia a la degradación por la humedad, los aceites y los disolventes; los hacen excelentes para el reemplazo de plásticos convencionales [135]. Además, como revestimientos, exhiben una excelente adhesión a sustancias químicas, resistencia a la abrasión, propiedades eléctricas y resistencia a la intemperie con fines industriales [136-137].

Como se puede observar, los PU han revolucionado el mercado de los materiales sintéticos, debido a su versatilidad y resistencia física y química; sin considerar la acumulación en el planeta debido a su difícil degradación. En México, se estima que más del 11 % de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos, los PU, con una producción de 69 mil toneladas, en el 2001. La capacidad de la industria de resinas sintéticas alcanzó aproximadamente 2.5 millones de toneladas, de las cuales el 77 % corresponde a resinas termoplásticas y el 23 % a resinas



termoestables, dentro de las cuales se encuentran los PU [136]. En el 2011, más de 4 millones de toneladas de residuos plásticos fueron enviados a vertederos [138]. Dado el desarrollo económico e industrial, en nuestro país se produce maquinaria, bienes de inversión y de consumo y, como consecuencia de estos procesos, se generan residuos y desechos que en conjunto producen contaminación ambiental.

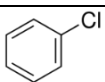

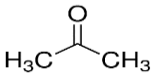
Debido a lo antes mencionado, es imprescindible desarrollar y disponer de polímeros biodegradables. Recientemente, se ha planteado la siguiente premisa: si los nuevos materiales poliméricos son obtenidos de recursos renovables o materias primas provenientes de recursos renovables, éstos conservarán sus propiedades de inocuidad con el medio, y tal vez puedan ser biodegradados más fácilmente, generando productos de degradación de baja toxicidad o inocuidad. En la actualidad, esta idea ha permeado y, ha comenzado una búsqueda para reemplazar a las diversas materias primas provenientes del petróleo (recurso no renovable) por materias primas de fuentes renovables. Precisamente, la metátesis de olefinas abre esta posibilidad. Por ello, en la presente investigación se emplearon como materias primas, sustancias naturales para síntesis de dioles, macrodioles y poliuretanos insaturados. Alcoholes grasos o monoterpenos para la síntesis de dioles a partir de recursos naturales, así como, para la obtención de macrodioles por degradaciones vía metátesis cruzada utilizando hules naturales como recursos renovables y degradando hules industriales en presencia de agentes de transferencia de cadena con grupos terminales hidroxilo [139, 140].

## CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Disolventes y Reactivos

En la Tabla 2.1 y 2.2 se mencionan los disolventes y reactivos utilizados en el desarrollo de la presente investigación.

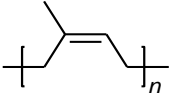

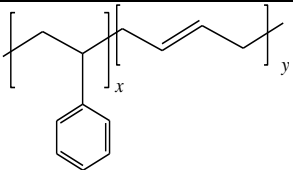
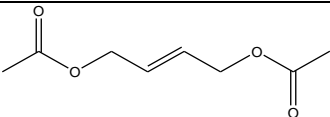

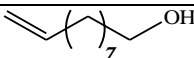
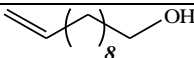
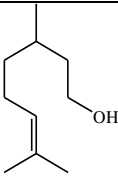

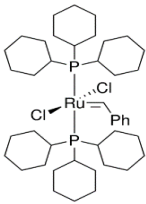
**Tabla 2.1.** Disolventes.

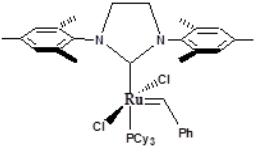
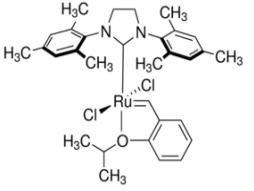
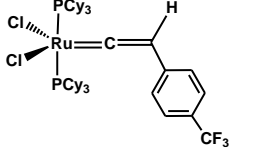
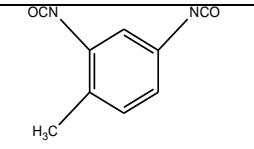
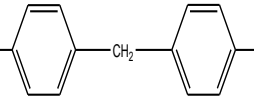
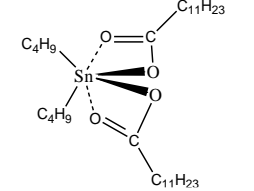
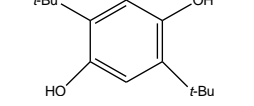
Nombre	Fórmula	Temperatura de ebullición (°C) (P = 1 atm)	Riesgos
Agua desionizada	H <sub>2</sub> O	100	
Clorobenceno <sup>1,4</sup>		132	Inflamable, tóxico
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	60	Cancerígeno, mutagénico
Cloroformo- <i>d</i>	CDCl <sub>3</sub>	60	Cancerígeno, mutagénico
Dicloroetano	Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	83	Cancerígeno, mutagénico
Metanol <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub> OH	65	Inflamable, txico
Tetrahidrofurano THF <sup>1,2,4</sup>		65-67	Inflamable, tóxico
Acetona <sup>1,3</sup>		56	Inflamable, tóxico

<sup>1</sup>Grado reactivo, <sup>2</sup>HPLC, <sup>3</sup>Deuterado, <sup>4</sup>Anhidro.

Los disolventes empleados son de la marca Aldrich, se usaron grado reactivo, algunos grado HPLC y deuterado. El dicloroetano fue secado con hidruro de calcio y destilado, antes de ser usado.

**Tabla 2.2. Reactivos.**

Nombre	Pureza (%)	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Densidad
Hule natural (HN) (poliisopreno)	>99.9 PI		68.00 (1 URC) <sup>a</sup>	--
<i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB)	>99.9 PB		54.00 (1 URC) <sup>a</sup>	--
Copolímero estireno-butadieno en bloque. (SBS)	70.0 % de PB		54.00 (1 URC de butadieno)	--
Ácido clorhídrico	36.5	HCl	36.50	--
Hidruro de calcio	--	CaH <sub>2</sub>	42.00	--
<i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno	95.0		172.18	1.08
<i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	97.0		88.11	1.07
9-decen-1-ol	97.0		156.27	0.87
10-undecen-1-ol	98.0		170.29	0.85
<i>β</i> -citronelol <sup>b</sup>	95.0		156.27	0.85
1,4-butanodiol	98.0		90.12	1.017
Catalizador de Grubbs 1 <sup>era</sup> generación <sup>c</sup>	97.0		822.96	--

Catalizador Grubbs 2 <sup>da</sup> generación <sup>d</sup>	97.0		849.00	--
Catalizador Hoveyda-Grubbs 2 <sup>da</sup> generación <sup>e</sup>	97.0		626.62	--
Catalizador de rutenio-vinilideno (II) <sup>f</sup>	98.0		902.93	--
2,4-Diisocianato de tolueno (TDI) <sup>g</sup>	95.0		174.16	1.22
4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI) <sup>h</sup>	98.0		250.25	1.18
Dilaurato de dibutilestaño (DBTL) <sup>i</sup>	95.0		631.56	1.06
2,5-diterbutilhidroquinona	99.0		222.32	1.01
<sup>a</sup> Unidad repetitiva constitucional, <sup>b-i</sup> nombre IUPAC: <sup>b</sup> 3,7-Dimetiloct-6-en-1-ol, <sup>c</sup> Benzilideno- <i>bis</i> (triciclohexilfosfino)-dicloro rutenio, <sup>d</sup> [1,3- <i>bis</i> -(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro (fenilmetileno) (triciclohexilfosfino) rutenio. <sup>e</sup> [1,3- <i>bis</i> -(2,4,6-trimetilfenil) imidazolidin-2-ilideno] -dicloro-[(2-propan-2 iloxifenil) metilideno] rutenio, <sup>f</sup> Dicloro <i>para</i> -trifluorofenilvinilideno <i>bis</i> (triciclohexilfosfina) rutenio (II), <sup>g</sup> 2,4-diisocianato-1-metil-benzeno, <sup>h</sup> 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benzeno, <sup>i</sup> [dibutil (dodecanoiloxi) estani] dodecanoato.				

Todos los reactivos son de marca Aldrich, a excepción del catalizador de vinilideno de rutenio (II), el cual fue sintetizado en nuestro grupo de investigación por una metodología propia [31].

El hule natural (*Hevea brasiliensis*) proviene de las plantaciones de Agros, Guatemala. El PB proviene fue adquirido de un distribuidor mexicano.

La arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina es de la marca Aldrich.

## 2.2 Materiales empleados

En la presente investigación se emplearon los siguientes materiales y equipos:

Línea de vacío, balanza analítica, desecador, mufla, rotavapor, parrilla de calentamiento, soporte universal, pinzas de nuez, baño de silicón, termómetro, agitadores magnéticos, tapones de hule, espátula, filtros de PTFE (tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ ) y pisetas. Así como, vasos de precipitado (50 y 100 ml), matraces balón (25 y 50 ml), matraces aforados (5 y 10 ml), jeringas de vidrio (1, 5 y 10 ml), jeringas de plástico (1ml), agujas metálicas y pipetas Pasteur.

## 2.3 Equipos y Mediciones

Las materias primas como el hule natural y los hules industriales, las distintas olefinas y los productos de las síntesis de nanocompuestos, dioles, macrodioles, poliuretanos y los productos de biodegradación; fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

### *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN: $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$*

El equipo que se empleó para la espectroscopia de resonancia magnética nuclear es un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE III HD, con una sonda de BBI 400 MHz para  $^1\text{H}$ ; y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en partes por millón y son relativos a tetrametilsilano como referencia interna (TMS,  $\delta = 0.00$  ppm). Las muestras fueron preparadas disolviendo 30 mg para  $^1\text{H}$ , y 100 mg para  $^{13}\text{C}$ , en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) o cetona deuterada ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ).

### *Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)*

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con una celda ATR de diamante como agente dispersante. Los espectros IR son presentados en frecuencias de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ ), de 4000 a  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

### *Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)*

Los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$  o PDI) fueron determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando un equipo Waters 2695 Alliance Separation Module. Utilizando una columna universal con un flujo de 1 ml/min. Para la determinación de los pesos moleculares, el equipo fue calibrado empleando estándares de poliestireno monodisperso. Las muestras fueron preparadas a una concentración de 1 mg/ml y antes de ser inyectadas al equipo, fueron filtradas usando filtros millipore ( $0.45 \mu\text{m}$ ,  $\Phi$  de poro). El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC y las mediciones fueron realizadas a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### *Cromatografía líquida de alta resolución acoplado a MS (HPLC-MS)*

Para el análisis mediante HPLC-MS se utilizó un equipo de cromatografía líquida Agilent 1260 acoplado a un espectrómetro de masas (ESI-TOF) Agilent 6530, con las siguientes condiciones. HPLC: columna Poroshell 120 EC-C8 ( $3.0 \times 50 \text{ mm} \times 2.7 \mu\text{m}$ ) a una temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , un flujo de  $0.5 \text{ mL/min}$  con un volumen de inyección de  $25.0 \mu\text{L}$ . MS: temperatura del gas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a un flujo de  $8 \text{ L/min}$ , siendo  $35 \text{ psig}$  la presión del nebulizador, utilizando MS en modo ion positivo (ESI+). La fase móvil y el gradiente utilizado en las muestras fue el siguiente:

	Tiempo (min)	A % (Agua)	B % (MeOH)
1	5	40	60
2	20	30	70
3	22	0	100
4	25	0	100

### *Espectrometría de masas MALDI-TOF*

La espectrometría de masas MALDI-TOF fue analizada en un equipo Bruker Microflex, equipado con un láser que opera a  $\lambda = 337$  nm. Todos los espectros de masas fueron obtenidos en un modo lineal con un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras se prepararon en una solución de THF, usando ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB) como matriz y trifluoroacetato de plata (AgTFA) como agente cationizante, en una relación molar 1:5:1 (polímero:matriz:sal).

### *Difracción de Rayos-X (DRX)*

La medición de difracción de rayos-X para los nanocompuestos telequímicos se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-500, entre  $2^\circ$  y  $75^\circ$  en  $2\theta$ , a 25 mA, utiliza una radiación de un ánodo de cobre con una longitud de onda de  $1.54 \text{ \AA}$ , ( $K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron analizadas por el método de polvos en estado sólido.

### *Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Estas técnicas indican cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del flujo de calentamiento. A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición ( $T_d$ ) se llevaron a cabo a mediante TGA, que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura, se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron en estado sólido, 15 mg aproximadamente, a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

### *Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE SEM)*

Para determinar la morfología de los nanocompuestos, así como para comprobar la exfoliación de estos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F JEOL, el cual consiste en una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica, proporciona aumentos desde 25X hasta 1,000,000X con 1 nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras con alta resolución.

Combina dos tecnologías, una columna electrónica con detectores dentro de la lente-objetivo y un cañón de emisión de campo térmico, estas juntas producen ultra alta resolución, un amplio intervalo de corrientes del haz de electrones (desde 1 pA hasta 200 nA) y voltajes de aceleración desde 0.1 Kv hasta 30 Kv. La fuente de electrones es un emisor de ZrO/W que se calienta hasta 1600 °C. Las muestras se analizaron en estado sólido y fueron recubiertas con oro para su análisis.

#### *Propiedades mecánicas*

*Ensayo de tracción:* para este ensayo se utilizó una máquina universal Instron 5582, con el accesorio de tracción. Los ensayos de tracción se realizaron bajo la norma ISO 52713. Para los ensayos se emplearon un mínimo de cinco probetas, para cada muestra, utilizando una carga de 5 kN y una velocidad de 300 mm/min. Las condiciones de ensayo: 23 °C y una humedad del 50 %, se mantuvieron controladas. Las probetas utilizadas en el ensayo de tracción fueron preparadas de acuerdo a la norma con las siguientes medidas; longitud total de la probeta  $\geq 115$  mm, longitud de referencia (ensayo)  $25 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$ , radio menor  $14 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ , espesor  $\leq 1 \text{ mm}$ .

#### *Ensayos de dureza.*

Este ensayo se realizó con un durómetro Zwick bajo la norma UNE-EN ISO 868:199815, bajo condiciones controladas, a 23 °C y 50 % de humedad relativa. Se utilizaron dos escalas de durezas, “Shore A” y “Shore D”. La pesa utilizada fue de 1 kg para “Shore A” y 50 kg para “Shore D”. Las probetas se prepararon de acuerdo con la norma, con las siguientes medidas: 4 mm de espesor, 5 cm de largo y 5cm de ancho.



## 2.4. Procedimiento experimental

### *Síntesis de nanocompuestos telequéricos*

Para la síntesis de nanocompuestos telequéricos se efectuaron reacciones de degradación vía metátesis del hule natural de Guatemala (HN). Para ello, fueron pesados 0.50 ó 2.00 g de hule (esto de acuerdo con la cantidad de producto requerida) y fueron colocados en un matraz balón, en atmosfera inerte ( $N_2$ ). Se adicionó dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ ) como disolvente, hasta obtener una concentración del 10 % en peso. Posteriormente, a ese mismo matraz fue adicionado el ATC (DAC, *cis*-BDL o 9de) en distintas relaciones molares con respecto a los dobles enlaces del hule  $[C=C]/[ATC] = 50:1, 100:1, 200:1, 500:1$ .

Por otro lado, se preparó una disolución catalizador/arcilla. Primero se preparó una disolución del catalizador en dicloroetano a una concentración de  $2 \times 10^{-5}$  mol/ml. La cantidad de la disolución de catalizador a adicionarse se determina mediante la relación molar de dobles enlaces totales (dobles enlaces de hule más ATC) usada, con respecto a los dobles enlaces de catalizador (Ru), es decir,  $[C=C]/[Ru] = 500:1$ . Después, a la disolución del catalizador se le agregó la arcilla montmorillonita usando los distintos porcentajes de arcilla: 1, 3, 5 y 10 % en peso, con respecto al peso del hule natural. Esta solución de catalizador/arcilla se adicionó a la disolución de hule y ATC.

Las reacciones fueron realizadas a temperatura constante de 50 °C, con agitación magnética y atmosfera inerte ( $N_2$ ), con un tiempo de reacción de 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los compuestos nanototelequéricos fueron precipitados en una solución ácida (HCl) de metanol, con estabilizador (2,5-diterbutilhidroquinona). Posteriormente, los productos aislados fueron secados a vacío. El rendimiento se determinado por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por: FT-IR, RMN, GPC, DRX, FE SEM, TGA y DSC.

Los catalizadores usados en la síntesis de los nanocompuestos telequéricos fueron: los catalizadores de Grubbs de la primera y segunda generación, el catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación y el catalizador vinilideno a base de rutenio (II) (Tabla 2.2).

### *Síntesis de dioles insaturados vía self-metátesis utilizando alcoholes grasos y $\beta$ -citronelol*

La síntesis de dioles se realizó vía self-metátesis a partir de los alcoholes grasos 9-decen-1-ol (5 ml, 28 mmol) y 10-undecen-1-ol (5 ml, 25 mmol) y el monoterpeno  $\beta$ -citronelol (5 ml, 27.5 mmol). Para ello, el alcohol graso o el monoterpeno fueron colocados en un matraz de bola, en atmósfera inerte ( $N_2$ ). Posteriormente, se agregó la cantidad de catalizador establecida por la relación molar de dobles enlaces/catalizador  $[C=C]/[Ru] = 500$ , empleando una solución de catalizador Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación con una concentración de  $2 \times 10^{-5}$  mol/mL. Las reacciones se realizaron a 60 °C para los alcoholes grasos y a 80 °C para el  $\beta$ -citronelol, con agitación magnética, por 24 h. Una vez terminada la reacción, los productos se caracterizaron mediante FT-IR, RMN, GPC, HPLC y TGA.

### *Síntesis de compuestos telequéricos (macrodioles) obtenidos por degradación vía metátesis cruzada entre hules naturales o industriales y alcoholes grasos o $\beta$ -citronelol*

Para llevar a cabo la obtención de compuestos telequéricos, se pesaron 3.00 g (~44 mmol para HN y 55 mmol para PB) de hule natural (*Hevea brasiliensis*) o hule industrial (copolímero SBS o PB) y se colocaron en un matraz de bola. El hule fue secado en una línea de vacío y puesto en atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, se midió el volumen del ATC (9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol o  $\beta$ -citronelol) establecido de acuerdo con la relación molar  $[hule]/[ATC] = 1:1, 10:1, 20:1, 50:1$ , y se adicionó al matraz que contenía el hule. También, se adicionó clorobenceno anhidro (10 % en peso) como disolvente. Después, a la solución antes preparada, se le agregó el catalizador Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación (concentración  $2 \times 10^{-5}$  mol/mL) de acuerdo con la cantidad establecida por la relación molar dobles enlaces/catalizador  $[C=C]/[Ru] = 500:1, 1000:1, 5000:1, 10000:1, 15000:1$ , la reacción se llevó a cabo en agitación magnética, a temperatura constante de 60 °C para las degradaciones que contienen los alcoholes grasos (9de o 10un) y 80 °C para las degradaciones que contienen el  $\beta$ -citronelol; por 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se precipitó el producto en una solución ácida (HCl) de metanol y 2,5-di-ter-butilhidroquinona como estabilizador. Después, los productos obtenidos se secaron a 40 °C, a vacío. Los rendimientos de los macrodioles fueron obtenidos por gravimetría. Los productos se caracterizaron por: FT-IR, RMN, GPC, MALDI-TOF, TGA y DSC.

#### *Síntesis de poliuretanos saturados y poliuretanos insaturados*

La síntesis del poliuretano saturado (PS) se llevó a cabo empleado 2,4-diisocianato de tolueno y 1,4-butanodiol en una relación molar de 1:1.2, respectivamente. Se pesaron 5.00 g de diisocianato y se adicionaron a un matraz de bola, a este matraz se adicionó la cantidad de diol correspondiente. Después, se añadió el catalizador DBTL (dilaurato de dibutilestaño) a una relación molar de catalizador con respecto a los moles totales de grupos -OH de 0.005:1. Se utilizó como disolvente THF anhidro y se dejó el matraz en agitación y calentamiento a 60 °C, por 12 horas. Al terminar la reacción, el producto se precipitó en metanol.

Los poliuretanos insaturados fueron sintetizados a partir de 2,4-diisocianato de tolueno, *cis*-2-buteno-1,4-diol o los macrodioles obtenidos de recursos naturales. Para ello, se pesaron 5.00 g de diisocianato y se agregaron a un matraz bola, a este matraz se adicionó la cantidad de diol o macrodiol correspondiente, de acuerdo con la relación molar diisocianato a diol/macrodiol  $[NCO]/[OH]=1.2$ . Después, se adiciono el catalizador DBTL (relación molar de 0.005:1 de catalizador respecto a los a los grupos OH). Se utilizo THF anhidro como disolvente (10 % *m/m*) para después dejar el matraz en agitación y calentamiento a 60 °C, por 12 horas. Terminada la reacción, el producto se precipitó en metanol.

Los poliuretanos fueron caracterizados por: FT-IR, RMN, GPC, TGA, DSC, propiedades mecánicas esfuerzo-deformación y dureza.

*Estudios de biodegradación de poliuretanos saturados e insaturados con microorganismos: comunidades microbianas BP6 y BP8, y el hongo Cladosporium tenuissimum A311*

Estudios de biodegradación con comunidades microbianas.

Para este estudio se utilizaron dos comunidades microbianas llamadas: BP6 y BP8. Las comunidades se aislaron de espumas diferentes, deterioradas, recolectadas del basurero “*El Bordo Poniente*”, del Estado de México. Las comunidades BP6 y BP8 se cultivaron en un medio mineral con un barniz de poli(éter-poliuretano-acrílico) (MM-PL) como única fuente de carbono y energía. Las comunidades se diferencian una de la otra en el número de bacterias y tipo de microorganismos que contienen.

Para los estudios de biodegradación, se colocó una muestra de poliuretano saturado (PUS) en estado sólido (0.50 g), esterilizado previamente por luz UV; en un matraz, el cual contenía el medio mineral MM-PL. Posteriormente, se inoculó la comunidad microbiana correspondiente. Los cultivos se mantuvieron durante 5 meses, a 37 °C, y 220 rpm de agitación; tomando muestras a 1, 2 y 5 meses. Se realizaron cultivos de PUS empleando ambas comunidades microbianas: BP6 y BP8. El mismo procedimiento fue repetido para las muestras de poliuretanos insaturados, también con ambas comunidades microbianas. También, se puso un control para cada tiempo de cultivo: 1, 2 y 5 meses. El experimento control contiene el poliuretano, con el MM-PL, sin microorganismos, es decir, no fue inoculado. Una vez transcurrido el tiempo de cultivo, los poliuretanos fueron lavados con agua destilada, con el fin de quitar las bacterias del poliuretano y secados a vacío, a 30 °C. Las muestras de poliuretanos se caracterizaron mediante: FT-IR, GPC, TGA y DSC.

Estudios de biodegradación con el hongo *Cladosporium tenuissimum A311*.

Para los estudios de biodegradación se colocó la muestra de poliuretano en estado sólido (0.50 g), esterilizada por UV; en un matraz, el cual contiene el medio mineral MM-PL. Posteriormente, se cultivaron en presencia del hongo *C. tenuissimum*, durante 2 meses, a 30 °C, sin agitación, tomando muestras a 1 y 2 meses. También se puso un experimento control para cada tiempo de cultivo: 1 y 2 meses, a las

mismas condiciones. El experimento control contiene la muestra de poliuretano con el medio MM-PL, sin el hongo *C. tenuissimum*, es decir, esta muestra no fue inoculada. Una vez transcurrido el tiempo de cultivo, los poliuretanos fueron lavados con agua destilada y secados a vacío a 30 °C, para después, continuar con la caracterización mediante: FT-IR, GPC, TGA, DSC y SEM.

Para asegurar reproducibilidad, todas las muestras sometidas a biodegradación se corrieron por duplicado, para cada microorganismo y para cada tipo de poliuretano.

## CAPÍTULO III, IV, V y VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capítulo III. Síntesis y caracterización de nanocompuestos telequéricos

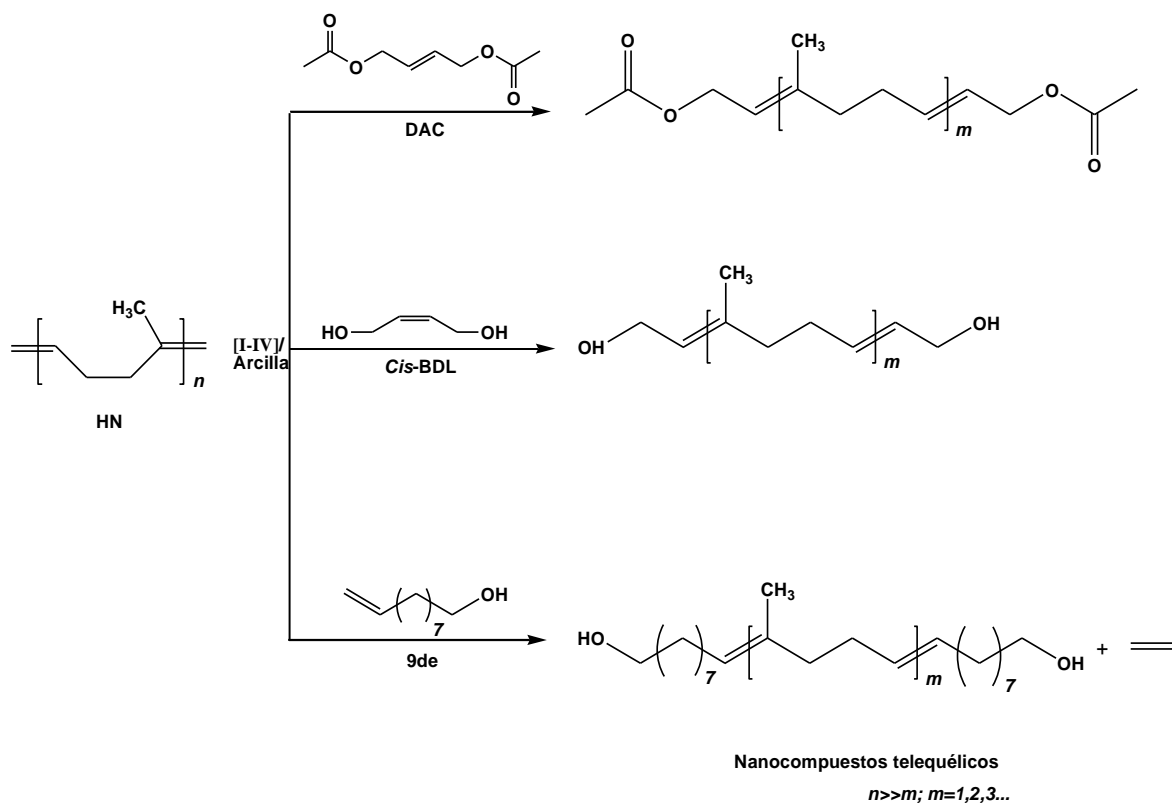
En este capítulo se reporta la síntesis de nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos). Cabe mencionar que en la actualidad no existen trabajos reportados sobre la síntesis de tales nanocompuestos, esto es algo nuevo en el área de los compuestos telequéricos y de las reacciones de metátesis. Como se mencionó en la introducción, los compuestos telequéricos son productos perfectamente bien definidos por su estructura, peso molecular y tienen una funcionalidad cercana a dos ( $F_n = 2$ ), es decir, en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional. Los compuestos hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria ya que pueden ser empleados como adhesivos, aislantes, explosivos, precursores para polímeros reticulados, copolímeros en bloque, como agentes entrecruzantes, además, que son un componente clave en la síntesis de poliuretanos.

En el Esquema 3.1 se muestran las reacciones de degradación vía metátesis realizadas para la obtención de nanocompuestos telequéricos. Se realizó la degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural (HN) y el Agente de Transferencia de Cadena (ATC), empleando 3 tipos de ATC: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAC), *cis*-1,4-buteno-2-diol (*cis*-BDL) y 9-decen-1-ol (9de). La función principal del ATC es controlar el peso molecular del compuesto telequérico, y de alguna manera se controla la estructura, ya que el ATC aporta los grupos funcionales terminales. Todas las reacciones fueron realizadas en presencia de un catalizador a base de rutenio, se usaron 4 catalizadores diferentes (I-IV), los cuales son descritos en el Esquema 3.2. Además, en este trabajo se incorporó la arcilla orgánica montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-O) y sin modificar (MMT), como material reforzante, durante las reacciones de degradación vía

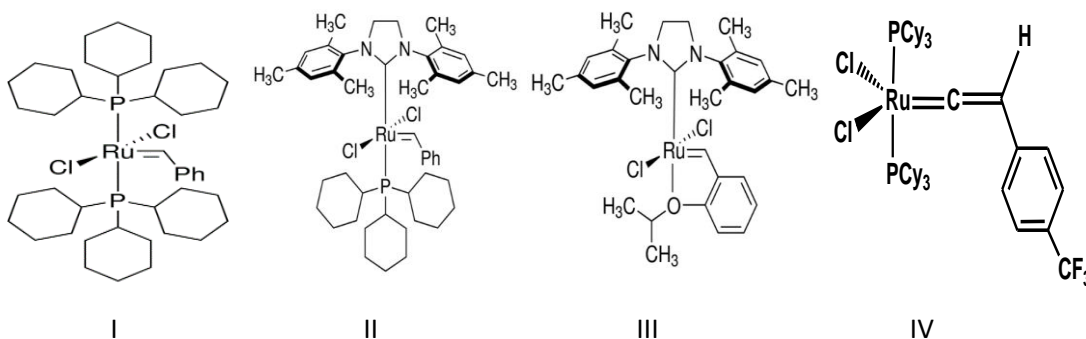
metátesis, obteniéndose así los nanocompuestos telequéricos o compuestos “nanotelequéricos”.

Las reacciones se realizaron en un matraz, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) a 50 °C, con un tiempo de reacción de 24 h, utilizando clorobenceno anhidro como disolvente en una concentración al 10 % en masa, y una relación de dobles enlaces totales (moles del HN + ATC) con respecto al catalizador a base de rutenio de 500:1 ([C=C]/[Ru] = 500 ), las reacciones se realizaron con un porcentaje de arcilla que va de 1 % hasta 10 % en masa con respecto al hule (%*m/m*), utilizando los dos tipos de arcillas, la montmorillonita sin modificar (MMT) y la montmorillonita modifica con octadecilamina (MMT-O).

Una vez terminadas las reacciones, los productos se precipitaron en una solución ácida de metanol, se lavaron 3 veces y se secaron a vacío, a 30 °C. Los nanocompuestos telequéricos fueron caracterizados con el fin de conocer su estructura química, así como la interacción entre el hule natural y la arcilla, para lo cual se recurrió a: Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para determinar los pesos moleculares (*Mn*) e índice de polidispersidad (PDI), utilizando estándares de poliestireno monodisperso. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) para analizar la estructura química del HN, la arcilla y de los nanocompuestos telequéricos formados. Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para confirmar la reacción vía metátesis entre el HN y el ATC, así como los grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi de los nanocompuestos telequéricos. Mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) se determinó el grado de exfoliación, la interacción interfacial y la morfología de los nanocompuestos telequéricos. Finalmente, se estudiaron las propiedades térmicas mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).



**Esquema 3.1.** Síntesis de nanocompuestos telequélidos por degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural y diferentes agentes de transferencia de cadena (DAC, *cis*-BDL y 9de), en presencia de la arcilla montmorillonita y los catalizadores a base de Rutenio I-IV.



**Esquema 3.2.** Catalizadores alquilideno y vinilideno de rutenio usados para la síntesis de nanocompuestos telequélidos: Grubbs 1<sup>era</sup> generación (I), Grubbs 2<sup>da</sup> generación (II), Grubbs-Hoveyda 2<sup>da</sup>. generación (III) y dicloro *para*-trifluorofenil vinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (IV).



En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de las síntesis de los nanocompuestos telequéricos, utilizando hule natural (peso molecular promedio en número del HN de 1,700,000 g/mol), 3 ATC diferentes, porcentajes de arcillas del 1 % hasta el 10 %, 4 catalizadores diferentes (relación molar ( $[C=C]/[Ru] = 500:1$ ) y diferentes relaciones molares de los dobles enlaces del hule natural con respecto a los dobles enlaces del ATC  $[C=C]/[ATC]$ , esto con el objetivo de obtener compuestos nanotelequéricos con diferentes pesos moleculares, evaluar la actividad de los diferentes catalizadores y estudiar la interacción entre el hule natural y la arcilla. De las reacciones reportadas en la Tabla 3.1 se obtuvieron compuestos nanotelequéricos, con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi, con rendimientos superiores al 90 %.

Para la síntesis de nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi se utilizó la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAC) como Agente de Transferencia de Cadena (ATC) (*reacciones 1 a 16*, Tabla 3.1). Las reacciones 1 y 2 de la Tabla 3.1, se realizaron con el catalizador de Grubbs de 1<sup>era</sup> generación y de acuerdo con los resultados no se tiene un control en el peso molecular de los productos telequéricos, debido a que se esperaban pesos moleculares cercanos a 3,572 g/mol, y se obtuvieron productos con pesos moleculares cercanos a 100,000 g/mol. Esto se debe a que este catalizador no es tan activo, además, el proceso de disociación de la fosfina ocurre muy rápido y éste pierde su actividad, lo que impide que se lleve a cabo la degradación del HN vía metátesis, en forma controlada [63,141]. Para las *reacciones 3 a 6* (Tabla 3.1) se utilizó el catalizador de Grubbs de 2<sup>da</sup> generación, para estas reacciones, se observa un control en el peso molecular a diferentes relaciones molares de hule con respecto al ATC (50:1 y 100:1), obteniéndose productos con pesos moleculares cercanos al peso teórico. En estas reacciones se utilizaron 1 y 3 % de arcilla MMT-O. Asimismo, en todas estas reacciones se observó un control de la polidispersidad, manteniéndose un valor cercano a 2.2. Para las *reacciones 7 a 14* (Tabla 3.1), se utilizó el catalizador de Hoveyda-Grubbs de 2<sup>da</sup> generación, y también se observa un control sobre el peso molecular, a diferentes relaciones molares de hule con respecto a la olefina DAC (50:1, 100:1 y 500:1),

obteniendo nanocompuestos telequéricos con pesos moleculares que van desde 4,891 g/mol hasta 21,085 g/mol, pesos moleculares cercanos al peso teórico, y polidispersidades por debajo de 2.0. En tales reacciones se utilizaron las arcillas MMT y MMT-O a diferentes porcentajes: 3, 5 y 10 %.

En las *reacciones 15 y 16* (Tabla 3.1) se utilizó el catalizador de vinilideno de rutenio (IV), tal catalizador sintetizado en nuestro grupo de trabajo [31,91,142] mostró ser ligeramente más activo que el catalizador de Grubbs de 1<sup>era</sup> generación, debido a que permitió obtener nanocompuestos telequéricos con pesos moleculares menores a los que se obtuvieron con su homólogo de Grubbs de 1<sup>era</sup> generación. Con el catalizador vinilideno de rutenio se obtuvieron nanocompuestos telequéricos con pesos moleculares del orden de  $1 \times 10^4$ . Los resultados de las *reacciones 1-16* (Tabla 3.1) mostraron que una olefina como DAC con grupos funcionales terminales protegidos, el tipo de arcilla y los porcentajes utilizados; no interfieren en el control del peso molecular de los nanocompuestos telequéricos; éste depende básicamente de la actividad del catalizador (I-IV).

Por otra parte, para la síntesis de nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi se utilizaron las olefinas *cis*-1,4-buteno-2-diol (*cis*-BDL) y 9-decen-1-ol (9de) como ATC (*reacciones 17 a 24*, Tabla 3.1). En todas las reacciones se utilizó la arcilla MMT-O al 5 %, y el catalizador Hoveyda-Grubbs de 2<sup>da</sup> generación. Los resultados mostraron que es posible obtener nanocompuestos telequéricos con pesos moleculares que van desde 24,240 g/mol a 76,210 g/mol. No obstante, en todos los casos, el peso molecular obtenido por GPC es muy superior al peso molecular teórico. Esto sugiere que a pesar de que las olefinas *cis*-BDL y 9de participan en las reacciones de metátesis, no permiten un control del peso molecular al variar la relación HN:ATC ( $[C=C]/[ATC]$ ) debido a la fuerte interferencia del grupo hidroxilo con el catalizador. Cabe resaltar que con 9de se lograron obtener pesos moleculares más bajos que con *cis*-DBL, debido a que 9de interfiere menos con el catalizador. En la olefina 9de existe un mayor número de grupos espaciadores metilenos (-CH<sub>2</sub>-), entre el doble enlace (-C=C-) y el grupo hidroxilo (-OH) [143].

**Tabla 3.1.** Síntesis de nanocompuestos telequéricos utilizando diferentes agentes de transferencia de cadena (ATC), catalizadores de rutenio y porcentajes de arcilla.

No.	ATC <sup>a</sup>	Tipo de arcilla <sup>b</sup>	Arcilla (%)	Cat.	[C=C]/[ATC] <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> teórico (g/mol)	GPC <sup>d</sup>		Rend. <sup>e</sup> (%)
							M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI	
<b>Hule natural (HN)</b>							1,700,000	1.5	
	DAC								
1		MMT	3	I	50:1	3,572	101,637	1.9	99
2		MMT-O	3	I	50:1	3,572	104,322	1.9	98
3		MMT-O	1	II	50:1	3,572	4,350	2.2	96
4		MMT-O	3	II	50:1	3,572	4,120	2.1	95
5		MMT-O	1	II	100:1	6,972	7,780	2.3	97
6		MMT-O	3	II	100:1	6,972	7,300	2.2	97
7		MMT-O	5	III	50:1	3,572	4,891	1.9	90
8		MMT	3	III	100:1	6,972	7,388	1.4	96
9		MMT-O	3	III	100:1	6,972	10,901	1.5	99
10		MMT	5	III	100:1	6,972	8,329	1.6	95
11		MMT-O	5	III	100:1	6,972	7,978	1.6	99
12		MMT	10	III	100:1	6,972	8,401	1.7	97
13		MMT-O	10	III	100:1	6,972	6,346	1.5	98
14		MMT-O	5	III	500:1	34,172	21,085	2.0	95
15		MMT-O	1	IV	50:1	3,572	30,244	2.5	98
16		MMT-O	3	IV	50:1	3,572	30,705	2.5	98
	<i>cis</i> -BDL								
17		MMT-O	5	III	1:1	156	24,240	3.5	95
18		MMT-O	5	III	5:1	428	42,141	2.1	97
19		MMT-O	5	III	10:1	768	45,734	3.2	97
20		MMT-O	5	III	100:1	6,888	54,380	2.2	98
21		MMT-O	5	III	500:1	34,088	76,210	2.0	98
	9de								
22		MMT-O	5	III	1:1	352	32,923	3.0	93
23		MMT-O	5	III	2:1	352	36,214	2.0	93
24		MMT-O	5	III	5:1	964	37,141	3.1	94

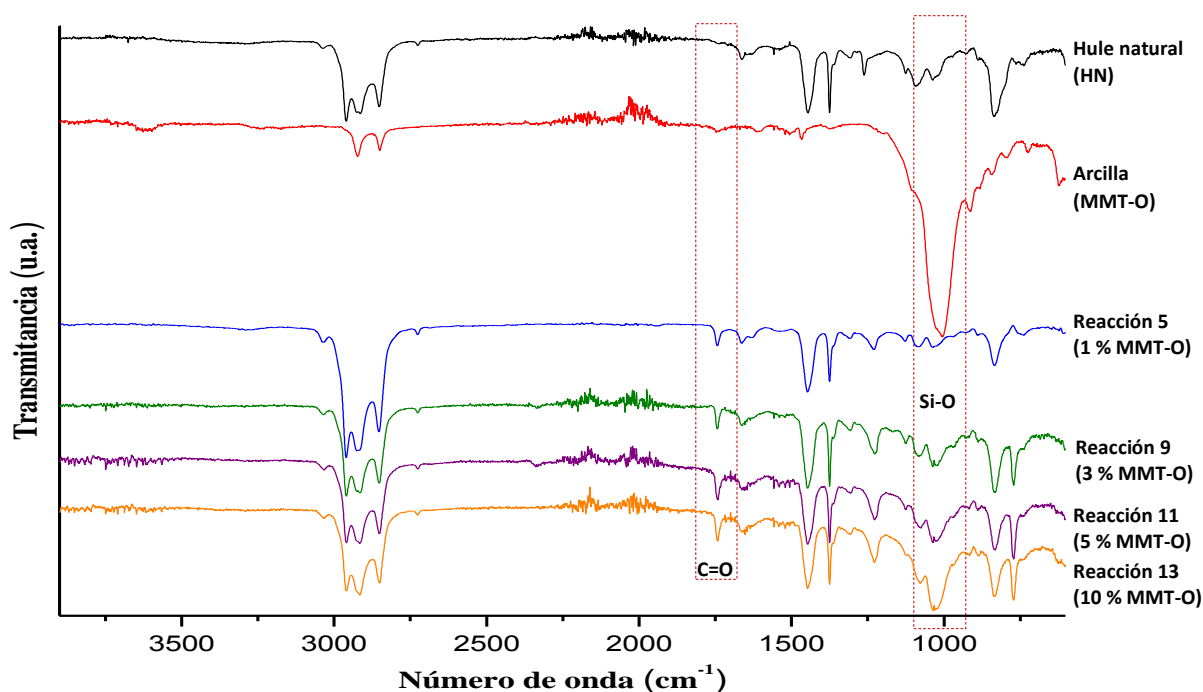
<sup>a</sup>ATC: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (DAC), *cis*-1,4-buteno-2-diol (*cis*-BDL), 9-decen-1-ol (9de). <sup>b</sup>Arcilla montmorillonita sin modificar (MMT) y arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina (MMT-O). <sup>c</sup>Relaciones molares de los dobles enlaces del hule natural con respecto a los dobles enlaces del ATC [C=C]/[ATC]. <sup>d</sup>Pesos moleculares (M<sub>n</sub>) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por GPC usando THF grado HPLC como disolvente y calibrado previamente con estándares de poliestireno monodisperso. <sup>e</sup>Rendimiento de oligómeros aislados, calculados por gravimetría.

### 3.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los nanocompuestos telequéricos

Una forma para identificar de manera cualitativa la presencia de los grupos funcionales terminales de los nanocompuestos, y de la arcilla incorporada, es la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR). Tal técnica permite un primer indicio para comprobar la síntesis de los nanocompuestos telequéricos.

En la Figura 3.1 se muestran los espectros de FT-IR para el hule natural (HN), la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) y los nanocompuestos telequéricos formados de la degradación vía metátesis entre el HN y DAC con diferentes porcentajes de arcilla: 1, 3, 5 y 10 %. En dicha Figura se observan las señales características del HN. Las bandas de estiramiento de los grupos metilenos  $-\text{CH}_2-$  en  $2960\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$  y del grupo metilo  $-\text{CH}_3$  en  $2916\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ , las bandas a  $1667\text{-}1662\text{ cm}^{-1}$  caracterizan la frecuencia de vibración de estiramiento del doble enlace carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ). En la misma Figura se muestra el espectro de la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O). Las señales características se observan en  $3250$  y  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a la vibración de tensión asimétrica del enlace N-H de la amina, en  $2920\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones pertenecientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$  de la amina, y la señal más intensa a  $1038\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O grupos característicos de las arcillas, Al-O ( $520\text{-}515\text{ cm}^{-1}$ ) y Mg-O ( $465\text{-}455\text{ cm}^{-1}$ ). En la misma Figura se muestran los espectros de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y el ATC *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (*reacciones 5, 9, 11 y 13*; Tabla 3.1) con los distintos porcentajes de arcilla, donde se observa claramente la señal característica del grupo funcional carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) en  $1740\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al grupo acetoxi del ATC, lo cual confirma la presencia de los grupos terminales en los nanocompuestos formados. También, se observa la incorporación de la arcilla por la presencia de la señal del grupo Si-O en  $1040\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal es más evidente conforme aumenta el porcentaje de arcilla, lo cual,

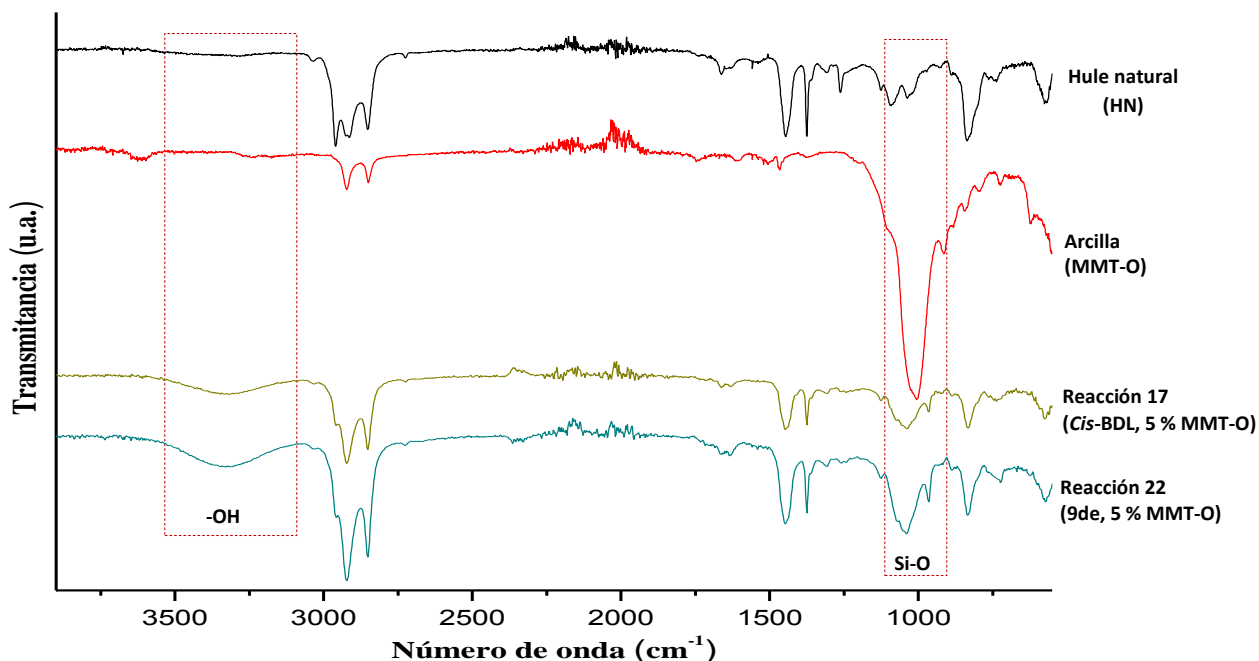
es una comprobación de la presencia de la arcilla MMT-O y de la interacción de la arcilla en los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi.



**Figura 3.1.** Espectros de FT-IR para el HN, la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y DAC con diferentes porcentajes de arcilla (1, 3, 5 y 10 %).

Por otra parte, en la Figura 3.2 se muestran los espectros de FT-IR de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y los ATC: *cis*-1,4-buteno-2-diol (*cis*-BDL) y 9-decen-1-ol (9de) (*reacciones 17 y 22*, Tabla 3.1) utilizando 5 % de arcilla. También, en la Figura se incluyen los espectros del HN y de la arcilla MMT-O. En tales espectros se observan las señales descritas anteriormente para el HN y la arcilla MMT-O. Para los nanocompuestos telequéricos (*reacciones 17 y 22*), se observa la señal característica del grupo funcional hidroxilo (-OH) en 3,300 cm<sup>-1</sup> la cual confirma la presencia del grupo terminal en los nanocompuestos formados. También se observa la incorporación de la arcilla con la señal del grupo Si-O en 1040-1000 cm<sup>-1</sup>, lo cual, es una

comprobación de la presencia de la arcilla MMT-O y de la interacción de la arcilla en estos nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi.



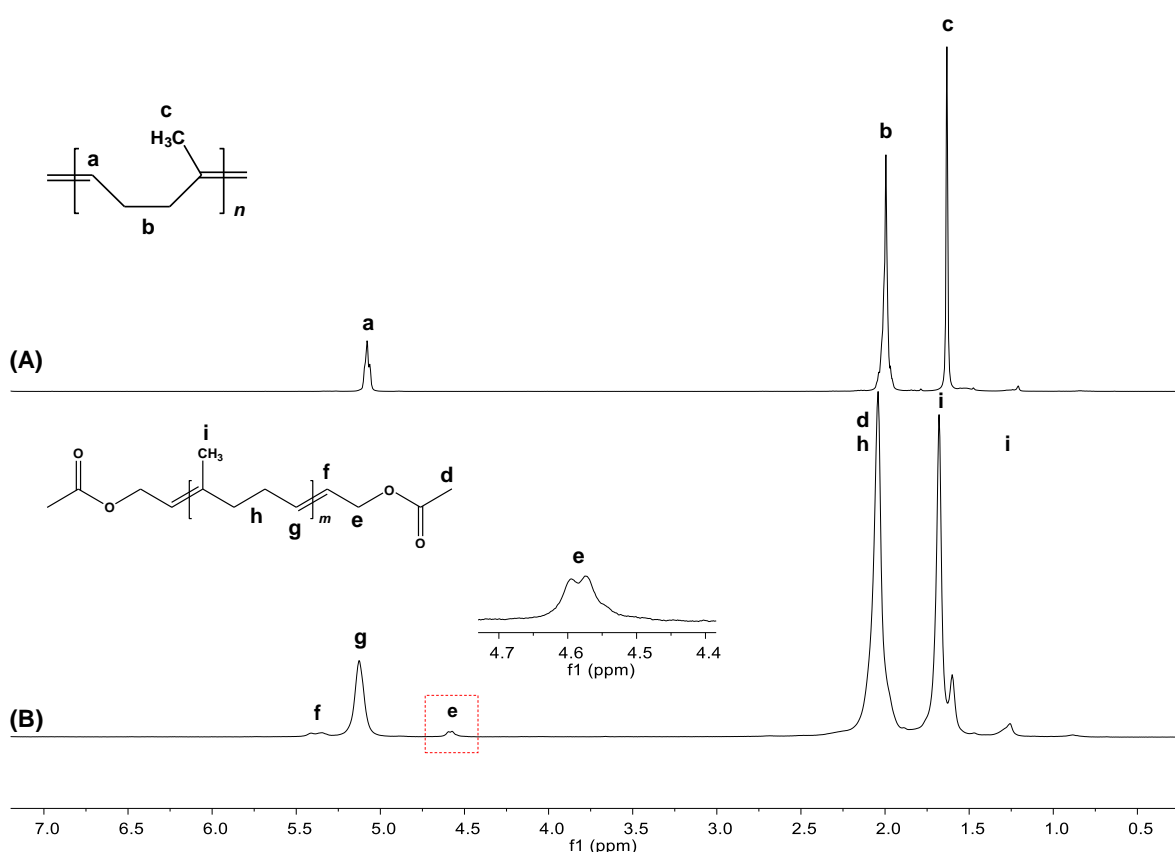
**Figura 3.2.** Espectros de FT-IR para el HN, la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y el ATC (*cis*-BDL o 9de) con 5 % de arcilla.

### 3.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los nanocompuestos telequéricos

Para confirmar la formación de los nanocompuestos telequéricos, las muestras obtenidas de las diversas reacciones de degradación por metátesis cruzada fueron analizadas mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La Figura 3.3 presenta los espectros de RMN comparativos del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC (B) (*reacción 11*, Tabla 3.1). En el espectro de la Figura 3.3 A, la señal a 5.05 ppm corresponde a los protones olefínicos (-C=CH) del HN, la señal a 2.0

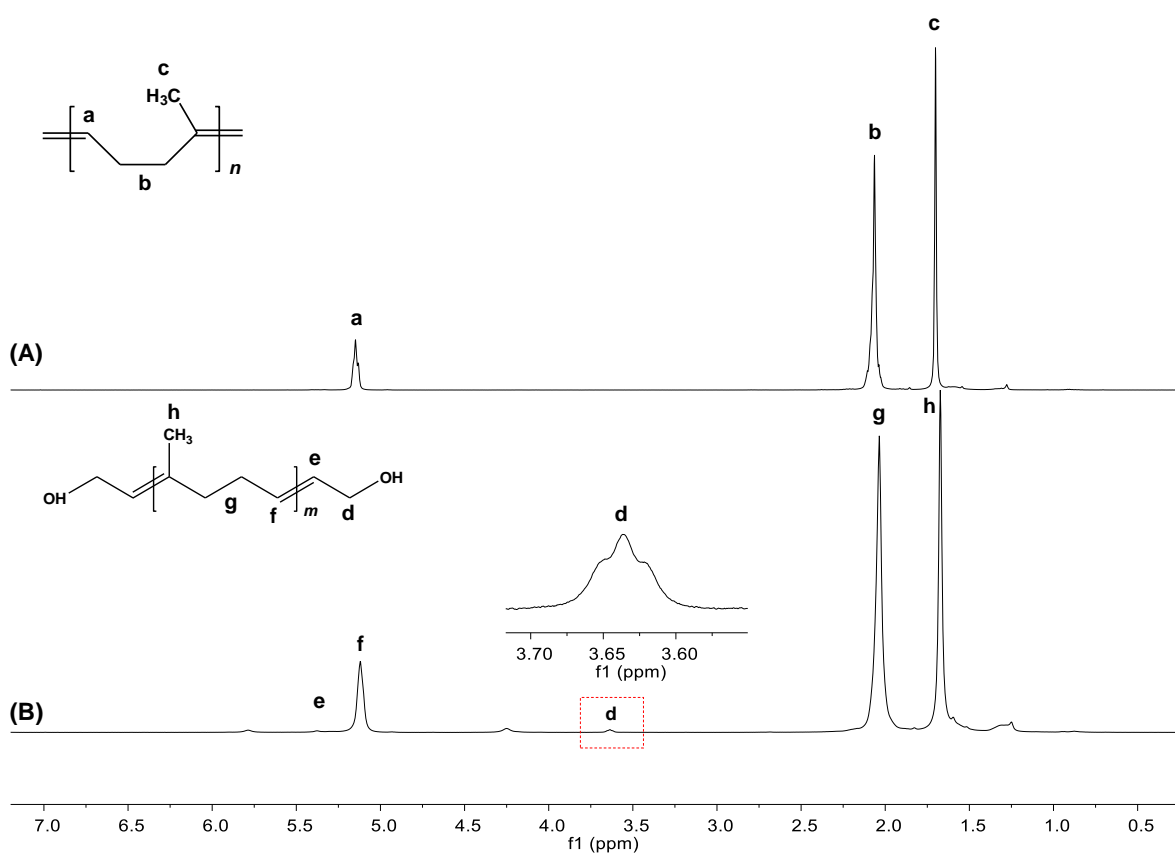
ppm corresponde a los protones de los grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-) y la señal a 1.5 ppm corresponde a los protones del grupo sustituyente metilo (-CH<sub>3</sub>). En el espectro (B), las señales que aparecen en el intervalo de 5.5-5.1 ppm se atribuyeron a la formación de dobles enlaces entre el HN y DAC, y la señal a 4.57 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos del oxígeno (-CH<sub>2</sub>-O-) en el nanocompuesto telequérico, esta señal es característica de los grupos terminales acetoxi, por lo que se confirma la participación en las reacciones de metátesis de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.



**Figura 3.3.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC (B) (reacción 11, Tabla 3.1).

En la Figura 3.4 se presenta los espectros de RMN comparativos del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con *cis*-1,4-buteno-2-diol como

ATC (B) (*reacción 17*, Tabla 3.1). En el espectro de la Figura 3.4 (A) se observan las señales características del hule natural (HN) descritas anteriormente. En el espectro (B), las señales que aparecen en el intervalo de 5.4-5.1 ppm se atribuyeron a la formación de dobles enlaces entre el HN y *cis*-BDL, y la señal a 3.63 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el nanocompuesto telequérico, esta señal es característica de los grupos terminales hidroxilo, por lo que se comprueba la formación de los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxilo.

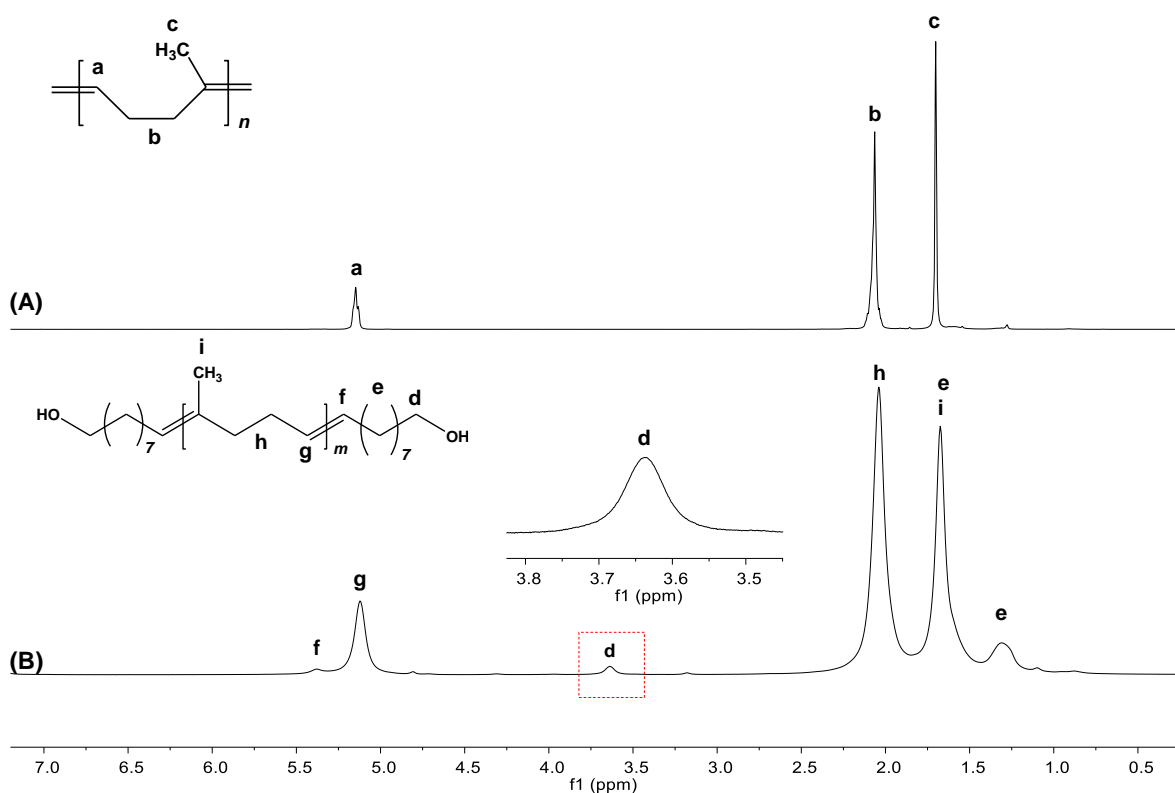


**Figura 3.4.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina *cis*-1,4-buteno-2-diol como ATC (B) (*reacción 17*, Tabla 3.1).

En la Figura 3.5 se presenta los espectros de RMN comparativos del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 9-decen-1-ol como ATC (B) (*reacción 22*, Tabla 3.1). En el espectro de la Figura 3.5 (A) se observan las señales características del hule natural (HN) descritas anteriormente. En el espectro



(B), las señales que aparecen en el intervalo de 5.4-5.1 ppm se atribuyeron a la formación de dobles enlaces entre el HN y 9de, y la señal a 3.63 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el nanocompuesto telequérico, señales características de los grupos terminales hidroxilo. Comprobando así, la síntesis de nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxilo usando 9de como ATC.



**Figura 3.5.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del hule natural virgen (A) y el nanocompuesto telequérico formado de la degradación vía metátesis entre el HN y la olefina 9-decen-1-ol como ATC (B) (*reacción 22*, Tabla 3.1).

### 3.3 Análisis por Difracción de Rayos X para los nanocompuestos telequéricos

Los nanocompuestos telequéricos fueron caracterizados con el fin de conocer la estructura química, así como la interacción entre la arcilla (MMT o MMT-O) y el hule natural (HN). Como se mencionó anteriormente, el primer indicio que se tuvo sobre la interacción de la arcilla con el hule se detectó por FT-IR, debido a la señal del Si-O perteneciente a la arcilla. Así, una de las formas más utilizadas para caracterizar este tipo de nanocompuestos es por Difracción de Rayos X (DRX) debido a que tal técnica ayuda a determinar el grado de intercalación del polímero dentro de las láminas de la arcilla, lo cual se determina al medir la distancia interplanar entre las láminas de la arcilla. Cuando las señales de difracción dejan de aparecer en el difractograma se atribuye a que el compuesto está completamente exfoliado. Cuando las señales de difracción se siguen observando se miden las distancias interplanares por medio de la ley de Bragg, si se muestra un aumento en las distancias entre las láminas se dice que el compuesto se ha intercalado dentro de la arcilla. A continuación, se presentan los resultados de caracterización estructural por DRX representativos de cada tipo de reacción.

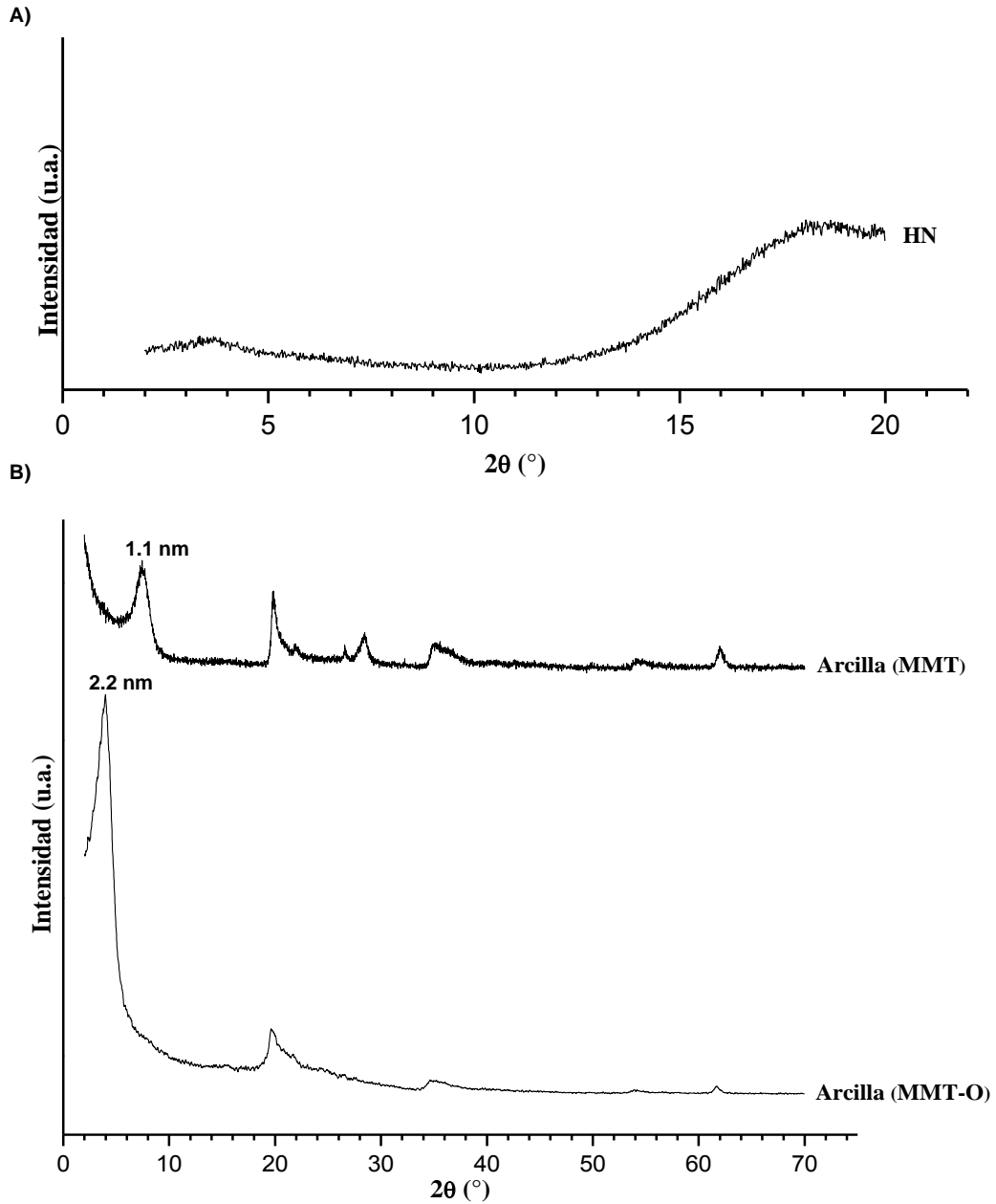
El primer difractograma en la Figura 3.6 (A) corresponde al hule natural (HN) y se observa que éste es totalmente amorfo. También en la Figura se observan los difractogramas de la arcilla sin modificar (MMT) y la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) (B). En ambos difractogramas se observa que tanto la arcilla modificada y como la arcilla sin modificar son cristalinas y presentan picos de difracción en  $2\theta = 7.39^\circ$  con un espacio interlaminar de 1.1 nm para la MMT, y en  $2\theta = 3.97^\circ$  con un espacio interlaminar de 2.2 nm para la MMT-O.

En la Figura 3.7 se observan los difractogramas para los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y DAC con diferentes porcentajes de arcilla MMT y MMT-O (3, 5 y 10 %) (*reacciones 8-13*, Tabla 3.1). En tales difractogramas se observa que con porcentajes de arcilla de

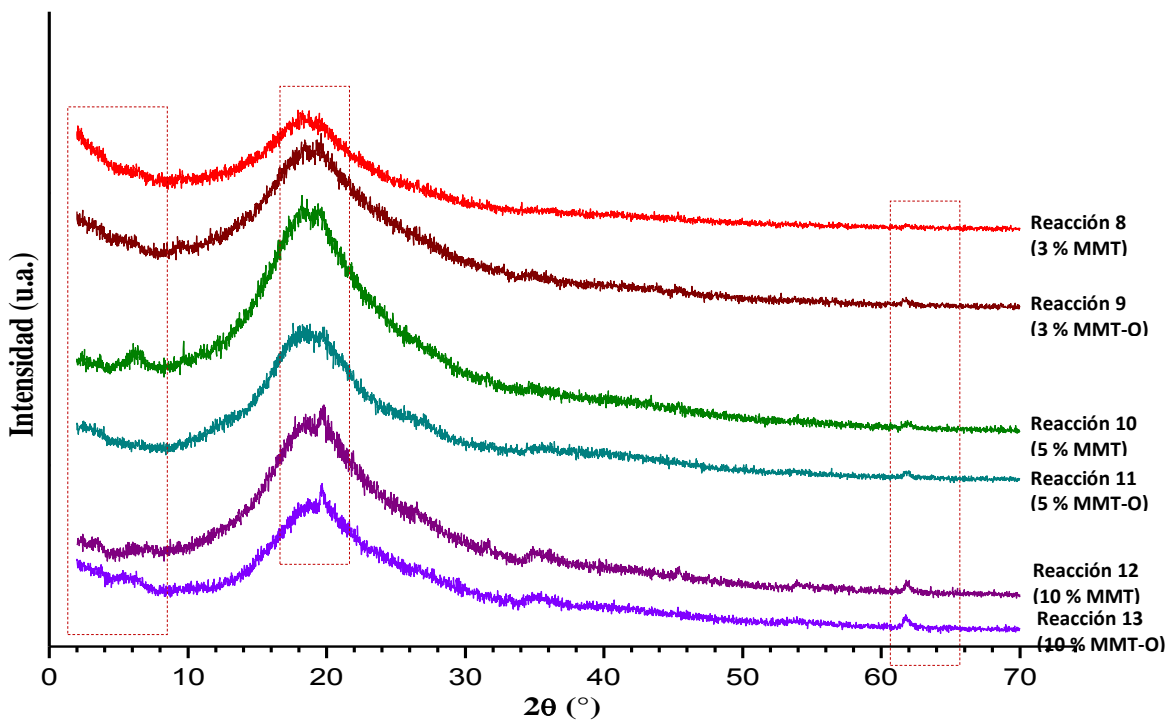
hasta 3 % se obtiene nanocompuestos exfoliados tanto con la arcilla MMT como con la arcilla MMT-O. Esto se observó en todas las reacciones con 1 y 3 % de arcilla, es decir, ausencia del pico cristalino de la arcilla en  $2\theta = 7.39^\circ$  para la MMT; y  $2\theta = 3.97^\circ$  para la MMT-O. Cuando se utilizó un porcentaje de arcilla mayor, del 5 al 10 %, se obtuvieron nanocompuestos exfoliados e intercalados. Con la arcilla MMT se obtuvieron nanocompuestos intercalados debido a que hubo un aumento en el espacio interlamina de la arcilla. Con la arcilla modificada MMT-O se obtuvieron nanocompuestos exfoliados e intercalados. En ambas arcillas se identificaron los nanocompuestos telequímicos, ya que presentan picos de difracción en  $2\theta = 20^\circ$  y  $2\theta = 62^\circ$ .

Por otra parte, En la Figura 3.8 se observan los difractogramas para los nanocompuestos telequímicos formados de las degradaciones vía metátesis entre el hule natural y los ATC *cis*-BDL y 9de con un porcentaje de arcilla MMT-O del 5 % (*reacciones 17, 18, 22 y 23*, Tabla 3.1). Los difractogramas mostrados en tal Figura demostraron que con un 5 % de arcilla se puede identificar la presencia de la MMT-O mediante la difracción de algunos picos característicos. Asimismo, este análisis mostró que se obtuvieron nanocompuestos telequímicos exfoliados e intercalados.

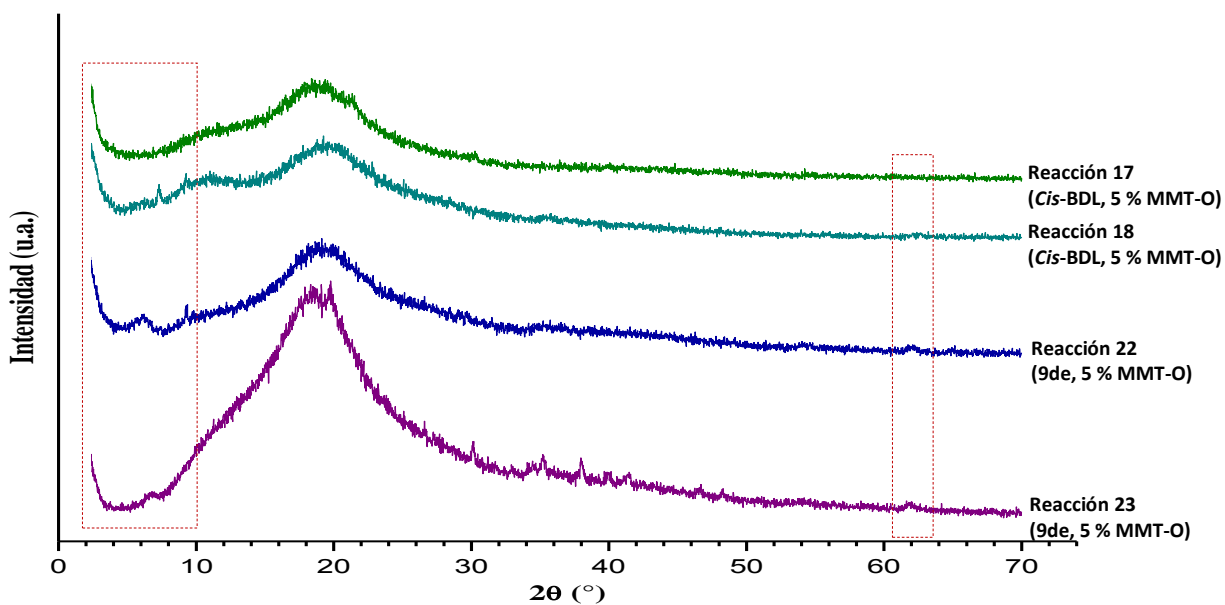
En términos generales, la arcilla MMT-O es más adecuada para la exfoliación e intercalación de polímeros debido a que existe un mayor espaciado interlamina que facilita la difusión del polímero dentro de la arcilla. Con esta arcilla, en la mayoría de las reacciones se puede ver un mayor grado de exfoliación, e incluso una exfoliación total, debido a que no se aprecia señal alguna de la arcilla mediante DRX. Por lo tanto, usando la arcilla modificada con octadecilamina (MMT-O) se obtuvieron nanocompuestos telequímicos exfoliados e intercalados, habiendo una buena interacción entre la arcilla, el hule natural y el ATC usado (DAC, *cis*-BDL o 9de).



**Figura 3.6.** Espectro de DRX del hule natural (A) y las arcilla montmorillonita (MMT) y montmorillonita orgánica modificada con octadecilamina (MMT-O) (B).



**Figura 3.7.** Espectros de DRX de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno con diferentes porcentajes de arcilla.



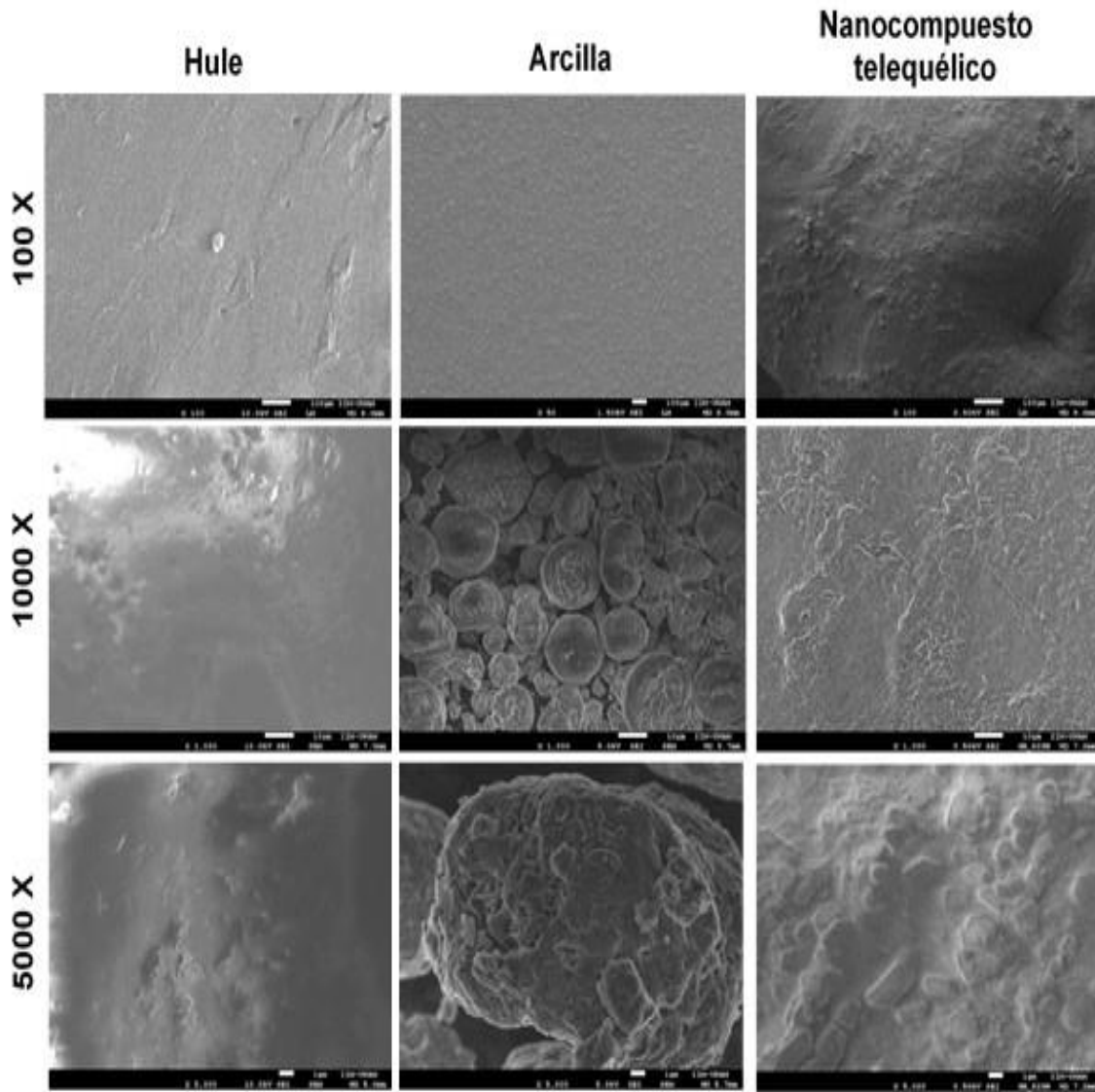
**Figura 3.8.** Espectros de DRX de los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina *cis*-BDL o 9de con diferentes porcentajes de arcilla.

### **3.4 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo para los nanocompuestos telequéricos**

Una de las formas de corroborar la nanoestructura de los productos y la presencia de la arcilla en los nanocompuestos telequéricos es la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM), la cual muestra la morfología de los nanocompuestos. La mayoría de los productos o nanocompuestos telequéricos obtenidos mostraron una apariencia física que va de lo viscoso a lo sólido. La técnica se realizó mediante el análisis Gentle Beam (GB) en el microscopio FE-SEM (JSM-7600F JEOL) empleando un modo de deceleración del haz de electrones, el cual disminuye la carga de muestras no conductoras y mejora la topografía de la superficie. Esta es una técnica especial para este tipo de muestras.

En la Figura 3.9 se observan las imágenes del hule natural, de la arcilla MMT-O y de un nanocompuesto telequérico representativo (*reacción 9*, Tabla 3.1) a diferentes aumentos 100 X, 1000 X y 5000 X. El hule natural (HN) muestra una superficie lisa y con algunos poros en ciertas áreas, a diferencia del nanocompuesto telequérico, en donde se ve la presencia de la arcilla en su superficie, esto se debe a una fuerte interacción entre la arcilla y la matriz, así como a una mejor interacción interfacial y dispersión de la arcilla en el hule natural.

Además de los resultados obtenidos por FT-IR y DRX, la técnica de FE-SEM permitió corroborar la nanoestructura de los compuestos telequéricos, observándose una distribución uniforme de la arcilla en la matriz polimérica.



**Figura 3.9.** Microscopías mediante FE-SEM a diferentes aumentos del hule natural, la arcilla orgánica modificada con octadecilamina y los nanocompuestos telequéricos formados de las degradaciones vía metátesis entre el HN y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno utilizando 3 % de MMT-O.

### 3.5 Estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos telequéricos

Con el fin de comprobar si los nanocompuestos obtenidos tienen cambios significativos en las propiedades térmicas se realizaron estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), y estudios de Análisis Termogravimétricos (TGA) para observar la temperatura inicial de descomposición (cuando se ha perdido 5 % del peso), en la Tabla 3.2 se muestran estos resultados.

Para algunos nanocompuestos telequéricos no se detecta una  $T_g$  y para los demás nanocompuestos con pesos moleculares altos, la  $T_g$  se detectó entre  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual corresponde con la temperatura de transición vítrea característica del hule natural. En todas las reacciones, se observó que la temperatura de descomposición ( $T_d$ ) varía significativamente dependiendo de la reacción y del peso molecular del nanocompuesto, uno de los problemas principales al hacer este tipo de comparaciones es el hecho de no tener pesos moleculares iguales. Un cambio pequeño en el peso molecular puede variar ligeramente las temperaturas de descomposición, por lo que es difícil designar que tanto es el cambio debido a la presencia de la arcilla y que tanto es debido al peso molecular. Algunas  $T_d$  empiezan cerca de los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y otras llegan hasta aproximadamente  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esta temperatura se tomó a un 5 % de pérdida de masa de la muestra. La descomposición máxima para todos los nanocompuestos se alcanza arriba de los  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a partir de esta temperatura solo se percibe una ligera disminución debido a compuestos inorgánicos presentes en el hule.

Para los nanocompuestos telequéricos de las reacciones: 1, 2, 8, 9, 10,11,12 y 13 presentadas en la Tabla 3.2 utilizando DAC como ATC, se encontró que la  $T_d$  varía de  $315$  a  $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando los dos tipos de arcilla MMT y MMT-O. En este caso se observó que las  $T_d$  son mayores utilizando la arcilla MMT-O a diferentes pesos moleculares. Para los nanocompuestos telequéricos de las reacciones: 17, 18, 22,



y 23 presentadas en la Tabla 3.2, utilizando *cis*-BDL y 9de como ATC, se encontró que la *T<sub>d</sub>* varía de 343 a 375 °C, utilizando la arcilla MMT-O (5%). Comparando tales valores de *T<sub>d</sub>* con las de los compuestos telequéricos sin arcilla, se observó que las temperaturas son mayores utilizando la arcilla MMT-O, a diferentes pesos moleculares. El incremento de las *T<sub>d</sub>* en algunos nanocompuestos telequéricos posiblemente ocurre porque existe una restricción de movimiento en las cadenas del polímero dentro de las láminas de la arcilla y, por lo tanto, las nanoláminas exfoliadas forman una mayor interacción con las cadenas del polímero provocando que la temperatura de descomposición se incremente.

<b>Tabla 3.2.</b> Estudio de las propiedades térmicas de los nanocompuestos telequéricos, obtenidas por DSC y TGA.				
<b>No. de reacción<sup>a</sup></b>	<b>Peso Molecular<sup>b</sup> <i>M<sub>n</sub></i> (g/mol)</b>	<b>% de Arcilla</b>	<b>DSC <i>T<sub>g</sub></i> (°C)</b>	<b>TGA Temperatura de inicio de descomposición (°C)</b>
<i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno (DAC)				
1	101,637	3 % MMT	-61.6	352
2	104,322	3 % MMT-O	-61.7	355
8	7,388	3 % MMT	--	315
9	10,901	3 % MMT-O	-62.7	335
10	8,329	5 % MMT	--	314
11	7,978	5 % MMT-O	--	335
12	8,401	10 % MMT	-63.1	329
13	6,346	10 % MMT-O	--	336
<i>cis</i> -2-buten-1,4-diol ( <i>cis</i> -BDL)				
--	46,703	Sin arcilla	-61.3	343
17	24,240	5 % MMT-O	-59.2	351
18	42,141	5 % MMT-O	-61.1	375
9-decen-1-ol (9de)				
--	32,372	Sin arcilla	-61.6	354
23	20,567	5 % MMT-O	-61.0	361
24	37,141	5 % MMT-O	-61.2	365

<sup>a</sup>Reacciones reportadas en la Tabla 1.1 de las degradaciones del HN con diferentes ATC y diferentes porcentajes de arcilla. <sup>b</sup>Peso molecular reportado en la Tabla 1.1, determinados por GPC usando THF grado HPLC como disolvente y calibrado previamente con estándares de poliestireno monodisperso.

De los resultados obtenidos se puede concluir que:

Se comprobó la síntesis de nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi mediante: FT-IR, RMN, GPC, DRX y FE-SEM. Los nanocompuestos se obtuvieron con rendimientos mayores al 90 %, a través de reacciones de degradación vía metátesis del hule natural, utilizando diferentes catalizadores a base de rutenio y las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, *cis*-2-buten-1,4-diol y 9-decen-1-ol como Agentes de Transferencia de Cadena.

Se sintetizaron nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi empleando diferentes porcentajes de arcilla modificada y sin modificar (1-10 %), con pesos moleculares controlados en un intervalo de 4,000 y 30,000 g/mol, con rendimientos mayores al 90 %. Los grupos terminales *bis*-acetoxi pueden ser cambiados fácilmente a grupos terminales *bis*-hidroxi en un medio ácido o básico.

Por primera vez se sintetizaron nanocompuestos telequéricos “nanotelequéricos” por degradación vía metátesis, se logró controlar tanto el peso molecular, como la estructura de los nanocompuestos, a pesar de los distintos porcentajes de arcilla empleados. La arcilla no interfiere en el control del peso molecular de los compuestos vía metátesis, ni provoca la desactivación del catalizador. Los nanotelequéricos presentaron una excelente dispersión de la arcilla en la matriz polimérica en los casos donde se utilizó la arcilla MMT-O, los nanocompuestos alcanzaron un estado intercalado y otros el estado exfoliado de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX y FE-SEM.

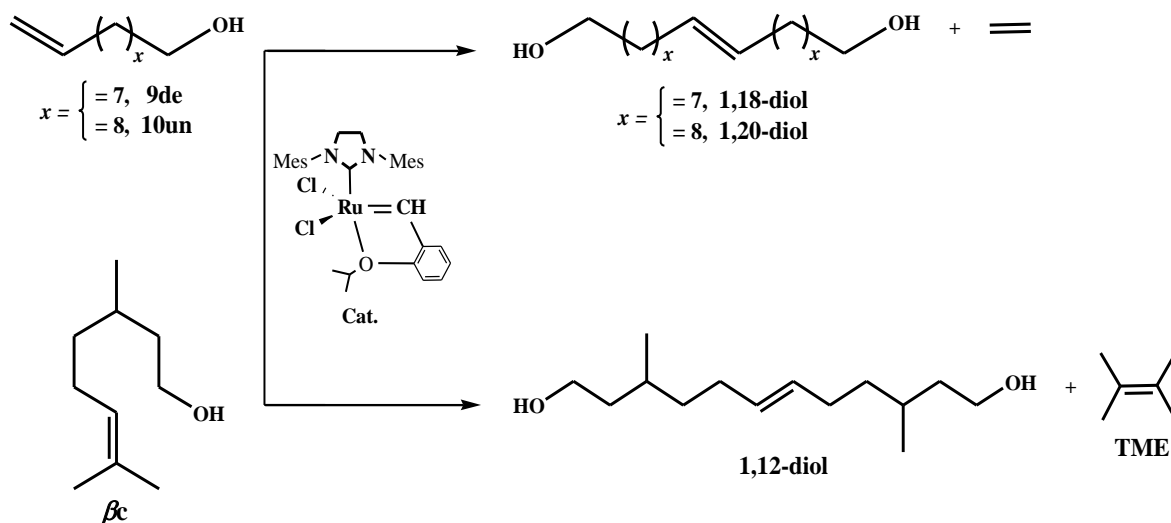
Para los nanocompuestos, la temperatura de descomposición y la temperatura de transición vítrea aumentan cuando aumentó el porcentaje de arcilla y cuando mayor fue el grado de exfoliación del nanocompuesto, pero estas también dependen del peso molecular.

## Capítulo IV. Síntesis y caracterización de compuestos telequéricos

### 4.1 Síntesis y caracterización de dioles vía *self*-metátesis utilizando alcoholes grasos y $\beta$ -citronelol

Los dioles insaturados: 1,18-diol (octadec-9-ene-1,18-diol), 1,20-diol (icos-10-ene-1,20-diol) y 1,12-diol (3,10-dimethyl-dodec-6-ene-1,12-diol); fueron obtenidos vía *self*-metátesis, a 60-80 °C, con un tiempo de reacción de 6-8 hrs., en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) a partir de los alcoholes grasos 9-decen-1-ol (9de), 10-undecen-1-ol (10de) y el  $\beta$ -citronelol ( $\beta$ c) (un monoterpeno que se encuentra en algunos aceites esenciales tales como el aceite de citronela). Los alcoholes grasos y el monoterpeno son considerados recursos naturales renovables. Las reacciones realizadas para la obtención de los dioles insaturados se muestran en el Esquema 4.1. En todas las reacciones se empleó un catalizador de alquilideno a base de rutenio: el catalizador de Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación. Acorde con los resultados, los rendimientos de las reacciones, determinados por RMN y HPLC-MS, fueron mayores al 90 % para el 1,18-diol y el 1,20-diol, y de un 37-45 % para el 1,12-diol.

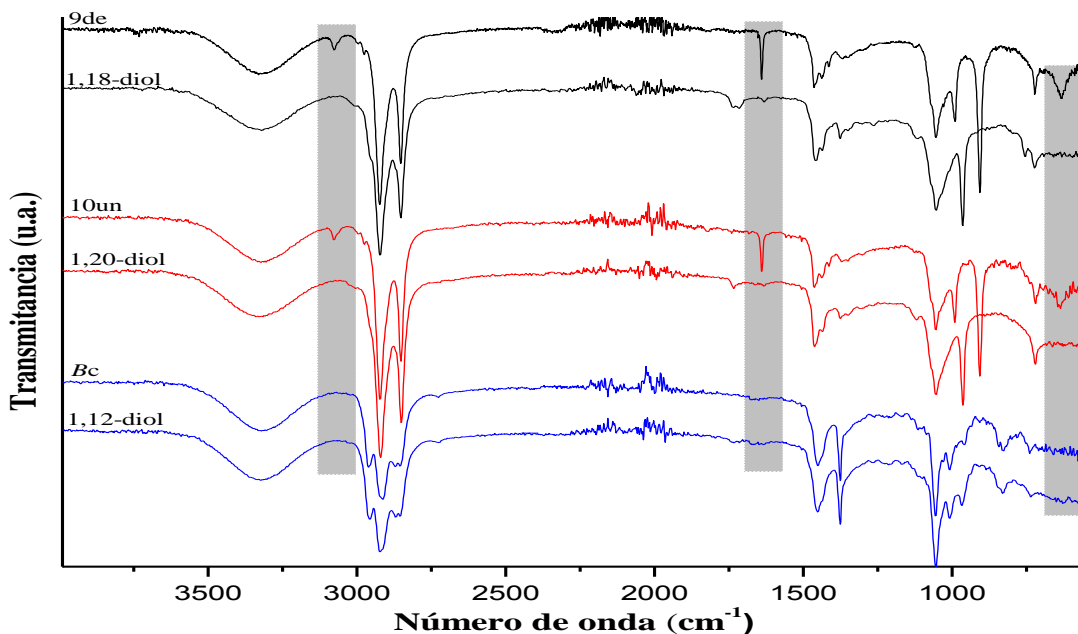
Con el fin de comprobar la obtención de los dioles insaturados, los productos fueron caracterizados mediante espectrometría de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN), cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS), así como, determinación de la temperatura de descomposición (*T<sub>d</sub>*), mediante TGA. A continuación, se analizan los resultados obtenidos.



**Esquema 4.1.** Síntesis de los dioles 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol diol vía *self*-metátesis a partir de 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y  $\beta$ -citronelol, respectivamente.

#### 4.1.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol

Mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se caracterizaron los alcoholes grasos 9-decen-1-ol (9de), 10-undecen-1-ol (10de) y el monoterpeno  $\beta$ -citronelol ( $\beta c$ ), así como, los productos obtenidos de las reacciones, los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol. En la Figura 4.1 se muestran los espectros de FT-IR, en donde se aprecian las señales correspondientes al enlace vinílico -CH=CH<sub>2</sub> en 3081, 1645 y 629 cm<sup>-1</sup> para el 9de y el 10un; las cuales desaparecen en los dioles formados: 1,18-diol y 1,20-diol. Tal cambio registrado en los espectros proporciona un primer indicio de la formación de los dioles, debido a qué al llevarse a cabo la reacción vía metátesis, este doble enlace se rompe y se forma un nuevo enlace olefínico interno (-CH=CH-). Asimismo, en todos los espectros se observa la señal del grupo hidroxilo en 3200-3400 cm<sup>-1</sup> debido al grupo -OH presente en los alcoholes grasos y en el monoterpeno, así como en los dioles obtenidos. También se observan las señales debido a las vibraciones de los grupos metileno -CH<sub>2</sub>- en 2935-2915 cm<sup>-1</sup>. Para el  $\beta c$  y el 1,12-diol se observa que las señales son muy parecidas tanto en el monoterpeno como en el diol, la formación del 1,12-diol se confirmó por RMN.



**Figura 4.1.** Espectros de FT-IR de 9-decen-1-ol (9de), 10-undecen-1-ol (10un) y  $\beta$ -citronelol ( $\beta$ c), y los dioles formados: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol, respectivamente.

#### 4.1.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol

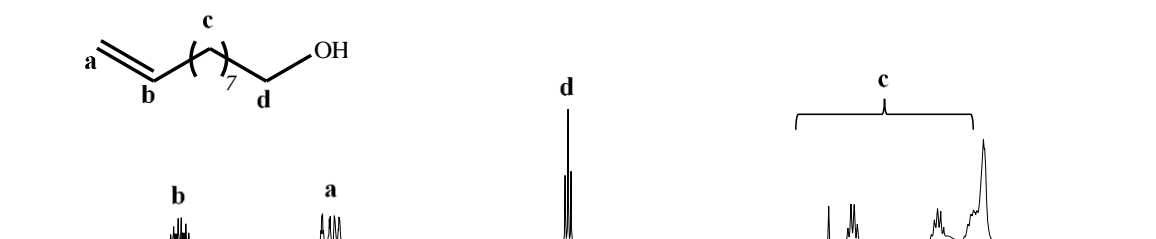
Los espectros de RMN en la síntesis de dioles son muy importantes debido a que ayudan a comprobar las reacciones vía *self*-metátesis. Como se mencionó antes, en este tipo de reacciones hay un cambio en los dobles enlaces, principalmente en el enlace olefínico (-CH=CH-), señal que puede ser analizada por RMN.

En la Figura 4.2 (A), se observa el espectro del alcohol graso 9de. Las señales en  $\delta = 5.86$ - $5.76$  ppm y en  $\delta = 5.02$ - $4.91$  ppm corresponden al enlace vinílico -CH=CH<sub>2</sub> y la señal en  $\delta = 3.65$  ppm corresponde al CH<sub>2</sub> unido al grupo hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH).

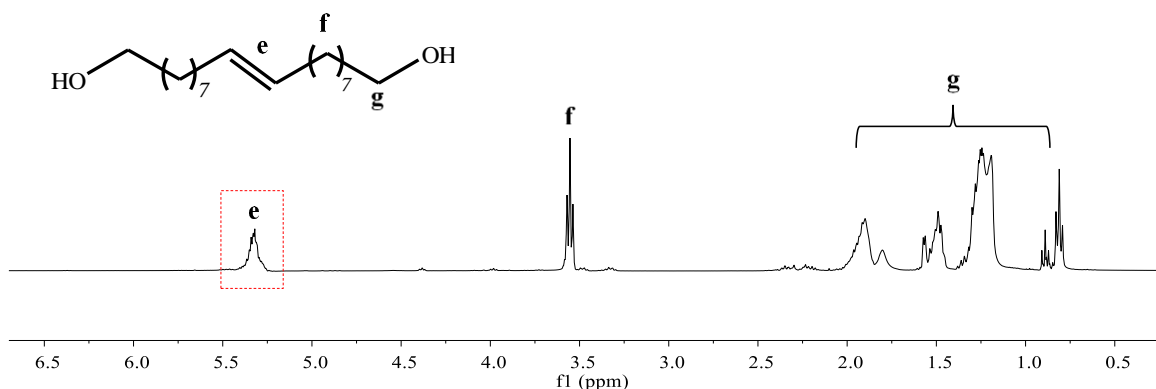
En la Figura 4.2 (B), se observa el diol formado: 1,18-diol. Se observa la ausencia de las señales vinílicas (-CH=CH<sub>2</sub>) y la aparición de una nueva señal en  $\delta = 5.38$  ppm, correspondiente al enlace olefínico -CH=CH-. Asimismo, la señal en  $\delta = 3.63$  ppm muestra los metilenos -CH<sub>2</sub>- unidos al grupo funcional -OH (-CH<sub>2</sub>-OH) en cada

extremo de la molécula, y por último los metilenos  $-CH_2-$  unidos al doble enlace, señal en  $\delta = 1.96$  ppm, lo que confirma la obtención del 1,18-diol vía *self*-metátesis.

(A)



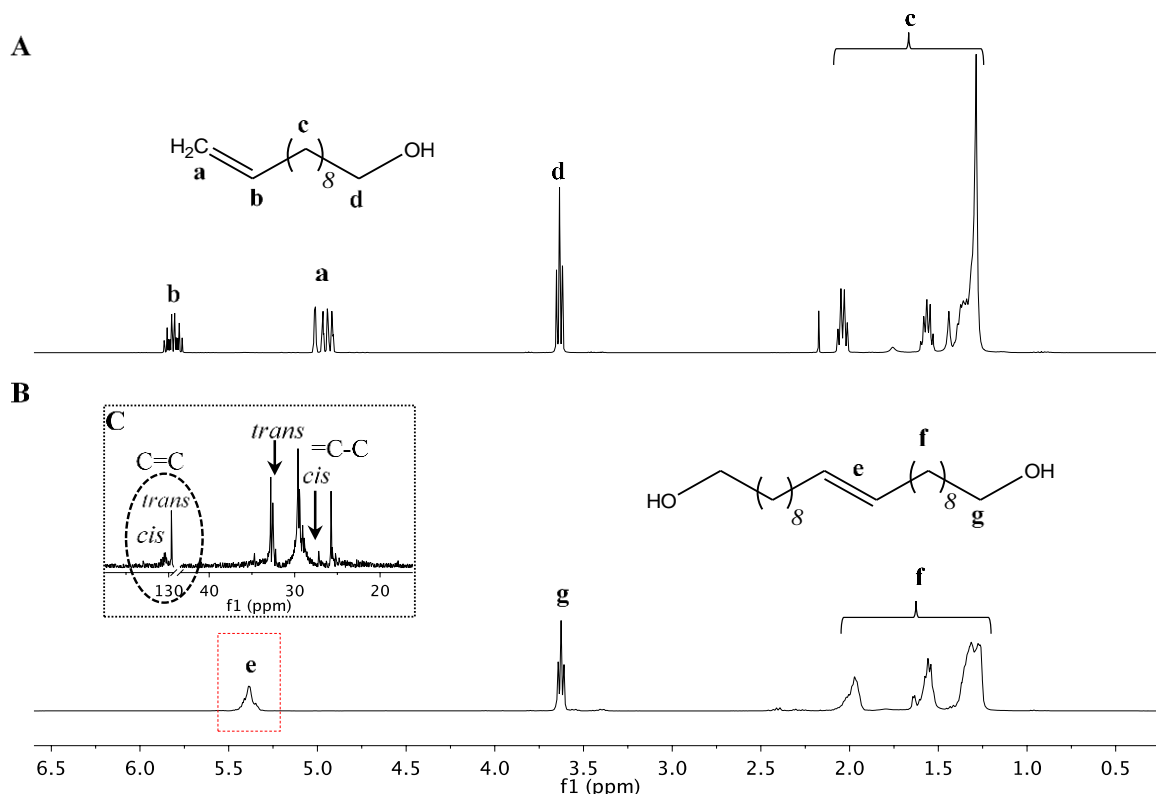
(B)



**Figura 4.2.** Espectros de  $^1H$ -RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ) de 9-decen-1-ol y el diol formado vía *self*-metátesis: 1,18-diol.

De igual forma, en la Figura 4.3 (A), se observa el espectro de  $^1H$ -RMN del alcohol graso 10un. Las señales en  $\delta = 5.86$ - $5.76$  ppm y en  $\delta = 5.02$ - $4.91$  ppm corresponden al enlace vinílico  $-CH=CH_2$  y la señal en  $\delta = 3.65$  ppm corresponde al metileno  $-CH_2-$  unido al grupo hidroxilo ( $-CH_2-OH$ ). En la Figura 4.3 (B), se observa el espectro del diol formado a partir del 10un: el 1,20-diol. En tal espectro se observa la ausencia de las señales vinílicas ( $-CH=CH_2$ ) y la aparición de una nueva señal en  $\delta = 5.38$  ppm correspondiente al enlace olefínico  $-CH=CH-$ . Asimismo, la señal en  $\delta = 3.63$  ppm muestra los metilenos  $-CH_2-$  unidos al grupo funcional hidroxilo  $-OH$  ( $-CH_2-OH$ ) en cada extremo de la molécula. Finalmente, se observa la señal de los metilenos  $-CH_2-$  unidos al doble enlace en  $\delta = 1.96$  ppm. Estos resultados confirman la obtención del 1,20-diol vía *self*-metátesis.

Por otra parte, isómeros *cis* y *trans* de 1,20-diol fueron detectados por  $^{13}\text{C}$ -RMN. El espectro de la Figura 4.3 C muestra las señales en 132.59 ppm y 131.93 ppm, que corresponden a las conformaciones *cis* y *trans* (C=C), respectivamente. Por  $^1\text{H}$ -RMN y HPLC-MS, se determinó que las conversiones de 1,18-diol y 1,20-diol son mayores al 92 % de acuerdo con los productos aislados y a la ausencia de señales de subproductos en los espectros.



**Figura 4.3.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del 10-undecen-1-ol (A), el diol formado (1,20-diol) vía *self*-metátesis (B). Expansión  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del 1,20 diol (C).

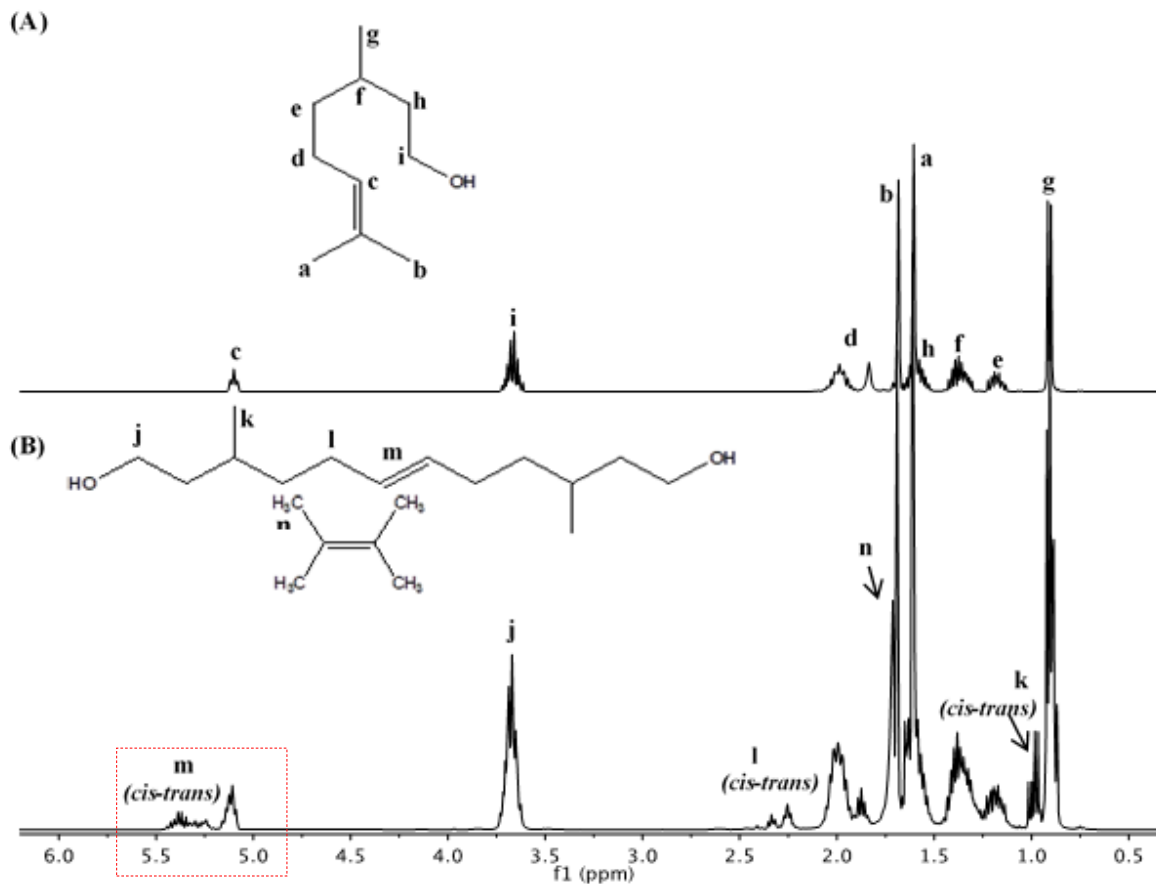
En la Figura 4.4 se presentan los espectros del monoterpreno  $\beta\text{c}$  y el diol obtenido vía *self*-metátesis: el 1,12-diol. Para el  $\beta\text{c}$  (Figura 4.4 A), se aprecia en  $\delta = 5.10$  ppm, la señal de los hidrógenos del doble enlace, en  $\delta = 3.68$  ppm se encuentra la señal perteneciente a los hidrógenos del  $-\text{CH}_2-$  unido al grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y los protones de los metilos unidos al carbono del doble enlace se presentan en  $\delta = 1.69$ - $1.70$  ppm.

De acuerdo con el espectro de RMN mostrado en la Figura 4.4 B, para el diol formado, el 1,12-diol, se obtuvo una conversión del 51 % hacia el diol, con una

mezcla de isómeros *cis* y *trans*, 69 % *trans*. La señal olefínica del diol con un desplazamiento químico en  $\delta = 5.42\text{-}5.23$  ppm corresponde a las conformaciones *cis* y *trans* de los dobles enlaces. La señal de los metilenos  $-\text{CH}_2-$  unidos al grupo funcional  $-\text{OH}$  en cada extremo de la molécula, se ubica en  $\delta = 3.61$  ppm. En el caso de la reacción de *self*-metátesis del  $\beta\text{c}$ , además de obtenerse el diol deseado, se forma un subproducto el tetrametil etileno (TME) o 2,3-dimetil-2-buteno. Las señales correspondientes a los protones de los grupos metilos ( $-\text{CH}_3$ ) del TME se pueden observar en 1.70 ppm, en la Figura 4.4 B, señal n.

Estudios experimentales han demostrado que los monoterpenos como  $\beta$ -pineno y *d*-limoneno no experimentaron una reacción productiva de *self*-metátesis [144-147]. El modelado computacional de la metátesis del monoterpeno  $\beta$ -pineno utilizando el catalizador de Grubbs de 2<sup>da</sup> generación demostró que el paso de iniciación conduce a la formación del metalcarbeno terciario en lugar del primario, que a su vez experimenta la reacción de metátesis no productiva con  $\beta$ -pineno. Por lo tanto, la ruta de reacción productiva de la *self*-metátesis es inhibida por factores cinéticos y termodinámicos desfavorables [146]. En contraste con los monoterpenos mencionados anteriormente, el monoterpeno acíclico  $\beta\text{c}$  sufre una reacción productiva de *self*-metátesis debido a que se evita el impedimento estérico. De hecho, en este caso, durante el paso de iniciación en la *self*-metátesis, se forma un metalcarbeno secundario y propaga la reacción productiva.





**Figura 4.4.** Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del (A)  $\beta$ -citronelol y (B) el diol formado vía *self*-metátesis: 1,12-diol.

#### 4.1.3 Análisis por Cromatografía de Líquidos Acoplado a la Espectrometría de Masas para los dioles insaturados: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol

En la Tabla 4.1, se observan los pesos moleculares obtenidos por HPLC-MS para 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol, en modo ion positivo ( $\text{ESI}^+$ ).

Asimismo, se obtuvieron los pesos teóricos para cada uno de los dioles con base en la formación del diol vía *self*-metátesis, tomando en cuenta la reacción entre los dobles enlaces para los alcoholes grasos y el monoterpeneo con una funcionalidad de 2 ( $F_n = 2$ ), esto con el fin de poder hacer una comparación con los resultados obtenidos por HPLC-MS. Los pesos moleculares teóricos para los dioles son los siguientes: 284 g/mol para 1,18-diol, 312 g/mol para 1,20-diol y 228 g/mol para 1,12-diol (Tabla 4.1). Por medio de la técnica de HPLC-MS se obtuvieron los siguientes

pesos moleculares: 285 g/mol para 1,18-diol, 313 g/mol para 1,20-diol y 229 g/mol para 1,12-diol. Estos valores son los esperados con respecto al peso teórico y la variación que se observa, es debido a que se utilizó el modo ion positivo mediante HPLC-MS. En la Figura 4.6 se muestran los espectros de masas para 1,20-diol (A) y 1,12-diol (B).

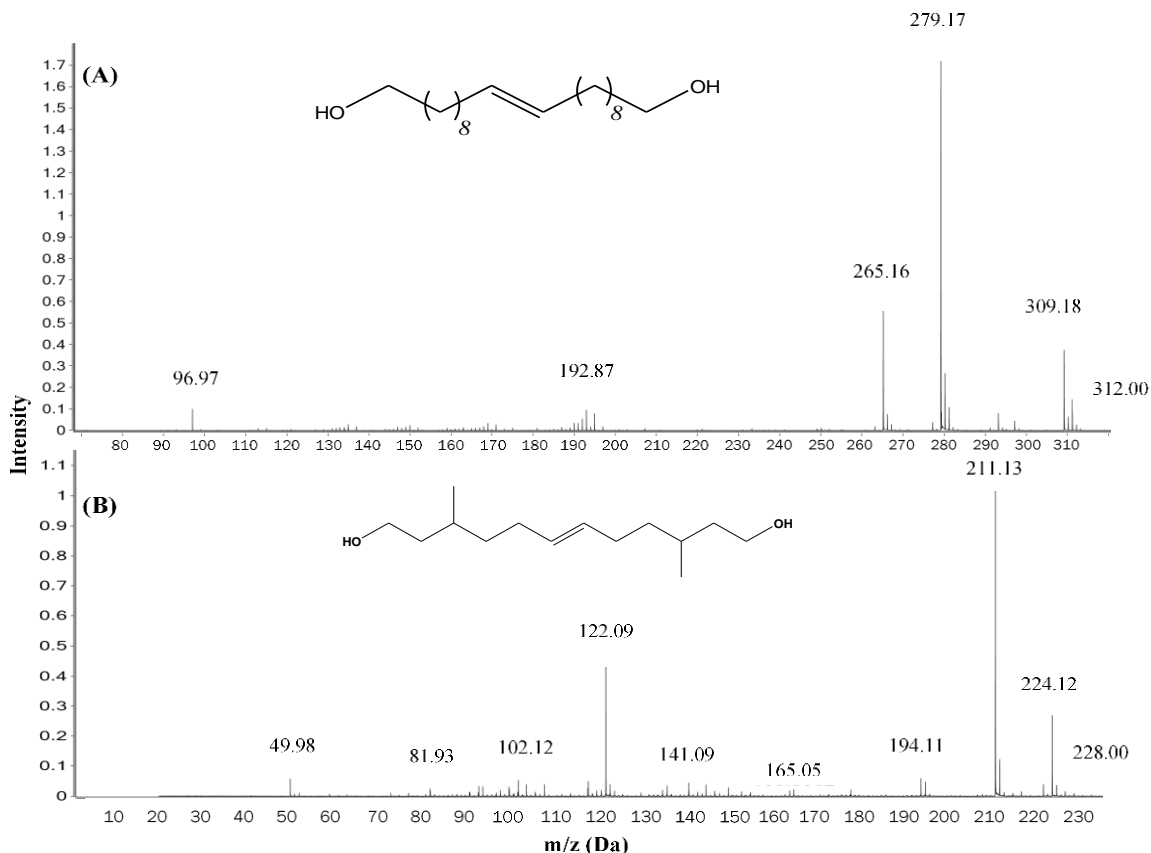
La conversión en las reacciones fue mayor al 92 % para 1,18-diol y 1,20-diol, por lo cual, ambos alcoholes grasos (9de y 10un) sí participan en reacciones vía *self*-metátesis y pueden ser utilizados como dioles en síntesis de polímeros por policondensación, o como ATC en otros tipos de reacciones de metátesis, por ejemplo, en degradaciones de hules naturales o industriales, para obtener compuestos de alto peso molecular con grupos hidroxilo (OH).

En cuanto a 1,12-diol, se obtuvieron conversiones cercanas al 51 %, de acuerdo a los resultados por RMN y HPLC-MS. Aun así, este monoterpeno que se encuentra en el aceite esencial de citronela podría participar como ATC en reacciones de degradación vía metátesis para obtener compuestos con grupos -OH.

**Tabla 4.1.** Peso molecular de dioles por HPLC-MS y temperaturas de descomposición.

Diol	Materia prima	Peso molecular (g/mol)		Conv. <sup>b</sup> (%)	TGA (°C)	
		Teórico	Experimental HPLC <sup>a</sup>		T <sub>d</sub> (5 %)	T <sub>d</sub> (80 %)
1,18-diol	9-decen-1-ol	284	285	>92	49	110
1,20-diol	10-undecen-1-ol	312	313	>92	77	213
1,-12-diol	β-Citronelol	228	229	~51	84	250

<sup>a</sup>Pesos moleculares obtenidos por HPLC-MS, utilizando MS en modo ion positivo (ESI<sup>+</sup>).  
<sup>b</sup>Conversión obtenida por HPLC-MS.

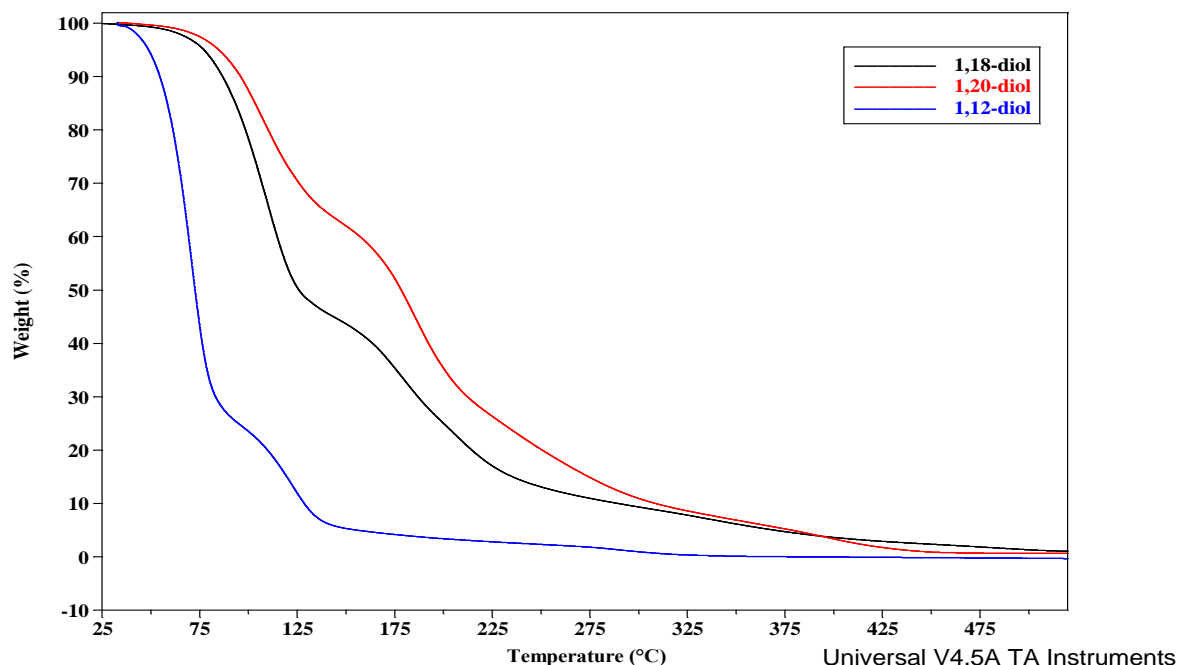


**Figura 4.5.** Espectros de masas obtenidos por HPLC-MS, de 1,20-diol (A) y 1,12-diol (B) sintetizados vía *self*-metátesis de 10-undecen-1-ol y  $\beta$ -citronelol, respectivamente.

#### 4.1.4 Análisis térmico de los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol

La estabilidad térmica de los dioles fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA). El estudio de TGA se corrió desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C. En la Figura 4.6 se muestran las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) para cada diol, las cuales se resumen en la Tabla 4.1, observándose una  $T_d$  al 80 % de pérdida de masa de 213, 250 y 110 °C para el 1,18-diol, el 1,20-diol y el 1,12-diol; respectivamente. En los termogramas se observan diferencias en los porcentajes de las temperaturas de descomposición con respecto a la temperatura. Los dioles 1,18-diol y 1,20-diol presentan comportamientos similares, a diferencia del diol 1,12-diol. Esto se puede deber principalmente al peso molecular y a la estructura química de cada diol. Los dos primeros dioles mencionados son de mayor peso molecular y

con estructura lineal, en contraste con el último diol que es de menor peso molecular, con ramificaciones en su estructura.

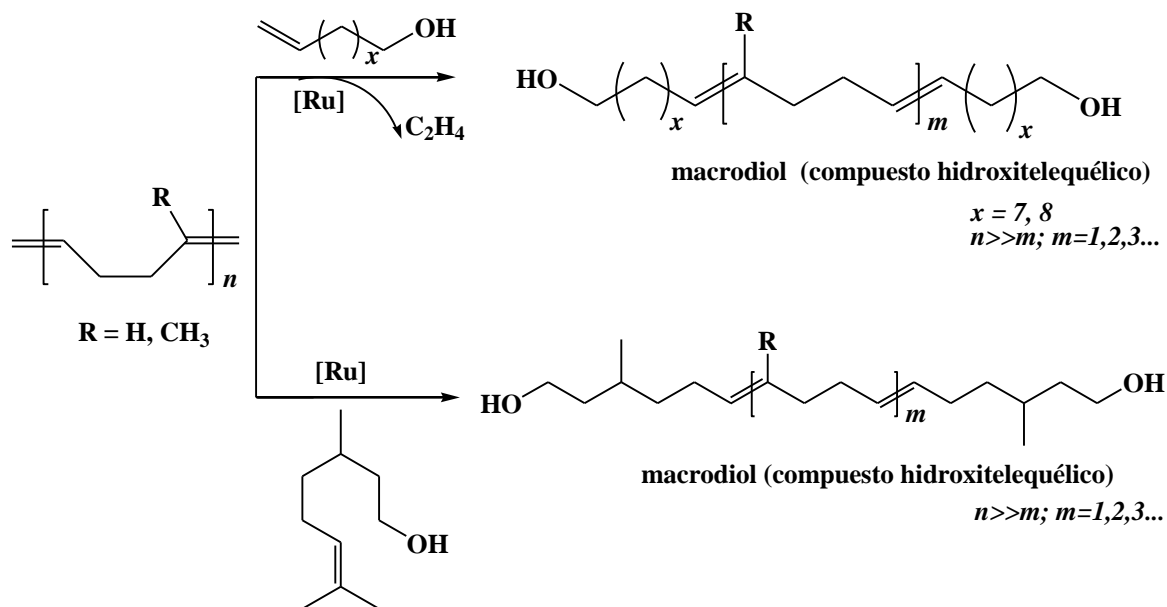


**Figura 4.6.** Termogramas obtenidos por TGA para los dioles: 1,18-diol, 1,20-diol y 1,12-diol.

#### **4.2 Síntesis y caracterización de macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis cruzada entre hules naturales o industriales, $\beta$ -citronelol y alcoholes grasos**

En esta sección, para sintetizar los macrodioles o compuestos hidroxitelequéricos, tanto el hule natural HN (*Hevea Brasiliensis*) como los hules industriales: *cis*-1,4-polibutadieno (PB) y el copolímero en bloque estireno-butadieno (SBS); se degradaron mediante la reacción de metátesis cruzada, utilizando los alcoholes grasos: 9-decen-1-ol (9de), 10-undecen-1-ol (10un) y el monoterpreno:  $\beta$ -citronelol ( $\beta$ c), como agentes de transferencia de cadena (ATC); de acuerdo con el Esquema 4.2. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando el catalizador Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup> generación, a 60-80 °C, con un tiempo de reacción de 12-24 hrs., en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Todos los resultados se resumen en la Tabla 4.2. Los macrodioles

obtenidos se estudiaron mediante las técnicas de FT-IR, RMN, GPC, MALDI-TOF, TGA y DSC.



**Esquema 4.2.** Síntesis de los macrodiolos por degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural y los hules industriales con los alcoholes grasos: 9de, 10un y el monoterpeno:  $\beta$ c.

Actualmente, no hay informes sobre la degradación por metátesis cruzada de polímeros insaturados usando alcoholes grasos y el monoterpeno  $\beta$ -citronelol como ATC. De acuerdo con las reacciones de degradación vía metátesis (Tabla 4.2), los hules PB, SBS y el HN, se degradaron de manera controlada, con altos rendimientos (>97 %) y distribuciones de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) cercanas a 2.

En las reacciones 1 a 9 (Tabla 4.2) se observa cómo puede ser cambiado el peso molecular de los productos de degradación del PB, variando la relación hule/ATC. El peso molecular inicial del PB antes de la degradación vía metátesis era de 910,000 g/mol ( $M_w/M_n = 2.2$ ) y, después de eso, el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de los productos obtenidos con los diversos ATC varió de  $M_n = 297$

g/mol a  $M_n = 3,350$  g/mol. Por lo tanto, esto es un indicio de que, macrodioles con un número promedio de grupos funcionales ( $F_n$ ) por cadena cercano a 2 fueron obtenidos por degradación vía metátesis cruzada del PB con diferentes alcoholes grasos (9de y 10un) y el monoterpeno  $\beta$ c como ATC.

Por otro lado, se obtuvieron macrodioles (compuestos hidroxitelequéricos) mediante reacciones en un solo paso, a través de las degradaciones vía metátesis del HN utilizando alcoholes grasos (9de y 10un) y el monoterpeno  $\beta$ c como ATC. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2 (*reacciones 14-19*). El peso molecular inicial del hule natural es de  $1.70 \times 10^6$  g/mol ( $M_w/M_n = 1.5$ ) y después de la degradación vía metátesis, el peso molecular promedio en número de los macrodioles obtenidos con los diversos ATC fue de  $M_n = 1,100$  g/mol a  $M_n = 13,650$  g/mol, con un índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) cercano a 2. En todos los casos, los pesos moleculares experimentales (determinados por GPC y por análisis de grupos terminales  $^1\text{H-RMN}$ ) fueron similares a los valores teóricos correspondientes. Los resultados indicaron que el peso molecular puede controlarse parcialmente cambiando la relación molar de los dobles enlaces del hule  $[\text{C}=\text{C}]$  con respecto a los dobles enlaces del ATC  $[\text{C}=\text{C}]/[\text{ATC}] = 1:1, 10:1, 20:1$  y  $50:1$ . A pesar de algunas limitaciones en el control del peso molecular, los resultados son interesantes debido a que los valores alcanzados permiten la aplicación de dioles y macrodioles en la síntesis de poliuretanos (PU). Industrialmente, para dicha aplicación, el peso molecular de los dioles y los macrodioles varían entre  $M_n = 100$  a  $3,000$  g/mol.

**Table 4.2.** Síntesis de macrodioles por degradación vía metátesis cruzada de hules naturales e industriales usando alcoholes grasos y el monoterpene  $\beta$ c como ATC.

No.	Hule <sup>a</sup>	ATC <sup>b</sup>	[C=C]/ [ATC] <sup>c</sup>	MW Teórico (g/mol)	$M_n$ (GPC) <sup>d</sup> (g/mol)	$M_w/M_n$ (GPC) <sup>d</sup>	$M_n$ (RMN) <sup>e</sup> (g/mol)	Rend. (%) <sup>f</sup>
	Polibutadieno				910,000	2.20		
1	PB	9de	1:1	338	620	1.60	420	97
2	PB	10un	1:1	366	561	1.50	390	97
3	PB	10un	10:1	852	930	1.80	750	98
4	PB	10un	20:1	1,392	1,587	1.90	1,100	98
5	PB	10un	50:1	3,012	3,350	2.00	3,200	98
6	PB	$\beta$ c	1:1	282	297	1.50	290	97
7	PB	$\beta$ c	10:1	768	800	1.80	600	98
8	PB	$\beta$ c	20:1	1,308	997	2.00	900	98
9	PB	$\beta$ c	50:1	2,928	3,000	2.00	2,900	98
	Copolímero SBS				170,000			
10	SBS	10un	10:1	852	820	2.5	720	97
11	SBS	10un	20:1	1,392	1,350	1.9	1,200	98
12	SBS	10un	50:1	3,012	3,200	2.2	3,100	98
13	SBS	$\beta$ c	10:1	768	686	2.2	750	97
	Hule natural				1,700,000	1.50		
14	HN	9de	1:1	352	2,100	1.80	1,535	98
15	HN	10un	1:1	380	2,520	1.60	1,373	98
16	HN	10un	10:1	992	8,150	1.80	7,211	99
17	HN	10un	50:1	3,712	13,650	2.00	10,200	99
18	HN	$\beta$ c	1:1	296	1,100	2.00	820	98
19	HN	$\beta$ c	10:1	908	4,800	2.00	4,211	99

<sup>a</sup>PB (*cis*-1,4-polibutadieno); SBS (copolímero en bloque estireno-butadieno); HN (Hule natural, 99 % *cis*-1,4-poliisopreno).

<sup>b</sup>ATC = Agente de Transferencia de Cadena: 9de = 9-decen-1-ol; 10un = 10-undecen-1-ol;  $\beta$ c =  $\beta$ -citronelol.

<sup>c</sup>Relación molar de los dobles enlaces carbono-carbono del hule [C=C] con respecto a los dobles enlaces del ATC [ATC].

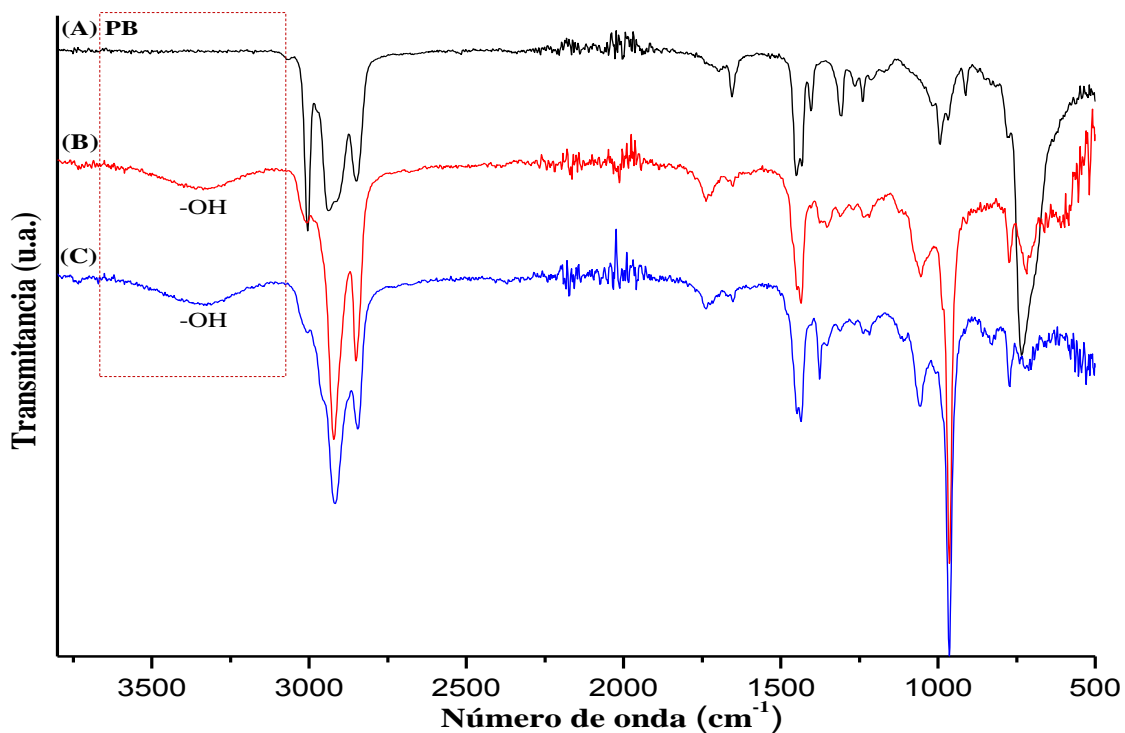
<sup>d</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno monodisperso.

<sup>e</sup>Peso molecular determinado por <sup>1</sup>H-RMN, usando el análisis de grupos terminales, asumiendo  $F_n = 2$ .

<sup>f</sup>Rendimiento de los macrodioles obtenidos por gravimetría.

#### 4.2.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los macrodioles sintetizados

La Figura 4.7 muestra los espectros de FT-IR comparativos del *cis*-1,4-polibutadieno antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y  $\beta$ c (C). En la Figura 4.7 (A) se observa para el PB inicial, las señales características de los grupos -CH<sub>2</sub>- a 2941 cm<sup>-1</sup>, las señales del grupo -CH a 2845 cm<sup>-1</sup> y las señales de los dobles enlaces -CH=CH- en 1658 cm<sup>-1</sup>. En contraste con la Figura 4.7 (A), las Figuras 4.7 (B) y 4.7 (C) muestran una amplia banda de absorción en 3500-3400 cm<sup>-1</sup> que está asociada a la vibración de estiramiento de los grupos -OH, debido a la formación de los macrodioles a partir de 10un y  $\beta$ c.

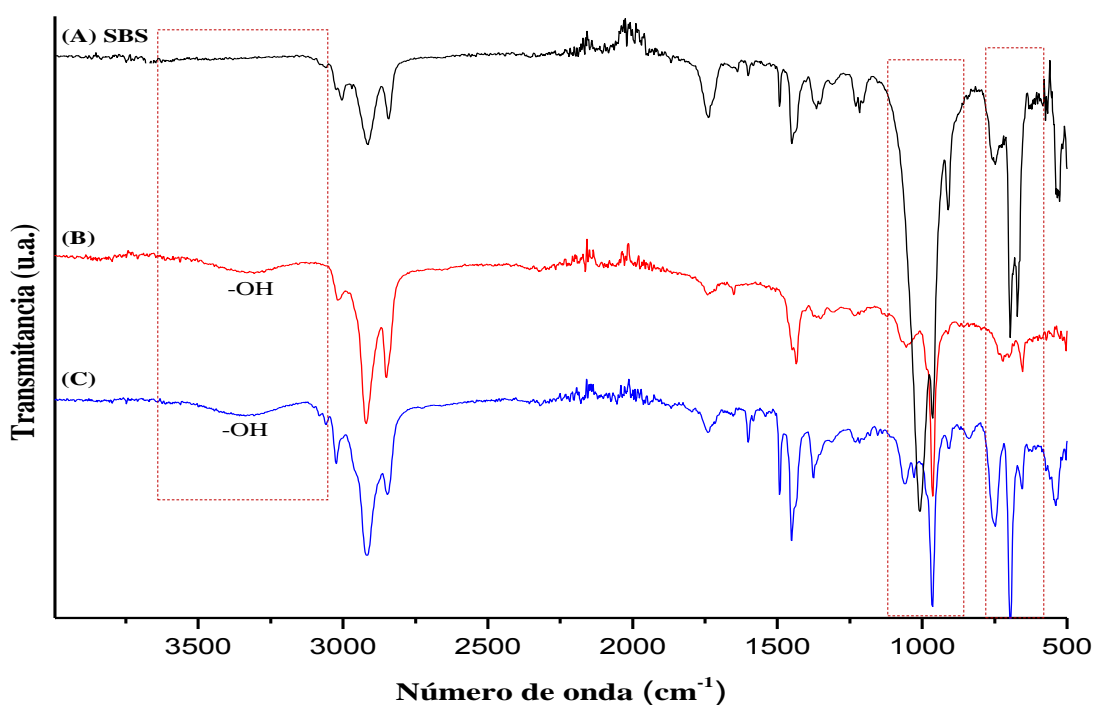


**Figura 4.7.** Espectros de FT-IR del PB antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y  $\beta$ c (C).

La Figura 4.8 muestra los espectros de FT-IR del copolímero SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y  $\beta$ c (C). En la



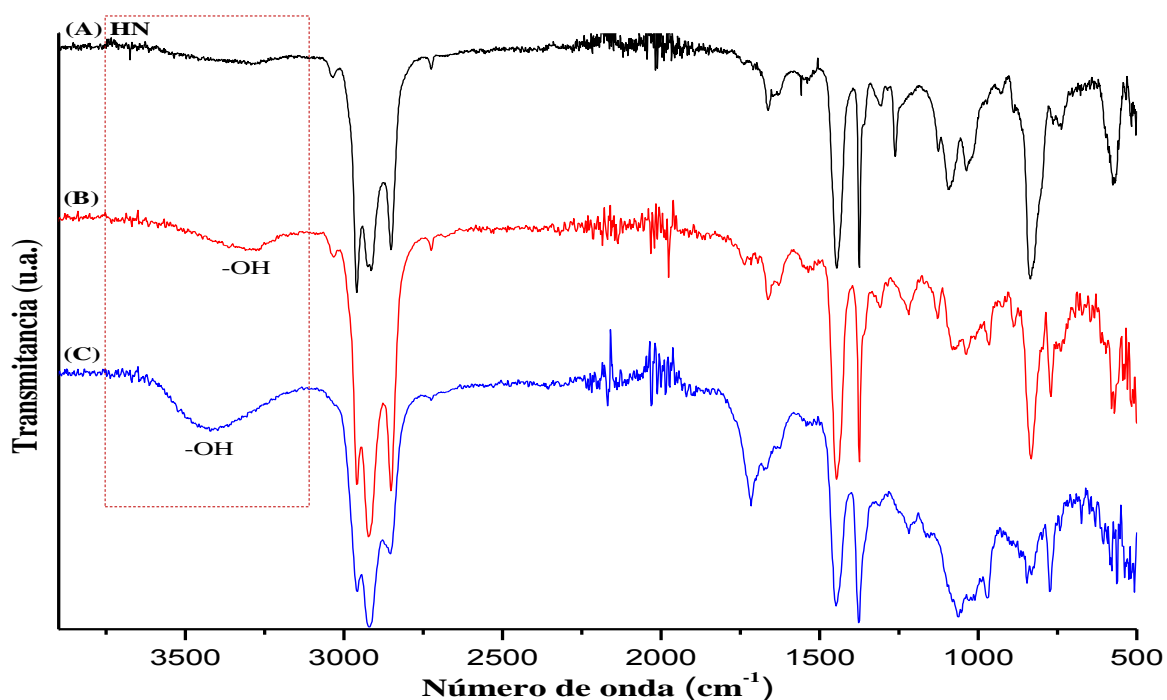
Figura 4.8 (A) se observan para el SBS inicial, las señales características del estireno, la tensión del grupo aromático en  $1010-980$  y  $710-680\text{cm}^{-1}$ , las señales de las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$  a  $2941\text{ cm}^{-1}$ , del grupo  $\text{CH}$  a  $2845\text{ cm}^{-1}$  y las señales de los dobles enlaces  $-\text{CH}=\text{CH}-$  en  $1658\text{ cm}^{-1}$ , debidos a la parte del polibutadieno en el SBS. En contraste con la Figura 4.8 (A), las Figuras 4.8 (B) y (C) muestran una amplia banda de absorción a  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  que está asociada a la vibración de estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$ , y a la formación de los macrodioles a partir de  $10\text{un}$  y  $\beta\text{c}$ . Además, puede notarse en las Figuras 4.8 (B) y (C), la desaparición de las señales del estireno, debido a la reacción de degradación vía metátesis y a la formación de los macrodioles. Cabe mencionar que, el estireno fue aislado de los macrodioles ya que no participa en la reacción.



**Figura 4.8.** Espectros de FT-IR del SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con  $10\text{un}$  (B) y  $\beta\text{c}$  (C).

Continuando con el análisis mediante FT-IR. La Figura 4.9 muestra los espectros del hule natural (HN) antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con  $10\text{un}$  (B) y  $\beta\text{c}$  (C). En la Figura 4.9 A se observa para el HN inicial, las señales

características del grupo metilo  $-\text{CH}_3$  a  $2859$  y  $1458\text{ cm}^{-1}$ , y a  $846\text{ cm}^{-1}$  los CH característicos del hule natural. En contraste con la Figura 4.9 (A), las Figuras 4.9 (B) y (C) muestran una amplia banda de absorción a  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  que está asociada a la vibración de estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$ , debido a la formación de los macrodioles a partir de  $10\text{un}$  y  $\beta\text{c}$ .

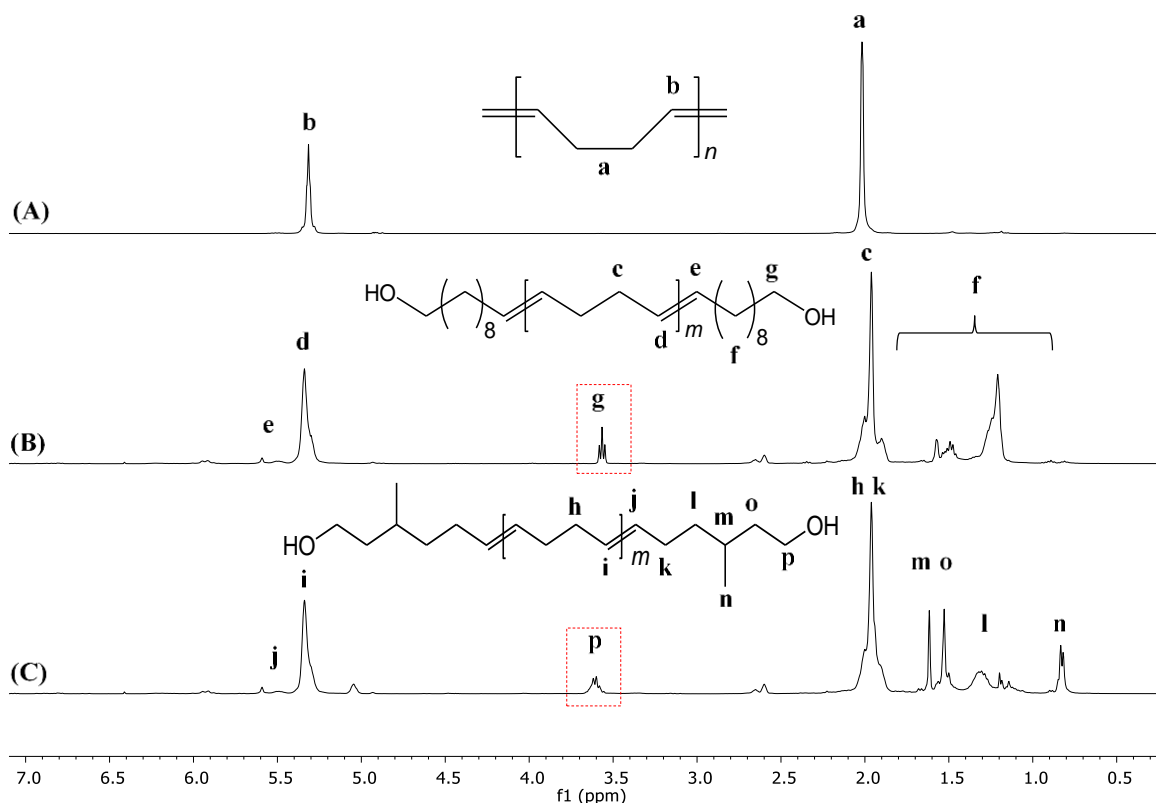


**Figura 4.9.** Espectros de FT-IR del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con  $10\text{un}$  (B) y  $\beta\text{c}$  (C).

#### 4.2.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de los macrodioles sintetizados

La formación de los macrodioles también se confirmó por  $^1\text{H}$ -RMN. La Figura 4.10 muestra los espectros de RMN comparativos de PB antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con  $10\text{un}$  (B) y  $\beta\text{c}$  (C). En el espectro de la Figura 4.10 (A), se observa la señal a  $5.30\text{ ppm}$  correspondiente al protón olefínico ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) del PB, y la señal a  $2.0\text{ ppm}$  correspondiente a los protones del grupo metileno  $-\text{CH}_2-$ . En el espectro (B), las señales que aparecieron en el intervalo de  $5.6\text{-}5.3\text{ ppm}$  se atribuyeron a la formación de los dobles enlaces ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) entre el

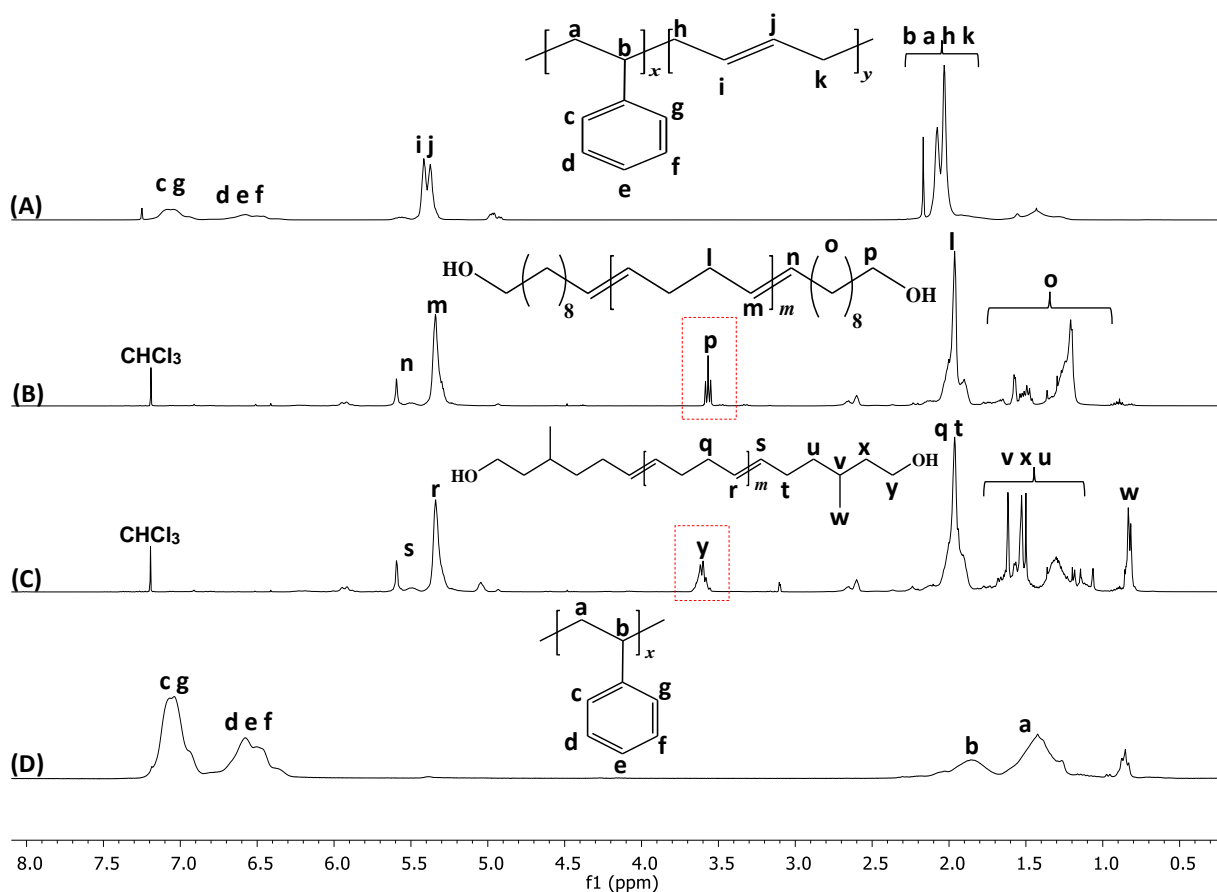
PB y el ATC (10un) y la señal a 3.53 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol insaturado. En el espectro (C) (Figura 4.10), las señales que aparecen en el intervalo de 5.6-5.3 ppm también se atribuyeron a la formación de nuevos dobles enlaces (-CH=CH-) entre el PB y el βc, y la señal a 3.60 ppm corresponde a los protones de los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol insaturado.



**Figura 4.10.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del PB antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y βc (C).

La Figura 4.11 muestra los espectros de <sup>1</sup>H-RMN para el SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y βc (C). En el espectro de la Figura 4.11 (A), se observan las señales características del estireno en 7.25-6.3 ppm, los protones olefínicos (-CH=CH-) del PB se observan a 5.3 ppm y la señal a 2.0 ppm corresponde a los metilenos (-CH<sub>2</sub>-). En el espectro (B), las señales que aparecieron en el intervalo de 5.6-5.3 ppm se atribuyeron a la formación de los dobles enlaces (-CH=CH-) entre el PB y el 10un, y la señal a 3.53 ppm corresponde

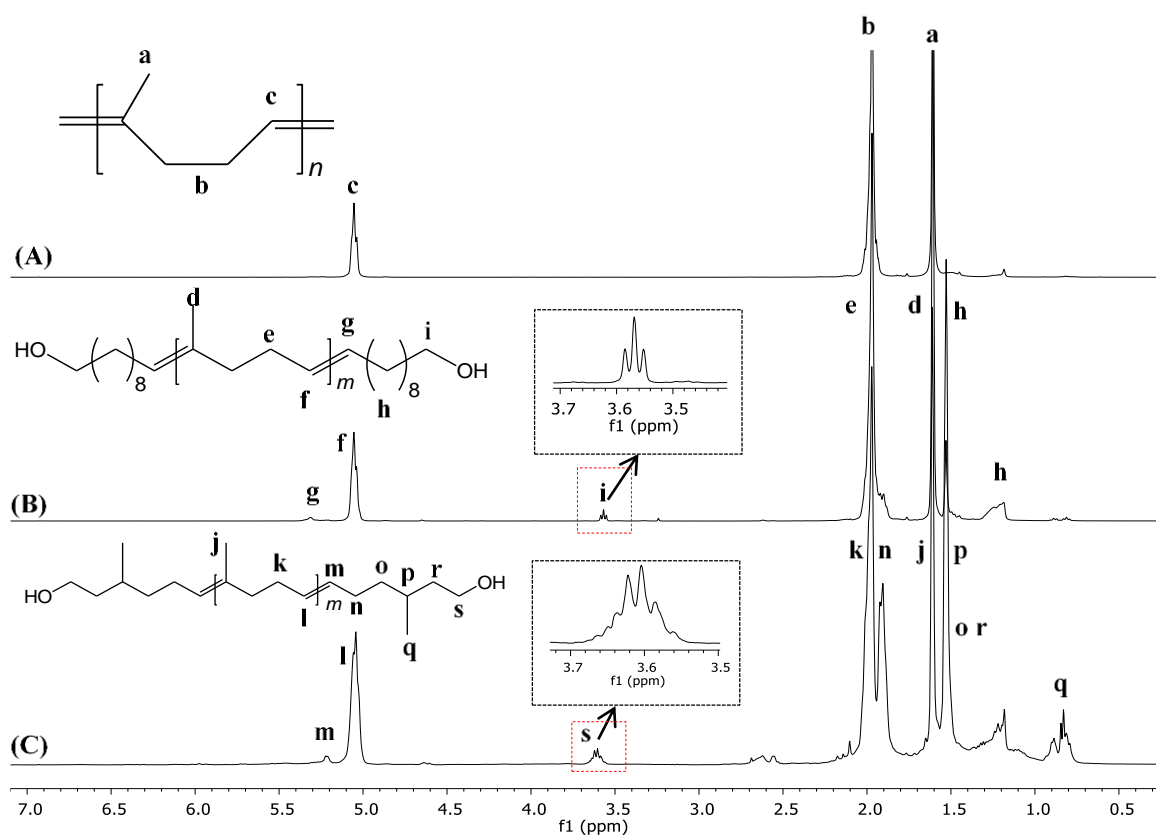
a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol. En el espectro (C), las señales que aparecen en el intervalo de 5.6-5.3 ppm también se atribuyen a la formación del doble enlace entre el PB y el βc; y la señal a 3.6 ppm correspondiente al grupo metileno unido al hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) del macrodiol. En la Figura 4.11 (D), se observa la parte del estireno aislado después de la reacción de degradación del SBS, ya que el estireno no participa en la reacción.



**Figura 4.11.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del SBS antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B), βc (C); y los oligómeros de estireno recuperados de la reacción (D).

De igual forma, la formación de macrodioles a partir de hule natural (HN) se confirmó por <sup>1</sup>H-RMN. La Figura 4.12 presenta los espectros de RMN comparativos del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y βc (C). En el espectro de la Figura 4.12 (A), la señal a 5.05 ppm corresponde a los protones olefínicos (-C=CH) del HN, la señal a 2.0 ppm corresponde a los protones de los

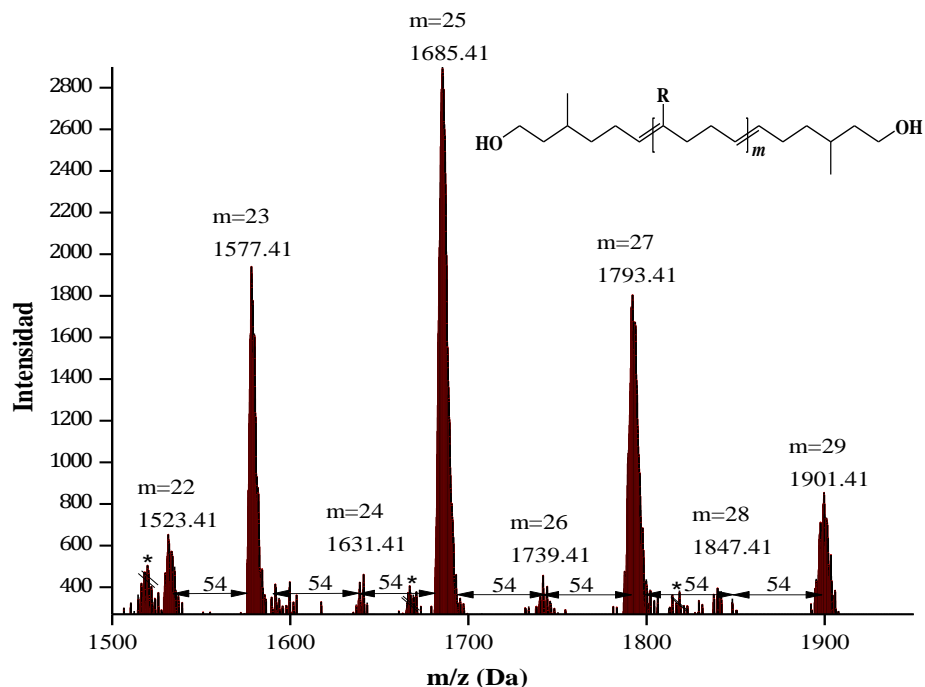
grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-) y la señal a 1.5 ppm corresponde a los protones del grupo sustituyente metilo (-CH<sub>3</sub>). En el espectro (B), las señales que aparecen en el intervalo de 5.3-5.0 ppm se atribuyeron a la formación de dobles enlaces entre el HN y el 10un, y la señal a 3.57 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol. En el espectro de la Figura 4.12 (C), las señales en el intervalo de 5.2-5.09 ppm se atribuyeron a la formación de dobles enlaces entre el HN y el βc. La señal a 3.6 ppm corresponde a los protones de los grupos metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol insaturado, formado a partir de βc.



**Figura 4.12.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del HN antes (A) y después de su degradación vía metátesis cruzada con 10un (B) y βc (C).

### 4.2.3 Análisis por MALDI-TOF para los macrodioles sintetizados

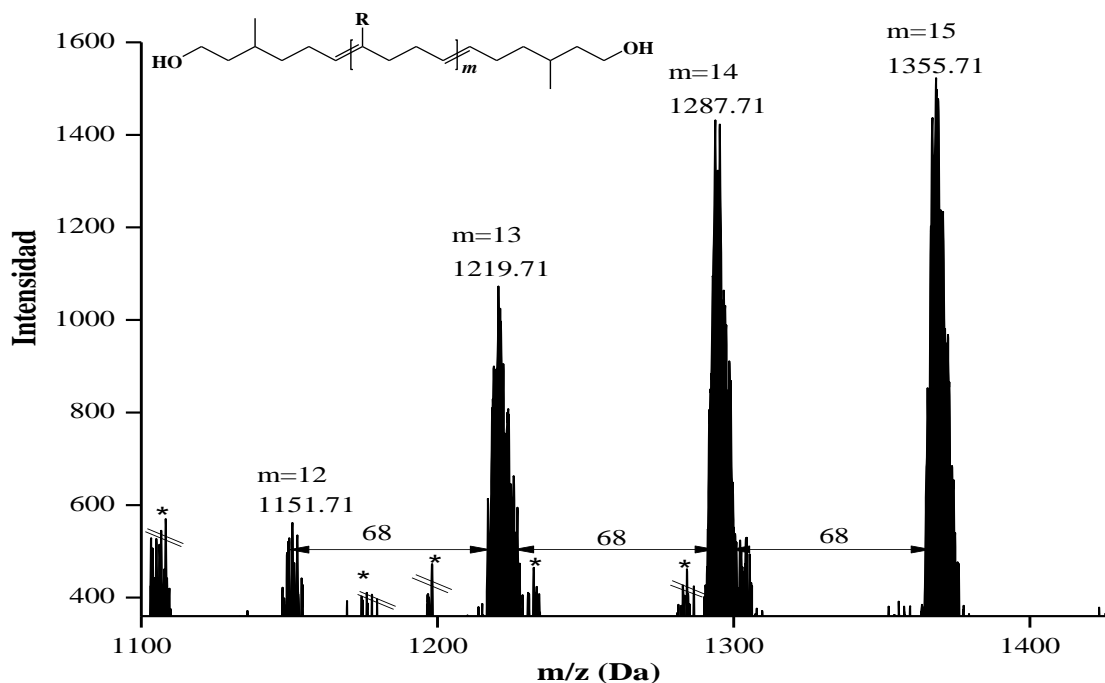
Por otra parte, para esta investigación, se utilizó MALDI-TOF para analizar la distribución de los productos de las reacciones de las degradaciones vía metátesis, ya que la olefina utilizada no es simétrica, se pueden obtener una serie de subproductos con distintas masas moleculares y por MALDI-TOF, se espera ver esa distribución, así como, si predomina alguna masa molecular, es decir, sí se favorece la formación de algún producto. La Figura 4.13 presenta el espectro de masas de los productos de degradación del PB con  $\beta$ c (reacción 8, Tabla 4.2). De acuerdo con el espectro, la distancia media de pico a pico es de 54 Da, la cual concuerda con la masa molar de la unidad repetitiva del monómero, que es de 54 g/mol. Además, el espectro está dominado por una serie de picos que van desde una masa de 1,523 g/mol hasta una masa de 1,901 g/mol, correspondientes a los macrodioles con grupos terminados *bis*-hidroxi (-OH) dopados con iones  $\text{Ag}^+$ . Las masas teóricas se calcularon mediante la siguiente ecuación:  $\text{masa} = m(\text{grupo terminal}) + m(\text{unidades repetitivas}) + m(\text{Ag}^+)$ ;  $m = 228 + m(54) + \text{Ag}^+$ ; donde los valores de las unidades repetitivas del monómero ( $m$ ) varían de  $m = 22$  a  $m = 29$ . La relación molar teórica de PB/ATC que se usó en dicha reacción fue  $m = 20$ , con un peso teórico de 1,308 g/mol. Por lo que, las masas obtenidas de los macrodioles corresponden a un orden de masa muy cercano, es decir, cercanos a  $m = 20$ . Comprobando por MALDI-TOF que se puede tener un control en el peso molecular de los macrodioles sintetizados mediante la degradación del polibutadieno.



**Figura 4.13.** Espectro de MALDI-TOF de los macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno (PB) con  $\beta$ c.

De igual forma que con el polibutadieno, un análisis por MALDI-TOF se usó para analizar la distribución de los productos formados durante la degradación vía metátesis del hule natural usando  $\beta$ c como ATC (*reacción 18*, Tabla 4.2). Como se puede observar, debido a que la olefina utilizada no es simétrica, se pueden obtener una serie de subproductos con distintas masas moleculares. En la Figura 4.14 se muestra el espectro de masas MALDI-TOF, que está dominado por una serie de picos que van desde una masa de 1,151 g/mol hasta una masa de 1,355 g/mol, correspondiente a los macrodioles con grupos terminales *bis*-hidroxi (-OH), dopado con iones  $Ag^+$ . Los valores de las unidades repetitivas del monómero ( $m$ ) varían de  $m = 12$  a  $m = 15$ . La distancia media de pico a pico es de 68 Da, y está distancia concuerda con la masa molar de la unidad repetitiva del monómero de isopreno, que es de 68 g/mol. Aunque no se tiene un control con respecto al peso teórico ( $m = 1$ ), el hule natural puede participar en reacciones de degradación vía metátesis y obtener macrodioles de bajo peso molecular, con distribuciones de pesos moleculares del mismo orden y que se pueden usar en síntesis de poliuretanos. En

la siguiente sección se discute sobre los posibles subproductos formados en estas reacciones, así como, las diferencias entre el control del peso molecular utilizando polibutadieno y utilizando hule natural en las reacciones de degradaciones vía metátesis.



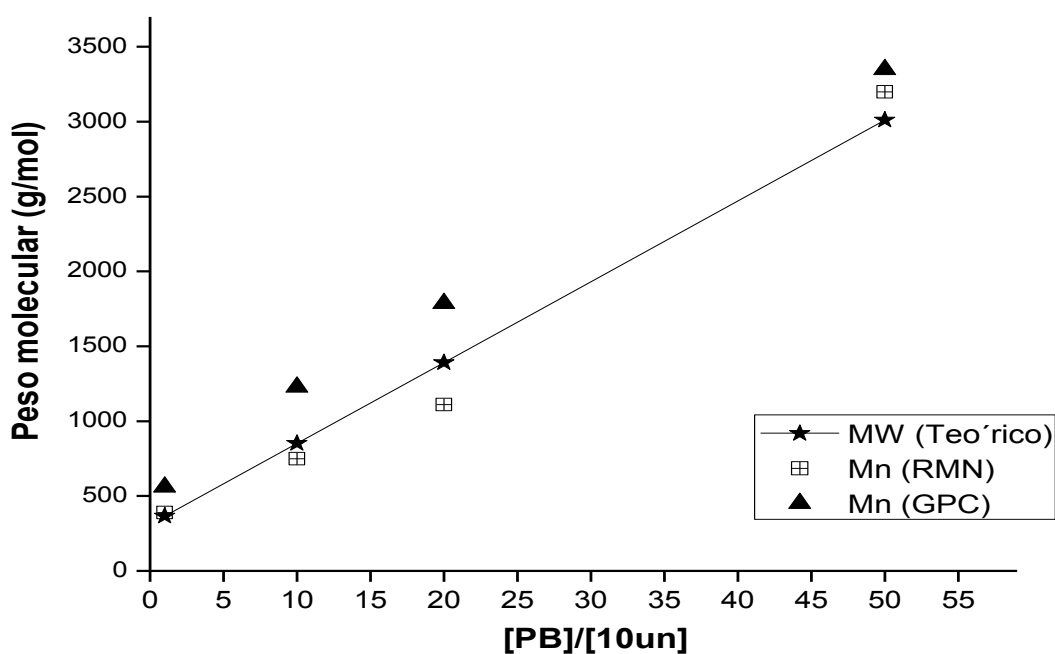
**Figura 4.14.** Espectro de MALDI-TOF de los macrodiolos obtenidos por degradación vía metátesis del HN con  $\beta c$ .

#### 4.2.4 Estudio del peso molecular teórico, por GPC y por RMN para los macrodiolos sintetizados

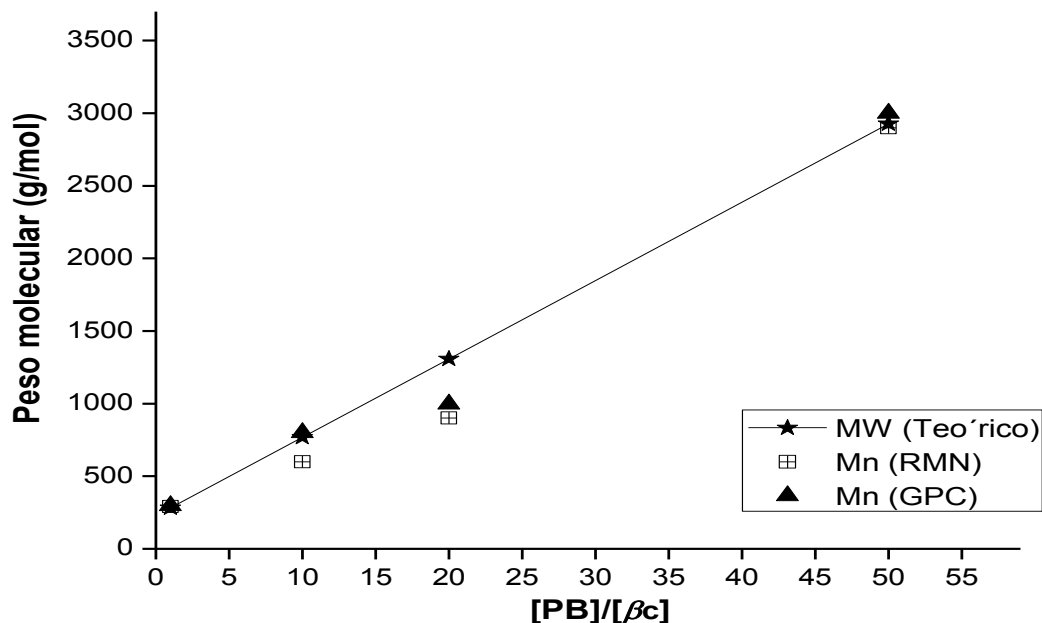
Se observa en las Figuras 4.15 y 4.16 que tanto 10un como  $\beta c$  son ATC efectivos en la degradación vía metátesis del PB, debido a que permitieron controlar el peso molecular de los macrodiolos variando la relación molar  $[PB]/[ATC]$ . Usando 10un como ATC se obtuvieron macrodiolos con pesos moleculares promedio en número de 561, 930, 1,587 y 3,350 g/mol y polidispersidades de 1.5, 1.8, 1.9 y 2.0, esto cambiando la relación molar  $[PB]/[10un] = 1:1, 10:1, 20:1$  y  $50:1$ , respectivamente (reacciones 2-5, Tabla 4.2). Se observaron resultados similares usando  $\beta c$  como



ATC (reacciones 6-9, Tabla 4.2). Los pesos moleculares obtenidos experimentalmente, por GPC, fueron ligeramente más altos que los valores teóricos y pueden explicarse por las diferencias en el volumen hidrodinámico de los macrodioles y los estándares de poliestireno monodisperso utilizados para la calibración. Además, los pesos moleculares obtenidos por análisis de grupos terminales por  $^1\text{H-RMN}$  fueron muy cercanos con los valores teóricos. En las Figura 4.15 y 4.16 se muestra el control del peso molecular teórico de la degradación vía metátesis del PB utilizando 10un y  $\beta\text{c}$  como ATC.



**Figura 4.15.** Control del peso molecular de macrodioles cambiando la relación molar de dobles enlaces de polibutadieno con respecto al 10un (ATC).



**Figura 4.16.** Control del peso molecular de macrodioles cambiando la relación molar de dobles enlaces de polibutadieno con respecto al  $\beta_c$  (ATC).

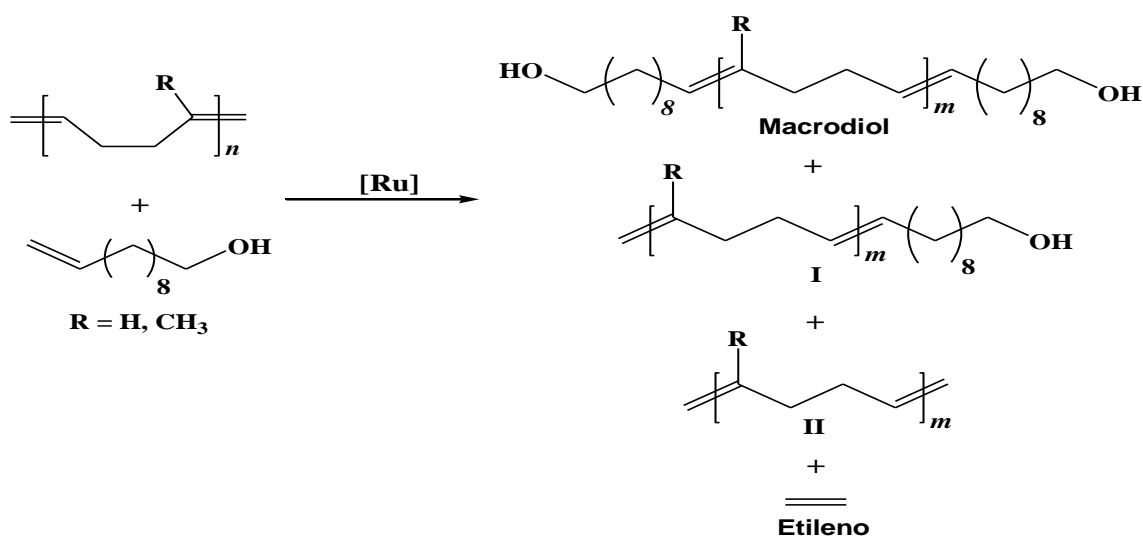
Vale la pena señalar que se obtuvo un mejor control en el peso molecular de los macrodioles mediante las reacciones por degradación vía metátesis de PB y SBS (*reacciones 1-13*, Tabla 4.2) que en las reacciones por degradación vía metátesis de HN (*reacciones 14-19*, Tabla 4.2), a las mismas condiciones de reacción y con los mismos ATC. El HN es un polímero con insaturaciones trisustituidas y dichos sustratos son un desafío para los catalizadores de metátesis. Estudios indican que la reactividad de los polímeros con insaturaciones trisustituidas disminuye notablemente en comparación con los polímeros con insaturaciones disustituidas. Se ha reportado que el HN se degrada mucho más lentamente que el PB y otros polialquenos con insaturaciones disustituidas [63,148-149]. Esto puede explicarse debido a la presencia del grupo metilo directamente unido al doble enlace del HN, el cual impide la reacción de coordinación con el centro activo del metal-carbeno del catalizador, en este caso del catalizador Hoveyda-Grubbs de 2<sup>da</sup> generación. De hecho, estudios de modelado computacional han demostrado que las reacciones de metátesis de olefinas trisustituidas siempre tendrán mayores energías de activación en comparación con las olefinas disustituidas. El centro activo metal-carbeno que tiene un carbeno altamente sustituido muestra una

energía de activación elevada en comparación con el metal-carbeno menos sustituido [150].

Es de destacar que, al variar la relación molar PB/ATC, se controló el peso molecular de los productos a pesar de que las olefinas utilizadas como ATC no son simétricas. Estos resultados indican que ambos ATC (10un y  $\beta$ c) no solo ayudan a regular el peso molecular, sino que también transfieren de manera efectiva la funcionalidad. Como se mencionó anteriormente, las reacciones de metátesis se llevaron a cabo utilizando ATC asimétricos, lo que significa que, además de los macrodioles, se pueden obtener otros compuestos. Por ejemplo, cuando el 10un se usó como ATC en la degradación vía metátesis cruzada del hule (PB o HN), se forman cuatro tipos de productos: **macrodioles**, oligómeros con grupos terminales -OH en un extremo y =CH<sub>2</sub> en el otro (**I**), oligómeros terminados en  $\alpha,\omega$ -vinilo (**II**) y **etileno** (Esquema 4.3). La técnica de <sup>1</sup>H-RMN mostró evidencia de la formación de tales compuestos. En la Figura 4.10 (espectro B), la señal de alrededor de 4.90 ppm se atribuyó a los protones de los grupos terminales de metileno (=CH<sub>2</sub>) correspondiente a los productos **I** y **II**. Sin embargo, la intensidad de dicha señal es mucho menor que la señal correspondiente a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol insaturado a 3,63 ppm. Lo que significa que el equilibrio se desplaza a la formación de macrodioles debido a la liberación de etileno.

Los resultados mostraron que no hay impedimentos estéricos o electrónicos para que los alcoholes grasos o el  $\beta$ c se conviertan por completo en macrodioles. Así, la formación (en bajos rendimientos) de los productos **I** y **II** derivados del uso de un ATC asimétrico (9de, 10un y  $\beta$ c) se puede evitar si antes de la reacción de degradación vía metátesis del hule se lleva a cabo la reacción de *self*-metátesis del ATC. La reacción de *self*-metátesis del 10un o  $\beta$ c puede realizarse de acuerdo con el Esquema 4.1 para producir el ATC simétrico correspondiente (1,20-diol o 1,12-diol, respectivamente) y, el etileno y el TME se pueden separarse fácilmente. Por ejemplo, el etileno puede eliminarse mediante una simple liberación de presión y el equilibrio se desplaza hacia la formación simétrica del ATC, con una alta conversión

(superior al 98 %). Después de esta reacción, en el mismo reactor, con el mismo catalizador, la reacción de degradación vía metátesis puede llevarse a cabo mediante la simple adición de hule (PB, SBS o HN).



**Esquema 4.3.** Productos formados durante la síntesis de macrodioles por degradación vía metátesis cruzada a partir de PB o HN usando 10un como ATC.

#### 4.2.5 Análisis térmico de los macrodioles

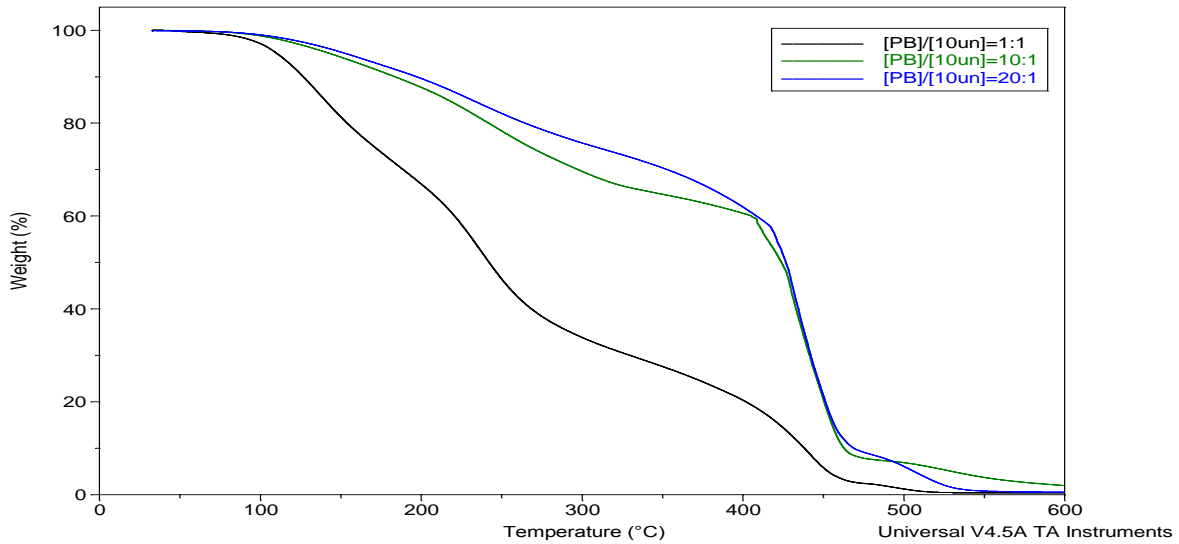
La estabilidad térmica de los macrodioles fue estudiada por análisis termogravimétrico (TGA). El análisis TGA se realizó desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C. En la Tabla 4.3 se reportan las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) a diferentes porcentajes de pérdida de masa (5, 50 y 80 %), para diferentes macrodioles obtenidos a partir de PB con 10un y  $\beta$ c a diferentes relaciones molares hule/[ATC] = 1:1, 10:1, y 20:1, es decir, macrodioles con diferentes pesos moleculares y para macrodioles obtenidos a partir de HN con 10un y  $\beta$ c a una relación molar de [C=C]/[ATC] = 1:1. Como se mencionó anteriormente, los dioles y los macrodioles que pueden ser usados para la síntesis de polímeros por policondensación tienen un peso molecular que varía entre 100 y 3,000 g/mol. Por lo cual, para este estudio se consideraron macrodioles de bajo peso molecular,

es decir, con un peso menor a 3000 g/mol. Tales macrodioles serán utilizados posteriormente para la síntesis de poliuretanos insaturados (capítulo 5).

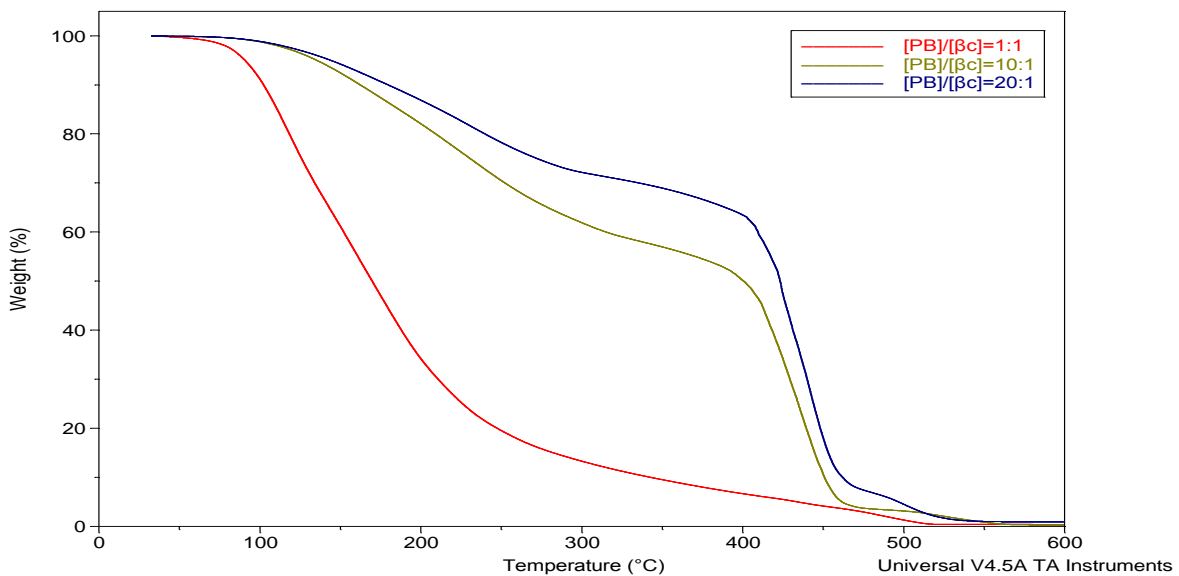
**Table 4.3.** Propiedades térmicas de los macrodioles sintetizados.

Macrodiol	ATC	[C=C]/ [ATC]	GPC (g/mol)		TGA (°C)		
			<i>M<sub>n</sub></i>	<i>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></i>	<i>T<sub>d</sub></i> (5 %)	<i>T<sub>d</sub></i> (50 %)	<i>T<sub>d</sub></i> (80 %)
Macrodiol a partir de polibutadieno							
PB	10un	1:1	561	1.50	109	241	400
PB	10un	10:1	930	1.80	143	423	450
PB	10un	20:1	1,587	1.90	152	426	450
PB	$\beta$ c	1:1	297	1.50	90	169	245
PB	$\beta$ c	10:1	800	1.80	134	400	439
PB	$\beta$ c	20:1	997	2.00	142	422	447
Macrodiol a partir de hule natural							
HN	10un	1:1	2,520	1.60	224	366	389
HN	$\beta$ c	1:1	1,100	2.00	157	357	400

En la Figura 4.17 se muestran los termogramas (TGA) para los macrodioles obtenidos a partir del PB y el 10un, a diferentes relaciones molares. En tal Figura se observa como aumentan las temperaturas de descomposición, conforme aumenta el peso molecular del macrodiol. Al 5 % de pérdida de masa la *T<sub>d</sub>* aumenta de 109 °C a 152 °C, al 50 % *T<sub>d</sub>* aumenta de 241 °C a 426 °C y al 80 % de pérdida de masa el aumento de la *T<sub>d</sub>* va de 400 °C a 450 °C. En la Figura 4.18 se observan los termogramas para los macrodioles obtenidos a partir de PB y  $\beta$ c. En esta Figura se observa como aumentan, de igual forma, las temperaturas de descomposición, conforme aumenta el peso molecular del macrodiol. Así, al 5 % de pérdida de masa, aumenta la *T<sub>d</sub>* de 90 °C a 142 °C, al 50 % aumenta de 169 °C a 422 °C, y al 80 % de pérdida de masa la *T<sub>d</sub>* aumenta de 145 °C a 447 °C.



**Figura 4.17.** Termogramas obtenidos por TGA para los macrodiolos sintetizados a partir de PB y 10un, a diferentes relaciones molares PB/ATC.

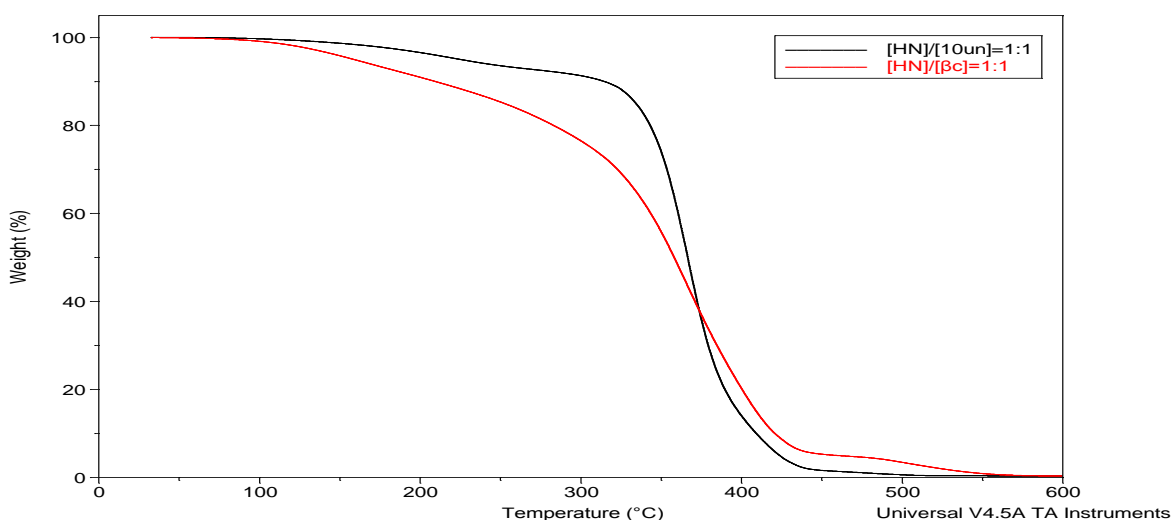


**Figura 4.18.** Termogramas obtenidos por TGA para los macrodiolos sintetizados a partir de PB y  $\beta_c$ , a diferentes relaciones molares PB/ATC.

En la Figura 4.19 se muestran los termogramas para los macrodiolos obtenidos a partir de HN con 10un y  $\beta_c$ , a una relación molar hule/ATC de 1:1. En dichos termogramas se observan cambios significativos en las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ). Por ejemplo, se tiene una temperatura de descomposición, al

80 % de pérdida de masa, de 389 °C cuando se utilizó 10un como ATC y  $T_d$  de 400 °C cuando se utilizó como ATC el  $\beta$ c.

Estos cambios, principalmente se deben a la estructura química de cada macrodiol, ya que algunos provienen del PB o HN y de diferentes ATC como 10 un y  $\beta$ c, lo que se ve reflejado en los diferentes pesos moleculares y en sus propiedades térmicas.



**Figura 4.19.** Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados a partir de HN con 10un y  $\beta$ c, a una relación molar de HN/ATC 1:1.

### 4.3 Optimización del catalizador para la síntesis de macrodioles

Para la realización de este estudio, se sintetizaron macrodioles por degradación vía metátesis cruzada entre el hule industrial polibutadieno (PB) y el alcohol graso 10-undecen-1-ol (10un), usando este último como ATC. En todas las reacciones, la relación molar de los dobles enlaces carbono-carbono del PB respecto a los dobles enlaces del ATC utilizada fue de 10:1, es decir,  $[C=C]/[ATC]=10:1$ . Asimismo, en todas las reacciones se mantuvieron las mismas condiciones de reacción, variando únicamente la relación molar del catalizador Hoveyda-Grubbs 2<sup>da</sup>. generación desde  $[C=C]/[Ru]$  500 hasta 15,000.

En la Tabla 4.4 se muestran los pesos moleculares obtenidos por GPC para cada uno de los macrodioles sintetizados, optimizando el catalizador. Los pesos moleculares variaron desde 765 g/mol hasta 1,720 g/mol. Considerando el número de unidades repetitivas,  $m = 10$ , y los grupos terminales procedentes del ATC, el peso molecular teórico del macrodiol es de 852 g/mol. Acorde con los resultados obtenidos, empleando relaciones molares de catalizador  $[C=C]/[Ru]$  desde 500 hasta 15,000 (de  $2.037 \times 10^{-5}$  a  $6.790 \times 10^{-7}$  moles de Ru), se logró controlar el peso molecular de los macrodioles. El peso molecular teórico es muy similar al experimental. En contraste, cuando se empleó una relación molar de  $[C=C]/[Ru] = 15,000$ , el peso molecular experimental fue prácticamente el doble que el peso molecular teórico.

**Tabla 4.4.** Optimización del catalizador empleado para la síntesis de macrodioles: variación de la relación molar  $[C=C]/[Ru]$ .

No.	Macrodiol (Clave)	$[C=C]/[Ru]^a$	Moles de catalizador	GPC <sup>b</sup> (g/mol)		TGA (°C)		
				$M_n$	$M_w/M_n$	$T_d$ (5 %)	$T_d$ (50 %)	$T_d$ (80 %)
1	PB1-10un	500:1	$2.037 \times 10^{-5}$	765	1.8	142	423	449
2	PB2-10un	1,000:1	$1.018 \times 10^{-5}$	840	2.1	145	424	448
3	PB3-10un	5,000:1	$2.037 \times 10^{-6}$	892	2.5	152	404	448
4	PB4-10un	10,000:1	$1.018 \times 10^{-6}$	927	2.5	158	429	450
5	PB5-10un	15,000:1	$6.790 \times 10^{-7}$	1,720	2.4	151	426	450

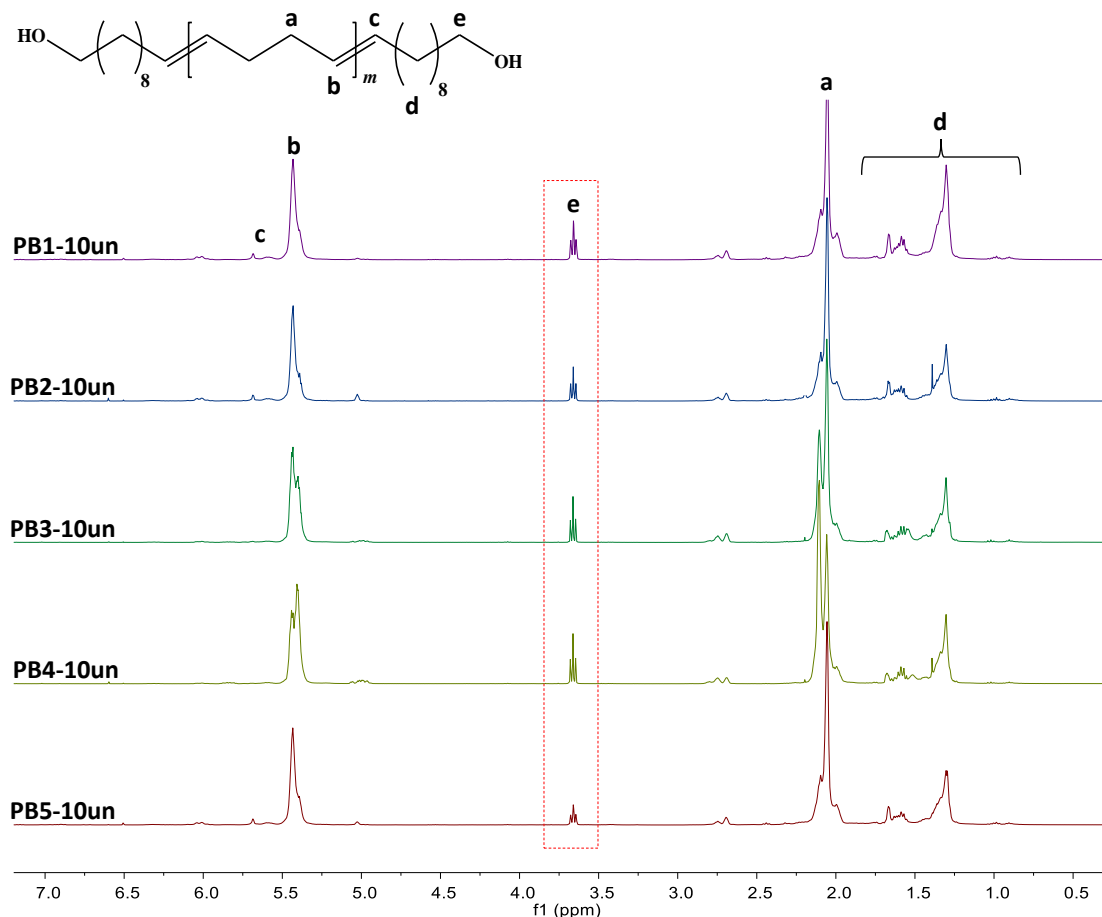
<sup>a</sup>Relación molar de los dobles enlaces carbono-carbono totales (ATC + hule) con respecto a los moles del catalizador [Ru].  
<sup>b</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares de poliestireno monodisperso.

Por otra parte, se realizó un estudio mediante <sup>1</sup>H-RMN para los macrodioles sintetizados, optimizando el catalizador, para comprobar que se puede tener un control en las reacciones de degradación, es decir en la estructura y el peso molecular del macrodiol, cambiando las concentraciones del catalizador. En la Figura 4.20 se muestran los espectros obtenidos. En los espectros PB1-10un, PB2-



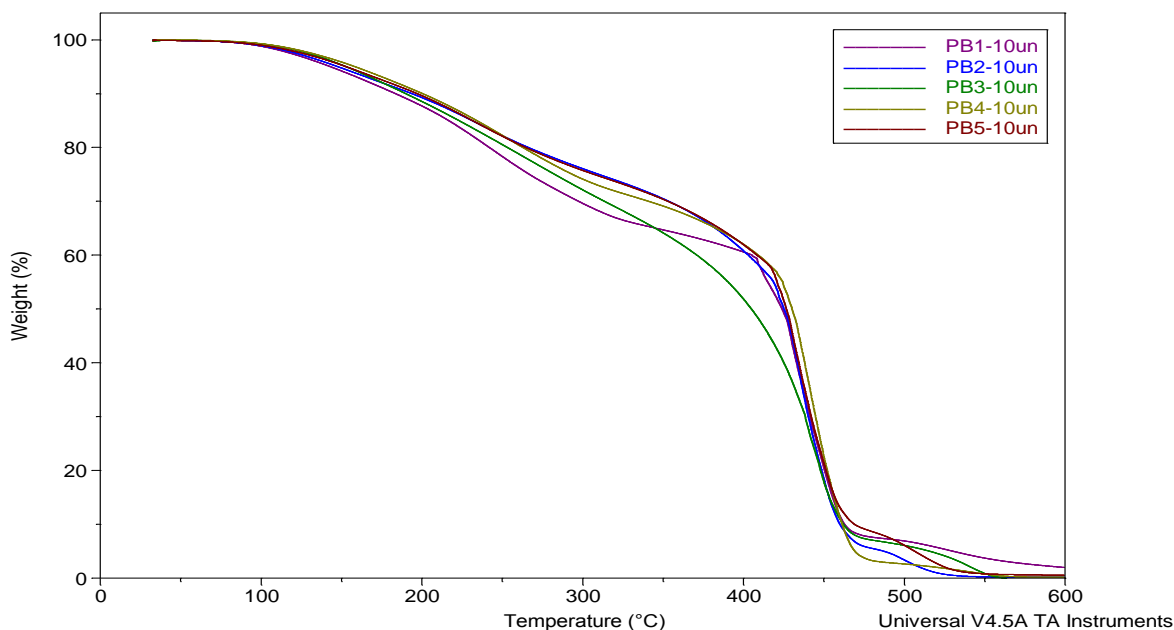
10un, PB3-10un y PB4-10un de la Figura 4.20 (macrodioles 1-4, Tabla 4.4) se observan las señales en el intervalo de 5.6-5.3 ppm, son atribuidas a la formación de los dobles enlaces (-CH=CH-) entre el PB y el 10un. Las señales a 3.53 ppm corresponde a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo (-CH<sub>2</sub>-OH) en el macrodiol insaturado. Esta señal es primordial en el espectro debido a que además de confirmar la formación de los macrodioles, provee una medida del control en el peso molecular. La relación de las intensidades entre esta señal y las señales de los dobles enlaces determinan el peso molecular de los productos. En los espectros mencionados también se observa la señal a 2.0 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno -CH<sub>2</sub>- del PB.

En contraste, en el espectro PB5-10un de la Figura 4.20 (macrodiol 5, Tabla 4.4) se observa una disminución en la señal en 3.53 ppm, esto se asocia al valor de *m* en la cadena principal del macrodiol y a su peso molecular que es de 1,720 g/mol y que es un peso molecular diferente a los otros macrodioles reportados en la Tabla 4.4 (PB1-10un a PB4-10un). Por lo tanto, mediante RMN, se observa que a una relación molar de catalizador de 15,000 no se tiene un control sobre el peso molecular del macrodiol, pero, aun así, se logra degradar el PB, obteniendo macrodioles de bajo peso molecular.



**Figura 4.20.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los macrodioles sintetizados optimizando el catalizador de Ru a diferentes relaciones molares  $[\text{C}=\text{C}]/\text{Ru}$ .

Mediante análisis térmico por TGA se obtuvieron temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) muy cercanas para los diferentes macrodioles (Macrodioles 1-4, Tabla 4.4), ya que tienen la misma estructura y pesos moleculares iguales, aunque cambie la cantidad de catalizador. En la Figura 4.21, se observa que, los valores de temperatura son muy similares, así como, la tendencia de los termogramas para cada macrodiol. Las diferentes  $T_d$  al 5, 40 y 80 % se resumen en la Tabla 4.4. Por lo que, usando cantidades bajas de catalizador, se pueden sintetizar macrodioles con pesos moleculares similares sin afectar sus propiedades térmicas y teniendo un ahorro en el catalizador.



**Figura 4.21.** Termogramas obtenidos por TGA para los macrodioles sintetizados optimizando el catalizador a diferentes relaciones molares  $[C=C]/[Ru]$ .

Finalmente, la síntesis de macrodioles por degradación vía metátesis del polibutadieno usando alcoholes grasos o dioles como ATC puede llevarse a cabo utilizando una mínima cantidad de catalizador (hasta una relación de  $[C=C]/[Ru] = 15,000$ ), teniendo un control en la estructura y el peso molecular del macrodiol. Lo anterior, representa una ventaja para la síntesis de macrodioles, ya que los costos de producción disminuyen al utilizar una menor cantidad de catalizador. Además, el uso de concentraciones bajas de catalizador no afecta en las propiedades térmicas de los macrodioles sintetizados.

## Capítulo V. Aplicación de compuestos telequéricos: Síntesis de poliuretanos insaturados

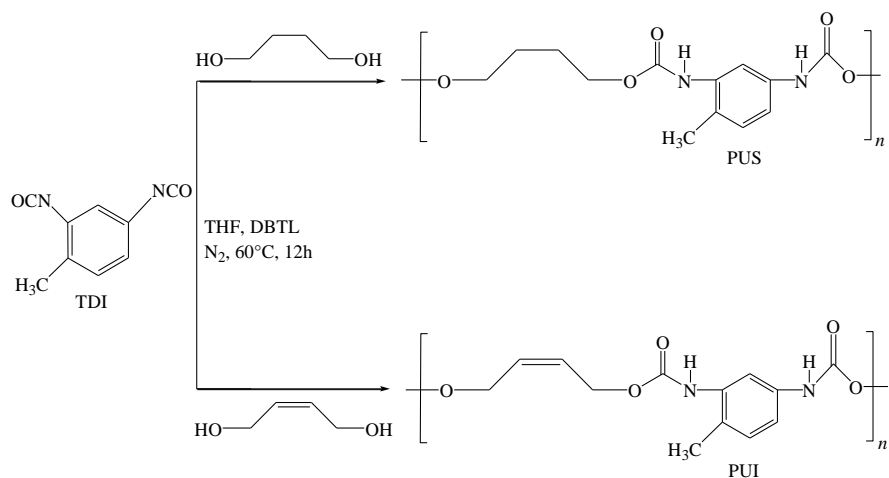
Los Poliuretanos (PU) son una clase de polímeros ampliamente utilizados como: elastómeros, espumas, adhesivos, fibras, embalaje, componentes de automóviles, entre otras aplicaciones. Sin embargo, después de su vida útil, se desechan, sin tomar en cuenta que su degradación es lenta. Los PU son sintetizados a partir de una reacción de policondensación entre un diisocianato y un poliol o macrodiol sintético, obtenido a partir de recursos del petróleo, utilizando como extensor de cadena un diol de cadena corta. Dentro de los dioles más utilizados en la síntesis de poliuretanos esta el 1,4-butanodiol, dando como resultado un poliuretano saturado (ruta convencional). Un PU puede tener dos tipos de segmentos en su estructura: uno es el segmento rígido, formado por el diisocianato y el diol de cadena corta, y el otro es el segmento flexible, formado por el macrodiol o poliol utilizado. El contenido de estos segmentos rígidos y flexibles en el PU dependen de la relación molar utilizada en la reacción de cada componente (diisocianato, diol y macrodiol) y de la aplicación final.

Por otra parte, debido a la acumulación y contaminación derivada de polímeros sintéticos, entre ellos los PU, los cuales se acumulan en vertederos y tardan muchos años en degradarse, estudios recientes sugieren la aplicación de dioles, polioles y macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales y/o renovables [34, 140, 151-155]. Algo en común que tienen estos dioles, polioles y macrodioles es que la mayoría tienen insaturaciones en su cadena principal, lo que los hace diferente a los convencionales. Algunas de las hipótesis planteadas en este trabajo son: ¿Un poliuretano saturado (PUS) puede tener las mismas propiedades que un poliuretano insaturado (PUI)?, ¿Los dobles enlaces en los PUI, pueden ayudar a una mayor degradación del polímero?. Está reportado que un doble enlace tiene más energía que un enlace simple y este puede ser más reactivo lo que podría facilitar la degradación en los polímeros [156-159].

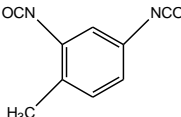
Por todo lo anterior, en este capítulo se realizó la síntesis de diversos poliuretanos insaturados para estudiar sus propiedades, principalmente las propiedades térmicas y mecánicas, y comparar los resultados con las propiedades de poliuretanos saturados. Para hacer tal estudio, tanto los PU insaturados como los saturados fueron sintetizados, empleando el mismo diisocianato y dioles comerciales de igual tamaño y estructura, pero uno de ellos con una insaturación. Por otra parte, se sintetizaron poliuretanos insaturados utilizando macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales, y se estudiaron sus propiedades.

### **5.1 Síntesis y caracterización de poliuretanos saturados e insaturados utilizando dioles**

Para este estudio, se prepararon dos poliuretanos diferentes, un poliuretano saturado (PUS) y un poliuretano insaturado (PUI), utilizando el diisocianato 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) y dos diferentes tipos de dioles, uno saturado y otro insaturado, el 1,4-butanodiol (DBL) y el *cis*-2-buteno-1,4-diol (*cis*-DBL), respectivamente. Los PUS y PUI se sintetizaron mediante una reacción de policondensación entre el TDI y el diol correspondiente a una relación molar de TDI/OH=1.2 ( $[NCO]/[OH]=1.2$ ), como se muestra en el Esquema 5.1. Una vez terminada la reacción, los productos se precipitaron en metanol, se secaron a vacío a 50 °C y se caracterizaron mediante FT-IR, RMN, GPC, TGA y DSC. A continuación, se discuten los resultados obtenidos. Para la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados, los compuestos usados se describen en la Tabla 5.1.



**Esquema 5.1.** Reacción de policondensación entre el TDI y los dioles 1,4-butanodiol y *cis*-2-buteno-1,4-diol.

<b>Tabla 5.1.</b> Compuestos usados en la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados.			
Compuesto	Masa molecular (g/mol)	<i>T<sub>m</sub></i> (°C)	Estado físico (25°C)
<b>2,4-Diisocianato de tolueno (TDI)</b> 	174.20	20-22	Líquido viscoso
<b>1,4-butanodiol (BDL)</b> OH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH	90.12	16-20	Líquido claro
<b><i>cis</i>-2-buteno-1,4-diol (<i>cis</i>-BDL)</b> OH—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —OH	88.12	4-10	Líquido claro

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de los poliuretanos obtenidos de las reacciones de policondensación entre el TDI y el diol. Los rendimientos en todas las reacciones fueron superiores al 90 %. Primero se realizó una reacción entre el TDI y 1,4-butanodiol, para obtener un PUS o PU convencional con pesos moleculares de 3,599 g/mol y 4,500 g/mol (*reacción 1 y 2*, Tabla 5.2). Para la síntesis de un PUI se realizó una reacción entre el TDI y *cis*-2-buten-1,4-diol, obteniendo como productos PUI con pesos moleculares de 3,250 g/mol y 3,325 g/mol (*reacción 3 y 4*, Tabla 5.2). Los PUS y PUI son poliuretanos obtenidos a partir del TDI y el diol, son similares en estructura y peso molecular, ambos son poliuretanos tipo espuma (ver Figura 5.1), la única diferencia del PUI son las insaturaciones en la cadena principal.

**Tabla 5.2.** Resultados de la síntesis de los poliuretanos (PU) y sus propiedades térmicas.

Reacción	Poliuretano	$M_n$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n^a$	Rend. (%) <sup>b</sup>	TGA (°C)		DSC (°C)
					$T_d$ (5%)	$T_d$ (80%)	$T_g$
	PU saturado						
1	PUS	3,599	1.81	98	143.17	298	49.19
2	PUS	4,500	2.40	99	144.50	300.4	47.20
	PU insaturado						
3	PUI	3,325	2.31	99	146.06	306	48.27
4	PUI	3,250	3.15	98	146.10	305	48.15

<sup>a</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.  
<sup>b</sup>Rendimientos calculados por gravimetría.

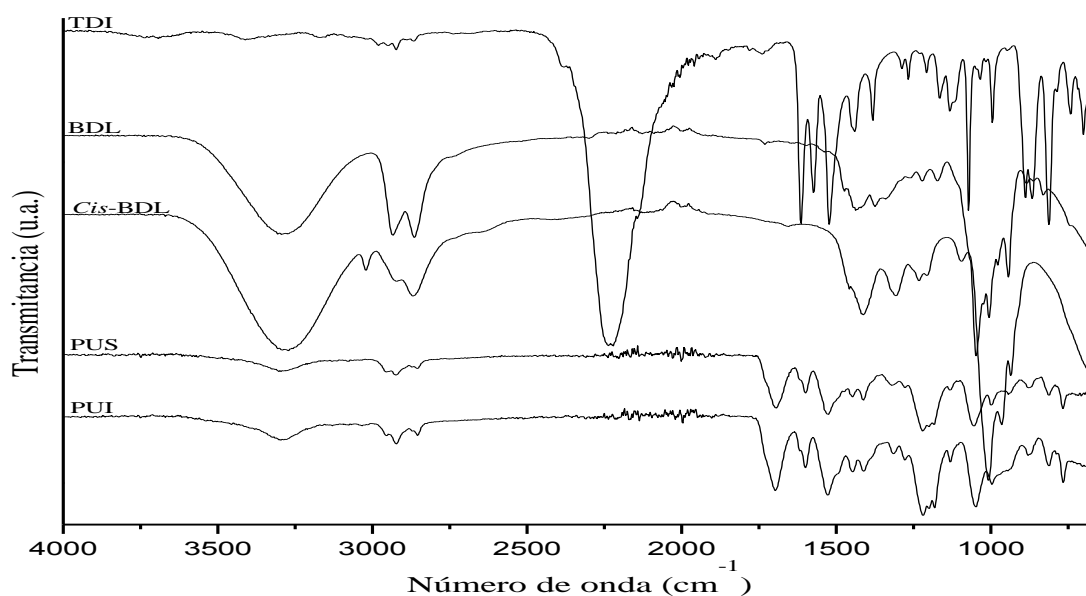


**Figura 5.1.** PUI sintetizado (*reacción 3*, Tabla 5.2).

### 5.1.2 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los poliuretanos sintetizados

Mediante la técnica de FT-IR se observan las señales características correspondientes a los diversos grupos funcionales presentes en los compuestos. La Figura 5.2 muestran los espectros de FT-IR de los reactivos TDI, BDL y *cis*-DBL

empleados en la síntesis; así como los espectros de los poliuretanos obtenidos: PUS y PUI. Las señales principales de los reactivos son, para el TDI el grupo isocianato  $-N=C=O$  en  $2275-2250\text{ cm}^{-1}$ , los grupos hidroxilos de los dioles (BDL y *cis*-BDL) alrededor de  $3290\text{ cm}^{-1}$ , las bandas situadas a  $2940$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $-CH_2-$  alifáticos de las cadenas de los dioles. Para ambos PU, saturado e insaturado, se observan las señales en  $3300-3250\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de N-H de la amida y para el grupo hidroxilo ( $-OH$ ), y las señales de  $1740-1700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión del grupo carbonilo ( $C=O$ ), además, para ambos se observa la ausencia de la señal del grupo isocianato ( $2275-2250\text{ cm}^{-1}$ ), debido a la polimerización y formación de los poliuretanos. Finalmente, las insaturaciones del PUI,  $R_1-CH=CH-R_2$  no pueden ser determinadas por esta técnica debido a que existe una superposición con las señales de los dobles enlaces del anillo aromático en  $1625\text{ cm}^{-1}$ .

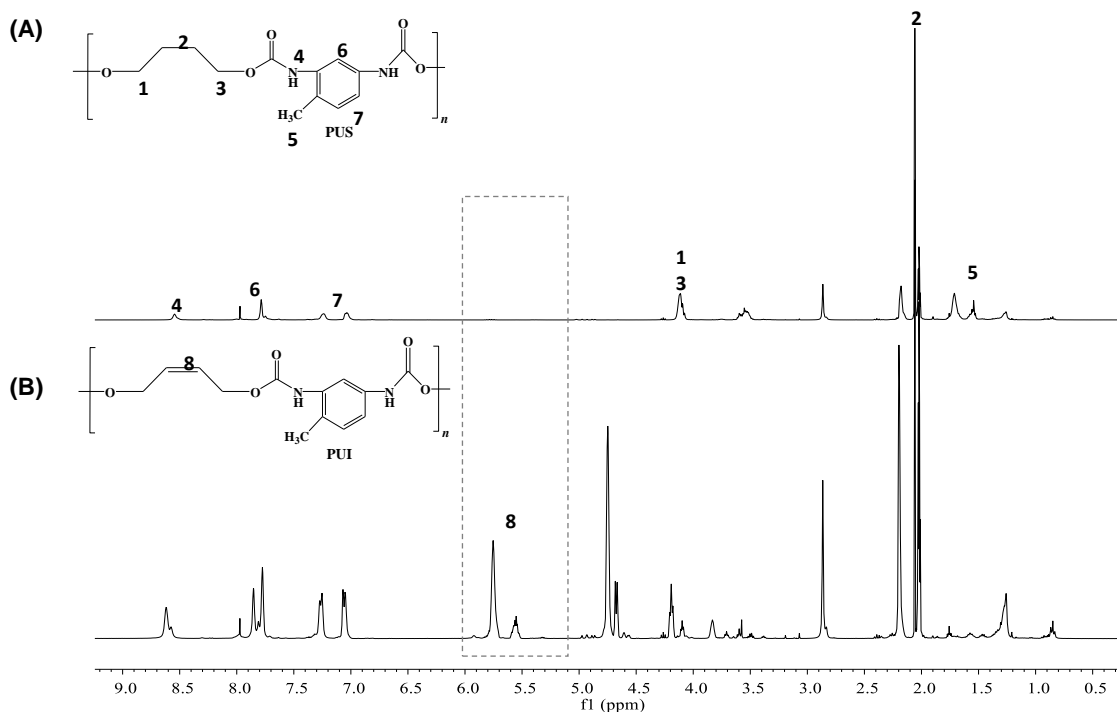


**Figura 5.2.** Espectros de FT-IR de los reactivos TDI, BDL, *cis*-BDL y poliuretanos sintetizados PUS y PUI.



### 5.1.3 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los poliuretanos sintetizados

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en esta investigación proporcionan una mayor información de las reacciones realizadas, para comprobar las estructuras de los poliuretanos, como se muestran en la Figura 5.3 (A) y (B). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observan señales pertenecientes a ambos poliuretanos (PUS y PUI), el grupo amina (NH) en  $\delta = 8.54$  ppm, entre  $\delta = 8.0$  y  $6.9$  ppm se observan las señales de los protones del anillo aromático y confirman la presencia del TDI en los poliuretanos; también, se observan las señales características de los grupos metilenos cercanos a los grupos del oxígeno entre  $\delta = 4.6$ - $3.5$  ppm, la señal del metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) de la cadena principal en los poliuretanos  $\delta = 2.0$  ppm y señales del grupo metilo ( $-\text{CH}_3$ ) en  $\delta = 1.67$ - $1.2$  ppm. Las señales que corresponden a los protones de los dobles enlaces  $-\text{CH}=\text{CH}-$  se observan en  $\delta = 5.9$ - $5.5$  ppm (Figura 5.3 B) confirmando la síntesis de los PUI; a diferencia del PUS, donde no se observan señales en esa región del espectro.



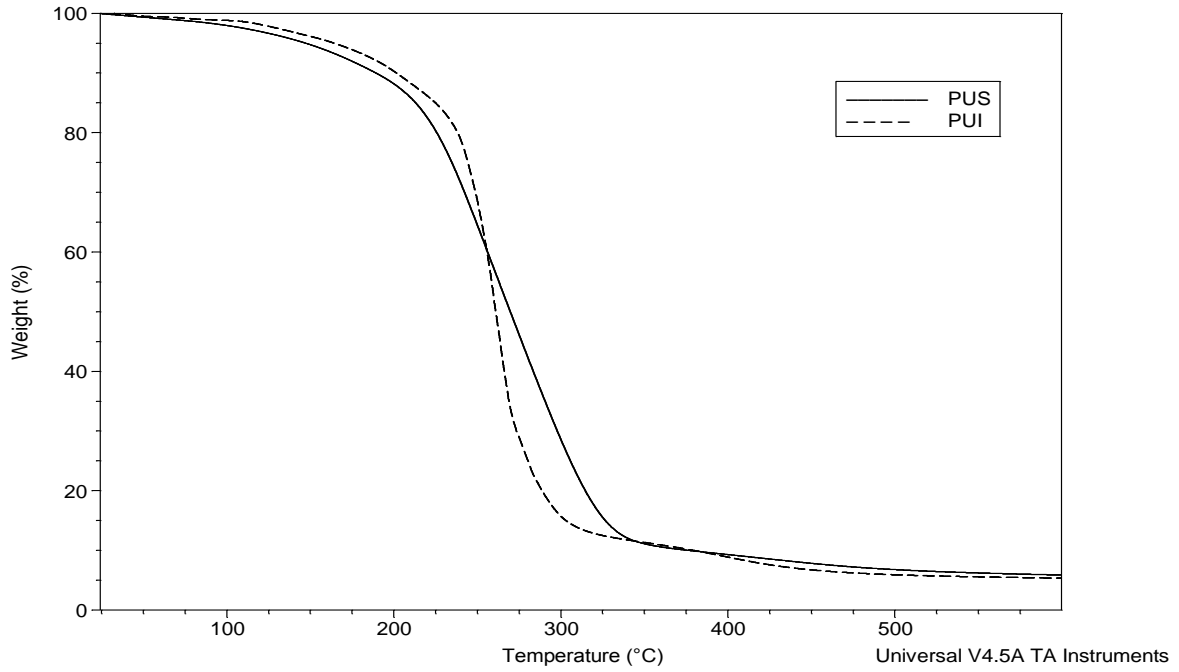
**Figura 5.3.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{d}_6$ ) de los poliuretanos sintetizados PUS y PUI (reacciones 1 y 3, Tabla 5.2).

#### 5.1.4 Estudios térmicos de los poliuretanos sintetizados

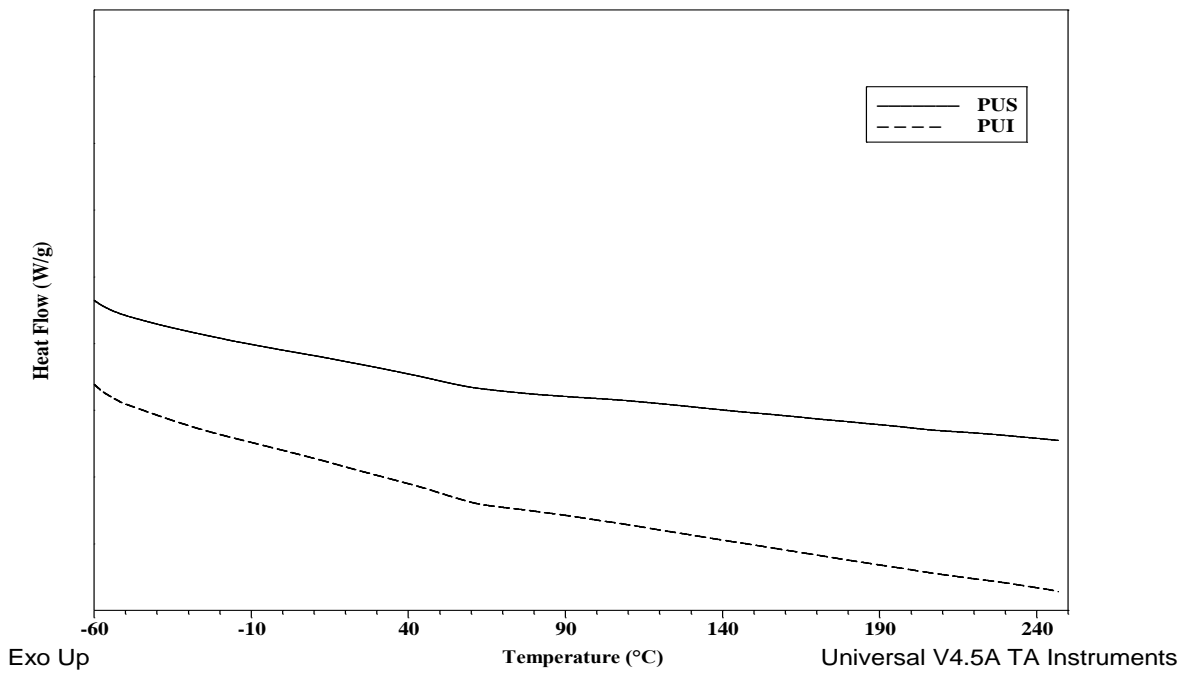
Para este análisis, se determinaron las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) de los poliuretanos a diferentes porcentajes de pérdida de masa, esto mediante Análisis Termogravimétrico. Las  $T_d$  están asociadas a grupos funcionales en los poliuretanos, para PUS y PUI la  $T_d$  está asociada a la descomposición del grupo uretano. En este estudio, también se determinaron las temperaturas de transición vítrea mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la  $T_g$  es la temperatura a la cual fluyen las cadenas del poliuretano, si este se calienta puede cambiar de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, esto es importante, ya que el PUS y el PUI tienen una  $T_g$  alta, debido al tipo de diol utilizado y a la parte del segmento rígido presente en estos poliuretanos.

La estabilidad térmica de los PU fue analizada por TGA, se estudió desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C (Figura 5.4). La primera pérdida de masa para PUS y PUI inicia alrededor de 143 y 146 °C, respectivamente (*reacciones 1 y 3*, Tabla 5.2), y corresponde a una pérdida de masa de la muestra del 5 %. Una descomposición mayor se alcanza aproximadamente a los 298 °C para PUS y 306 °C para PUI, y corresponde a una pérdida de masa del 80 %. Por otra parte, en la Tabla 5.2 se observan para las *reacciones 1 y 3*, una  $T_g$  muy similar para ambos poliuretanos, para PUS  $T_g = 49.16$  °C y para PUI  $T_g = 48.27$  °C, por lo que esta propiedad no se ve afectada por las insaturaciones en los poliuretanos. En la Figura 3.5, se pueden observar los termogramas de DSC para el PUS y el PUI, respectivamente.

Las propiedades térmicas  $T_d$  y  $T_g$  para los PUS y PUI mostradas en la Tabla 5.2 demostraron que las insaturaciones no afectan significativamente en la estabilidad térmica de los PUI, y que es posible obtener PUI con las mismas propiedades térmicas que un PUS o PU convencional.



**Figura 5.4.** Termogramas (TGA) de los PU sintetizados, PUS y PUI (*reacciones 1 y 3, Tabla 5.2*).



**Figura 5.5.** Termogramas (DSC) de los PU sintetizados, PUS y PUI (*reacciones 1 y 3, Tabla 5.2*).

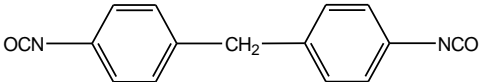
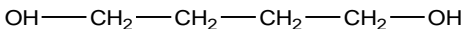

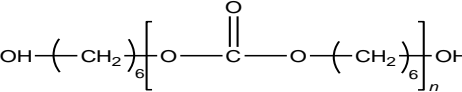
## 5.2 Síntesis y caracterización de poliuretanos saturados e insaturados utilizando dioles y macrodioles

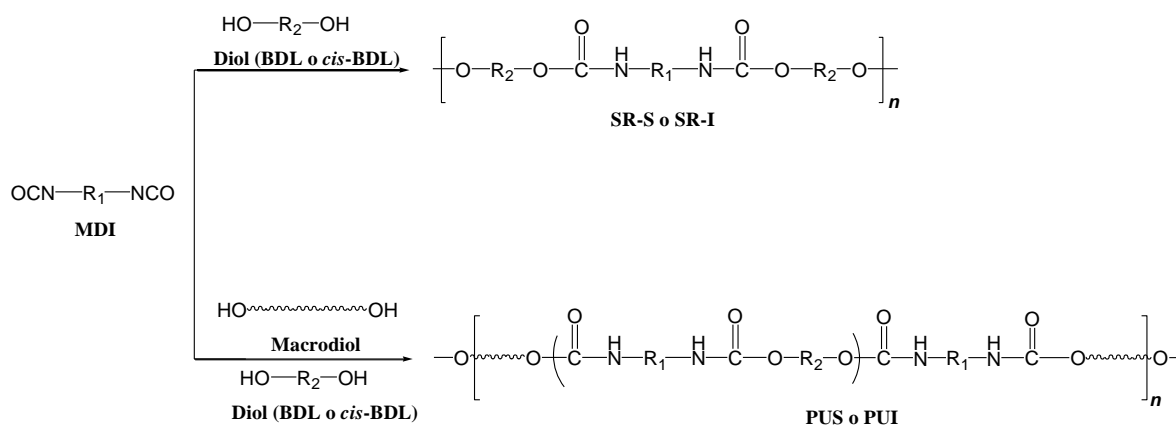
Continuando con el estudio de los poliuretanos insaturados, en esta sección se prepararon otros cuatro poliuretanos diferentes a los obtenidos en la sección anterior. Para la síntesis se usó un diisocianato diferente, el 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), los dioles saturado BDL e insaturado *cis*-BDL, y el macrodiol polihexametilencarbonatodiol "Diol-2000" (los reactivos son descritos en la Tabla 5.3). Primero se llevó a cabo la síntesis de dos poliuretanos rígidos, uno saturado (SR-S) y otro insaturado (SR-I). Posteriormente, se realizó la síntesis de dos poliuretanos flexibles, uno saturado (PUS) y otro insaturado (PUI). La reacción de síntesis para la obtención de los poliuretanos rígidos y flexibles (SR-S, SR-I, PUS y PUI) se presenta en el Esquema 5.2. Una vez terminada la reacción, los poliuretanos fueron colocados en un molde a 100 °C, por 24 hrs.; y se caracterizaron mediante: FT-IR, GPC, TGA, DSC y propiedades mecánicas. A continuación, se discuten los resultados obtenidos. En la Figura 5.6, se muestran los poliuretanos sintetizados. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de los poliuretanos obtenidos de las reacciones de policondensación entre el MDI, el diol y el macrodiol, los rendimientos en todas las reacciones fueron superiores al 90 %.

La síntesis del poliuretano saturado rígido (SR-S) se realizó empleando el MDI y el BDL en una relación molar  $[NCO]/[OH] = 1$ . El SR-S mostró un peso molecular promedio en número de 8,068 g/mol (Tabla 5.4, *reacción 5*). Por otra parte, se sintetizó el poliuretano saturado flexible (PUS) utilizando el macrodiol "Diol-2000", el MDI y el BDL, en una relación molar 1:6:5, respectivamente. El PUS flexible mostró un peso molecular promedio en número de 11,713 g/mol (Tabla 5.4, *reacción 6*). Posteriormente, se realizó la síntesis del poliuretano rígido insaturado (SR-I) mediante la reacción entre el MDI y el *cis*-BDL en una relación molar  $[NCO]/[OH] = 1$ . El SR-I mostró un peso molecular promedio en número de 7,161 g/mol (Tabla 5.4, *reacción 7*). Finalmente, se sintetizó el poliuretano insaturado flexible (PUI) utilizando el Diol-2000, MDI y el *cis*-BDL, en una relación molar 1:6:5,

respectivamente. Tal PUI mostró un peso molecular promedio en número de 15,164 g/mol (Tabla 5.4, *reacción 8*).

**Tabla 5.3.** Compuestos usados en la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados.

Compuesto	Masa molecular (g/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Estado físico (25 °C)
<b>4,4'-Diisocianato de difenilmetano (MDI)</b> 	250.26	--	49	Sólido blanco
<b>1,4-butanodiol (BDL)</b> 	90.12	--	16-20	Líquido claro
<b>cis-2-buteno-1,4-diol (cis-BDL)</b> 	88.12	--	4-10	Líquido claro
<b>Polihexametilencarbonatodiol® (Diol-2000)</b> 	2000	72.4	44	Cera blanca

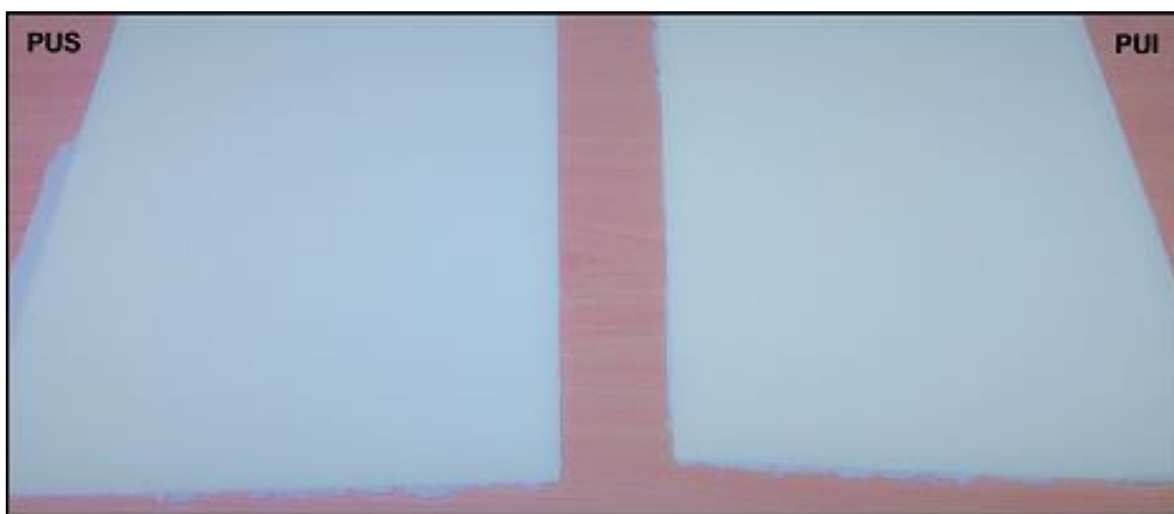


**Esquema 5.2.** Reacción de policondensación para producir poliuretanos rígidos y flexibles.

**Tabla 5.4.** Síntesis y propiedades térmicas de los poliuretanos.

Reacción	Poliuretano	$M_n$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n^a$	TGA (°C)		DSC (°C)
				$T_d$ (5 %)	$T_d$ máx	$T_g$
	PU saturado					
5	SR-S	8,068	11.1	287	322	100.0
6	PUS	11,713	4.3	287	372	-20.5
	PU Insaturado					
7	SR-I	7,161	2.7	272	339	108.0
8	PUI	15,164	5.4	283	363	-19.1

<sup>a</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenidas por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

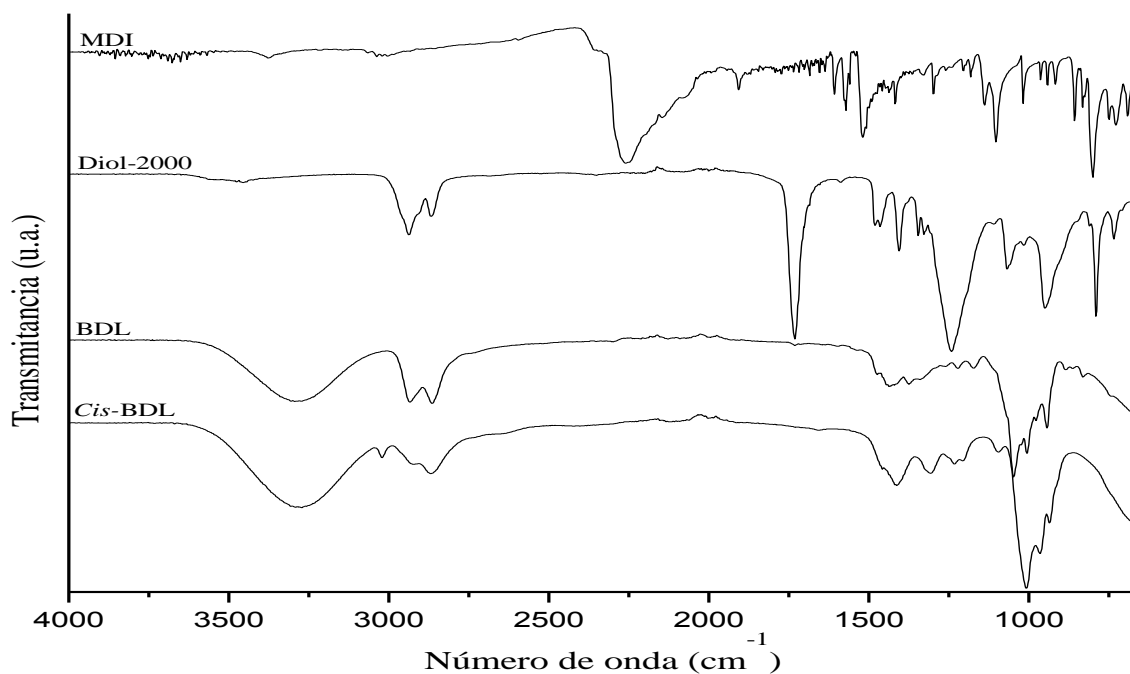


**Figura 5.6.** PUS y PUI flexibles sintetizados (reacciones 6 y 8, Tabla 5.4).

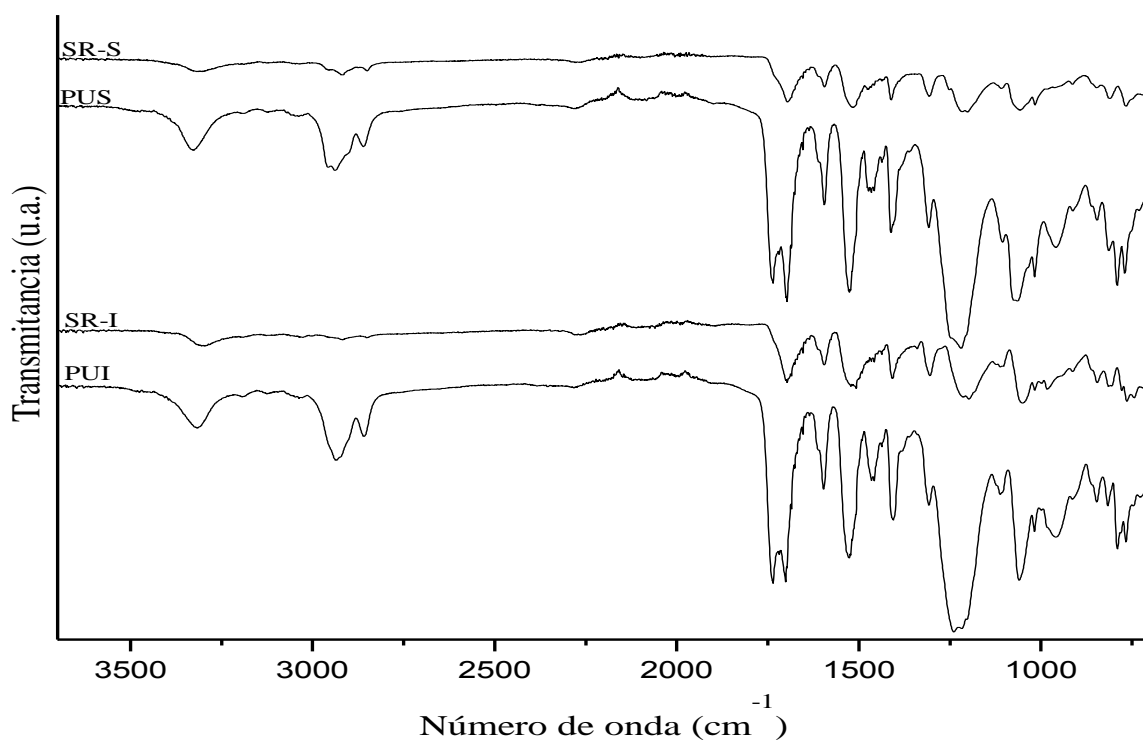
### 5.2.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los poliuretanos sintetizados: SR-S, SR-I, PUS y PUI

Mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) se analizaron los cuatro poliuretanos sintetizados, los poliuretanos saturados rígido (SR-S) y flexible (PUS); y los poliuretanos insaturados rígido (SR-I) y flexible (PUI). En la Figura 5.8 se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos hidroxilos (-OH) correspondientes al diol y al macrodiol en  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ , en el intervalo de  $3446-3329\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas de absorción características de los grupos -NH del grupo uretano, las bandas situadas a  $2940$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos -CH<sub>2</sub>- alifáticos de las cadenas del diol y el macrodiol, que a su vez también aparecen en los PUS y PUI. La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo -N=C=O del MDI a  $2270\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.7) no aparece en el espectro de los poliuretanos obtenidos, tanto en los poliuretanos rígidos (SR-S y SR-I), como en los poliuretanos flexibles (PUS y PUI), indicando que todos los grupos isocianatos han reaccionado con los grupos hidroxilo tanto del diol como del macrodiol, formando los grupos uretanos del poliuretano y, por lo tanto, no hay grupos isocianato libres. Las bandas situadas entre  $1800$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  es conocida como la “región amida I” y se asocia a los grupos carbonilo del uretano, esta banda se observa también en el espectro del macrodiol asociada a los grupos carbonilo de los grupos carbonatos, a esta señal, en el poliuretano, contribuirán tanto los grupos carbonilo procedentes de los grupos carbonatos y/o ésteres del macrodiol, como los procedentes de los grupos uretanos del poliuretano obtenido.

La banda de absorción situada a  $1595\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de tensión en el plano de -C=C de los anillos aromáticos del segmento rígido, la cual se observa en el MDI y en los poliuretanos y la banda a  $1255\text{ cm}^{-1}$  es debida a la vibración de tensión simétrica del grupo -O-C=O en el segmento flexible debido al macrodiol “Diol-2000”, confirmando mediante FT-IR la síntesis de los poliuretanos: SR-S , SR-I, PUS y PUI.



**Figura 5.7.** Espectros de FT-IR de los reactivos MDI, Diol-2000, BDL y *cis*-BDL.



**Figura 5.8.** Espectros de FT-IR de los poliuretanos sintetizados: poliuretano saturado rígido SR-S, poliuretano saturado flexible PUS, poliuretano insaturado rígido SR-I y poliuretano insaturado flexible PUI.

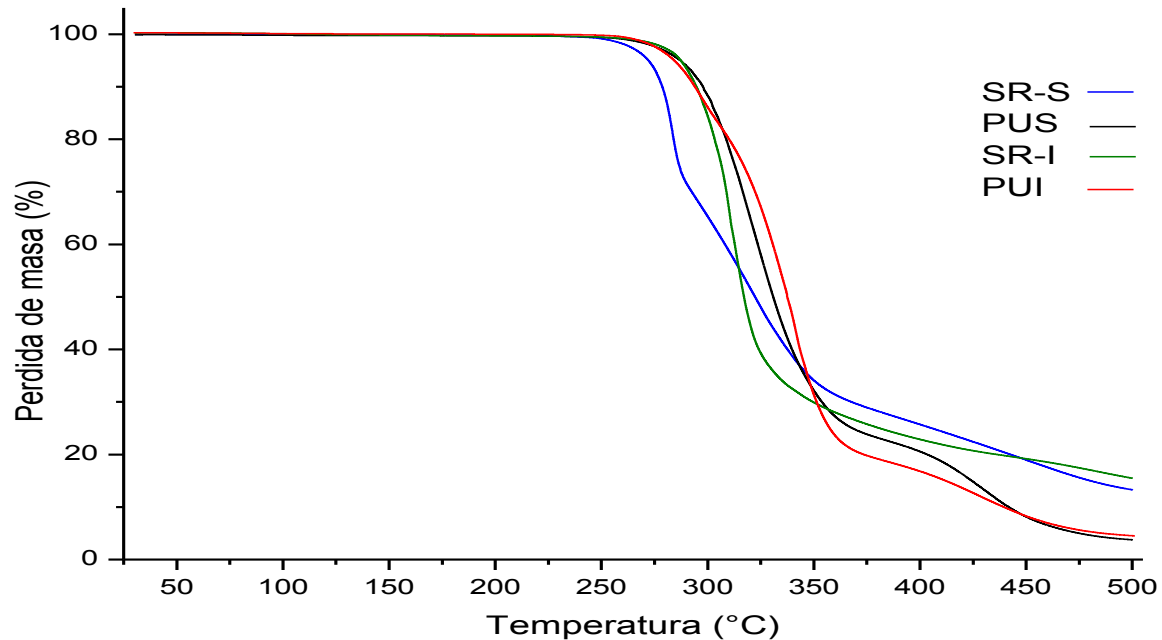


## 5.2.2 Estudios térmicos de los poliuretanos sintetizados: SR-S, SR-I, PUS y PUI

Mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico se estudió la estabilidad térmica respecto a la pérdida de peso de los poliuretanos saturados rígido (SR-S) y flexible (PUS); y de los poliuretanos insaturados rígido (SR-I) y flexible (PUI). Dicho comportamiento depende de múltiples factores, tales como: la estructura química, peso molecular del macrodiol, el tipo de diisocianato, el extendedor de cadena utilizado, la relación entre el segmento flexible y el rígido, y también de la morfología final del poliuretano [123,161-162].

Para investigar el efecto de la parte insaturada en las propiedades térmicas de los poliuretanos, se determinó la  $T_g$  por DSC. En la Tabla 5.4 se observan las *reacciones 6 y 8* con una  $T_g$  muy similar para ambos poliuretanos, para el PUS -20.5 °C y para el PUI -19.1 °C. Asimismo, se observan las *reacciones 5 y 7* (Tabla 5.4) con una  $T_g$  muy similar para los poliuretanos rígidos, de 100 °C para SR-S y 108 °C para SR-I; por lo que esta propiedad no se ve afectada por las insaturaciones.

La estabilidad térmica de los PU fue estudiada por TGA. Se estudió desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C (Figura 5.9). La primera pérdida de masa para los PUS y PUI flexibles inicia alrededor de 287 y 283 °C, respectivamente (*reacciones 6 y 8*, Tabla 5.4), y corresponde a una pérdida de masa de la muestra al 5 % en masa. Esto se puede atribuir a la parte del segmento rígido, que comprende cadenas de dioles en la estructura de los poliuretanos. La descomposición máxima se alcanza aproximadamente a los 372 °C para el PUS flexible y 363 °C para PUI flexible, esto se atribuye a la parte de los segmentos suaves de los poliuretanos y al enlace uretano. Las temperaturas de descomposición son mostradas en la Tabla 5.4. Por lo tanto, las insaturaciones no afectan significativamente en la estabilidad térmica y es posible obtener un PUI flexible con propiedades similares a las de un PUS flexible o PU convencional.



**Figura 5.9.** Termogramas (TGA) de los poliuretanos sintetizados: SR-S, PUS, SR-I y PUI.

### 5.2.3 Propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados: PUS y PUI

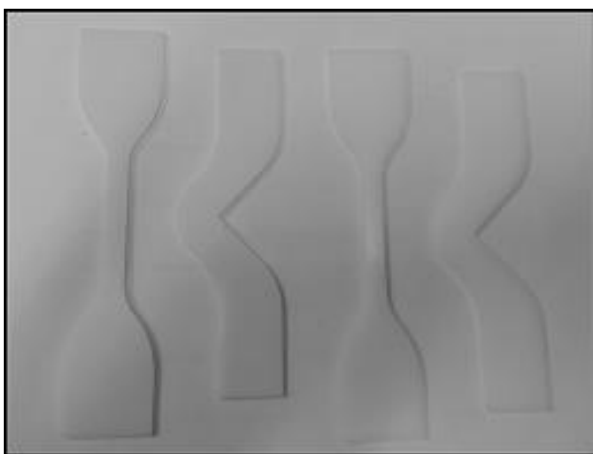
Las propiedades mecánicas son de lo más importante para los materiales debido a que prácticamente todas las condiciones de servicio implican una carga mecánica soportada por el material [123, 160-161]. Para comparar las propiedades de esfuerzo, deformación y dureza entre un PUS flexible y un PUI flexible, se realizó un estudio de propiedades mecánicas.

En la Figura 5.10 se muestran las probetas utilizadas para el ensayo de esfuerzo-deformación y en la Figura 5.11, un ejemplo del ensayo realizado de acuerdo con la norma ISO 52713. Las curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de poliuretanos se exhiben en la Figura 5.12 para el PUS flexible y Figura 5.13 para PUI flexible (*reacciones* 6 y 8, Tabla 5.4). La Tabla 5.5 recopila los datos obtenidos de los ensayos de tracción. En las columnas se presentan los valores de esfuerzo de tracción al 100 %, máximo y de ruptura, la deformación máxima alcanzada por el material cuando rompe y en las dos últimas columnas se presentan los valores

de la dureza (Shore A y D). Como se puede observar en la Tabla 5.5, las propiedades de esfuerzo, deformación y dureza son muy similares, tanto para PUS, como para PUI. Por lo tanto, estas propiedades mecánicas no disminuyen, ni se ven afectada por la incorporación de insaturaciones en la cadena principal del poliuretano.

**Tabla 5.5.** Propiedades mecánicas de un poliuretano saturado flexible (PUS) y un poliuretano insaturado flexible (PUI).

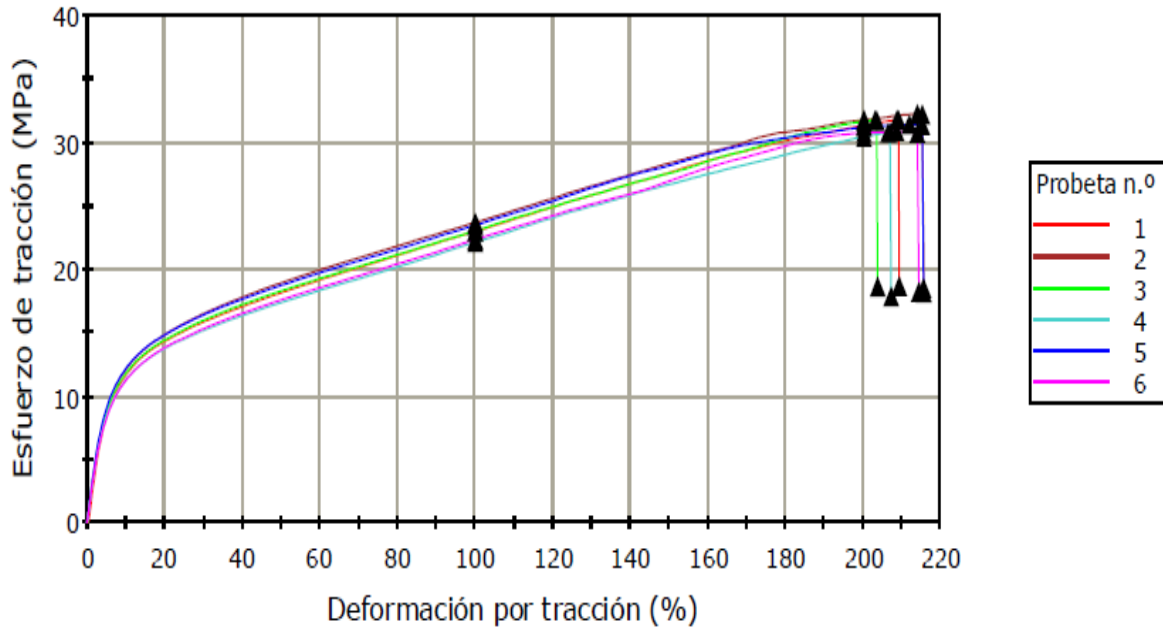
PU	Propiedades mecánicas					
	Esfuerzo al 100 % (MPa)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Esfuerzo de Ruptura (MPa)	Deformación (%)	Dureza (shore A)	Dureza (shore D)
PUS	22.96	31.48	31.43	210.77	96.5	52
PUI	23.55	36.61	36.49	205.10	96	47



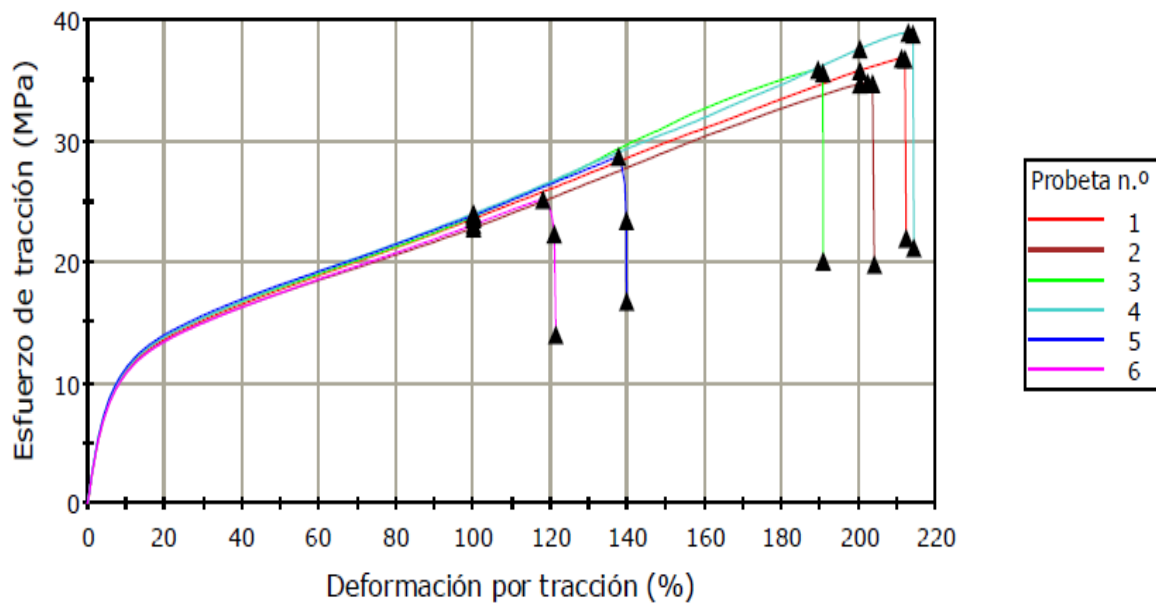
**Figura 5.10.** Probetas de PU utilizadas durante el ensayo de esfuerzo-deformación.



**Figura 5.11.** Ejemplo del ensayo realizado de esfuerzo-deformación para un PUI flexible.



**Figura 5.12.** Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de PUS.



**Figura 5.13.** Curvas de esfuerzo-deformación de las muestras de PUI.

A continuación, se muestran las conclusiones de las secciones 5.1 y 5.2:

Se lograron sintetizar poliuretanos saturados e insaturados por reacciones de policondensación utilizando dos diisocianatos diferentes: 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) y 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI); dos tipos de dioles: uno saturado y otro insaturado (1,4-butanodiol y *cis*-2-buteno-1,4-diol, respectivamente) y un macrodiol polihexametilencarbonatodiol. Mediante las reacciones de policondensación, se obtuvieron poliuretanos saturados e insaturados con pesos moleculares similares, esto para poder estudiar sus propiedades térmicas y mecánicas.

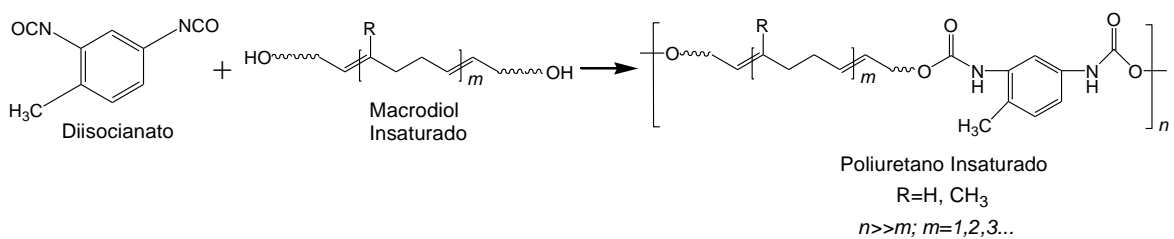
Mediante FT-IR y RMN se comprobó la síntesis de ambos poliuretanos PUS y PUI. Por RMN se identificaron las insaturaciones presentes en los PUI, y la ausencia de señales en la región de  $\delta = 5.9-5.5$  ppm para los PUS.

Las insaturaciones presentes en los PUI no afectaron significativamente las propiedades térmicas  $T_d$  y  $T_g$ , así como, tampoco a las propiedades mecánicas como: esfuerzo, deformación y dureza; por lo tanto, los PUI podrían ser utilizados como poliuretanos convencionales e incluso remplazar a un PUS.

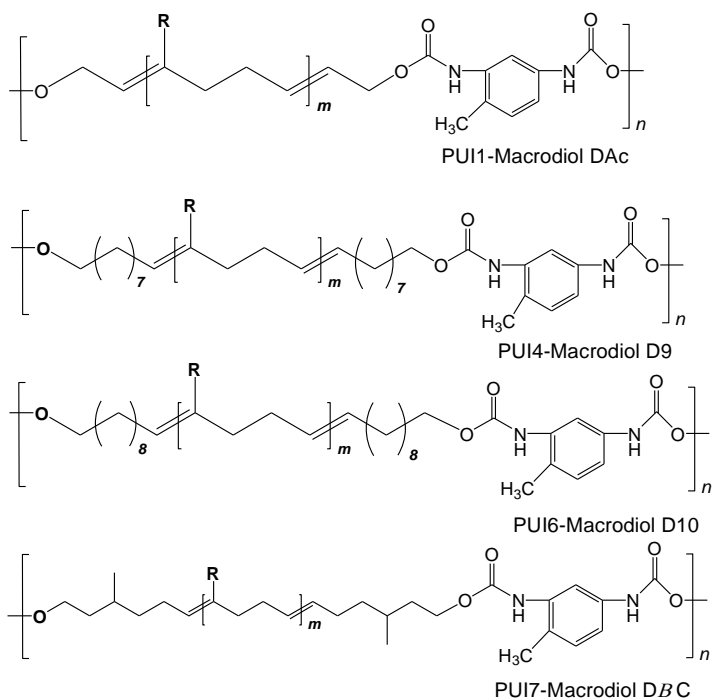
### 5.3 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados utilizando macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales

Como se mencionó al inicio de este capítulo, muchos polímeros, entre ellos los poliuretanos pueden ser sintetizados a partir de dioles, macrodioles y polioles insaturados derivados de recursos naturales [34,140,151-155]. En esta sección se muestra la aplicación de los macrodioles o compuestos telequéricos obtenidos anteriormente (capítulos 3 y 4) [162,163] a partir de diversos recursos naturales como: alcoholes grasos, el monoterpeno  $\beta$ -citronelol y el hule natural (*Hevea brasiliensis*); en la síntesis de poliuretanos insaturados (PUI). En la Tabla 5.6 se resumen los diferentes macrodioles usados para la síntesis de los PUI, así como, las materias primas de los macrodioles, pesos moleculares y propiedades térmicas. Los diferentes macrodioles usados fueron obtenidos por degradación vía metátesis cruzada de hules naturales e industriales y un agente de transferencia de cadena (ATC): *cis*-diacetoxi-2-buteno, 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol o  $\beta$ -citronelol. Los macrodioles usados fueron llamados: DAc, D9, D10 y D $\beta$ c, de acuerdo con el ATC del que provienen (Tabla 5.6).

Para la síntesis de los PUI, se realizó una reacción de policondensación entre el TDI y el macrodiol a una relación molar  $[NCO]/[OH] = 1.2$ , empleando THF como disolvente, a 60 °C, por 12 horas, en atmosfera inerte. Las reacciones de síntesis para los PUI se muestran en el Esquema 3.3. Una vez terminada la reacción, los productos se precipitaron en metanol, se secaron a vacío a 50 ° C y se caracterizaron mediante: FT-IR, RMN, GPC, TGA y DSC.



Tipos de poliuretanos insaturados:



**Esquema 5.3.** Síntesis de poliuretanos insaturados: reacción de policondensación entre el TDI y el macrodiol: DAC, D9, D10 o Dβc.

<b>Tabla 5.6.</b> Macrodiolios usados en la síntesis de poliuretanos insaturados.				
<b>No.</b>	<b>Macrodiol utilizado</b>	<b>Materia prima</b>	<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>Td (°C) (80 %)</b>
1	<p><b>*DAC</b></p>	*Hule natural + <i>cis</i> -diacetoxi-2-buteno	3,572	415
2	<p><b>D9</b></p>	Hule natural+ 9-decenol	2,900	440
3	<p><b>D10</b></p>	Polibutadieno + 10-undecenol	930	450
4	<p><b>Dβc</b></p>	Polibutadieno + β-citronelol	800	439
*Reacción en dos pasos: (1) Degradación vía metátesis del HN en presencia de la olefina <i>cis</i> -diacetoxi-2-buteno. (2) Desprotección en un medio básico del grupo acetoxi, para obtener compuestos telequéricos con grupos <i>bis</i> -hidroxi [103,162].				

En la Tabla 5.7, se muestran los resultados de los poliuretanos insaturados (PUI) sintetizados, los pesos moleculares y las propiedades térmicas. En todas las reacciones los rendimientos fueron superiores al 90 %. Utilizando el macrodiol DAC y D9 se obtuvieron dos PUI de alto peso molecular, los cuales fueron insolubles (*reacciones PUI2 y PUI3*, Tabla 5.7); en las demás reacciones (PUI1, PUI4, PUI5, PUI6 y PUI7) los poliuretanos fueron solubles, mostrando un peso molecular promedio en número de 4,336 g/mol a 20,380 g/mol con índices de polidispersidad de 1.8 a 3.0. La variación de peso molecular se debe a la masa inicial del macrodiol utilizado, debido a que los macrodiolios DAC y D9 provienen de la degradación del hule natural, por lo que tienen mayores pesos moleculares, en comparación con los macrodiolios D10 y DβC, los cuales provienen de la degradación del hule industrial polibutadieno, y tienen menor peso molecular. Estos pesos se ven reflejados en los PUI sintetizados.



**Tabla 5.7.** Síntesis de poliuretanos insaturados utilizando macrodioles a partir de recursos naturales.

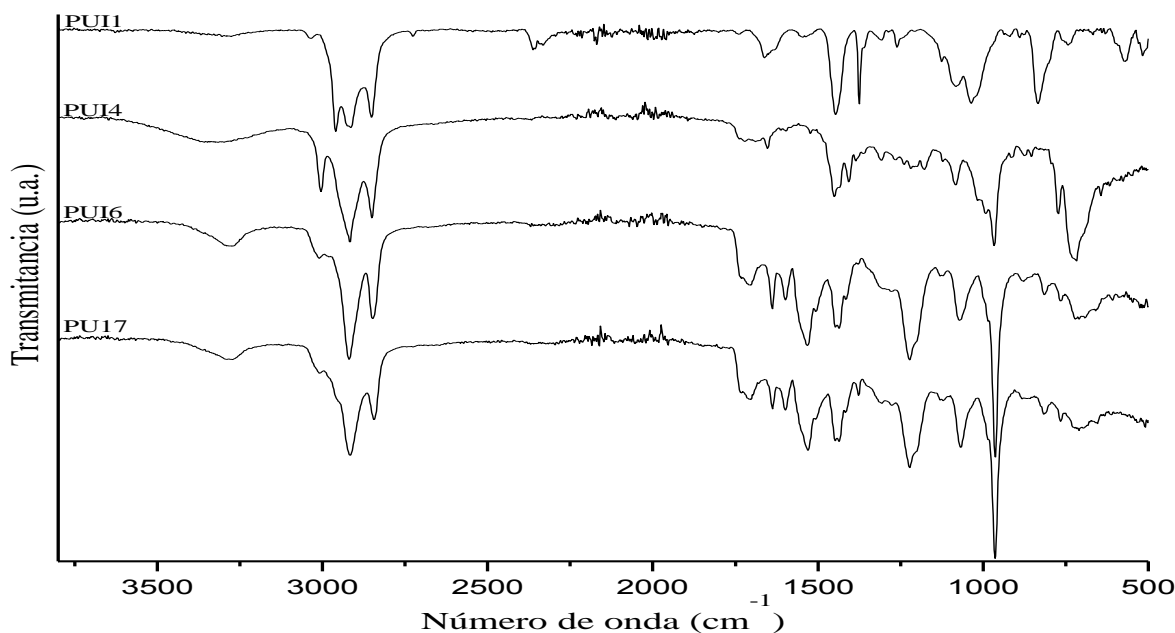
No.	Macrodiol utilizado	PUI Sintetizado <sup>o</sup>	GPC <sup>b</sup>		Rend. (%) <sup>c</sup>	Propiedades térmicas		
			$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$		TGA (°C)		DSC (°C)
						$T_d$ (5 %)	$T_d$ (80 %)	$T_g$
1	DAC	PUI1	20,380	3.0	97	325.7	395.5	-63.5
2	DAC <sup>a</sup>	PUI2	Insoluble	-	98	320.0	397.3	-60.0
3	D9 <sup>a</sup>	PUI3	Insoluble	-	98	280.3	393.5	-62.0
4	D9	PUI4	11,200	2.8	97	160.2	385.1	-62.8
5	D10	PUI5	4,336	3.4	95	248.2	348.0	-62.0
6	D10	PUI6	6,153	1.8	95	235.7	453.6	-64.6
7	D $\beta$ C	PUI7	4,598	2.1	95	218.1	448.8	-66.2

<sup>a</sup>Macrodiol insoluble obtenido a partir de la degradación de hule natural usando catalizador Grubbs de 2<sup>da</sup> gen. <sup>b</sup>El peso molecular en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) fueron determinados por GPC, utilizando estándares de PS monodisperso. <sup>c</sup>Rendimientos calculados por gravimetría.

### 5.3.1 Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales

Mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier se observan las señales características de los poliuretanos: PUI1, PUI4, PUI6 y PUI7, señales muy similares para cada uno de los PUI, ya que los macrodioles son muy similares, teniendo como diferencia grupos metileno -CH<sub>2</sub>-, metilo -CH<sub>3</sub> y el peso molecular. En la Figura 5.14 se observan en el intervalo de 3440-3250 cm<sup>-1</sup> las bandas de absorción características correspondientes de los grupos -NH del grupo uretano. Las bandas situadas a 2940 cm<sup>-1</sup> y 2855 cm<sup>-1</sup> corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos -CH<sub>2</sub>- alifáticos de las cadenas de los PUI, señales proporcionadas por el macrodiol. Las bandas situadas entre 1750 y 1640 cm<sup>-1</sup> se asocia a los grupos carbonilo del uretano. La banda a 1255 cm<sup>-1</sup> es debida a la vibración de tensión antisimétrica del grupo -O-C=O en el segmento flexible debido al macrodiol. La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo

isocianato  $-N=C=O$  del TDI a  $2270\text{ cm}^{-1}$  no aparece en los espectros de PUI, indicando que todos los grupos isocianatos han reaccionado con los grupos hidroxilo del macrodiol, formando los grupos uretanos del PUI y, por lo tanto, no hay grupos isocianato libres, confirmando la síntesis de los poliuretanos insaturados.

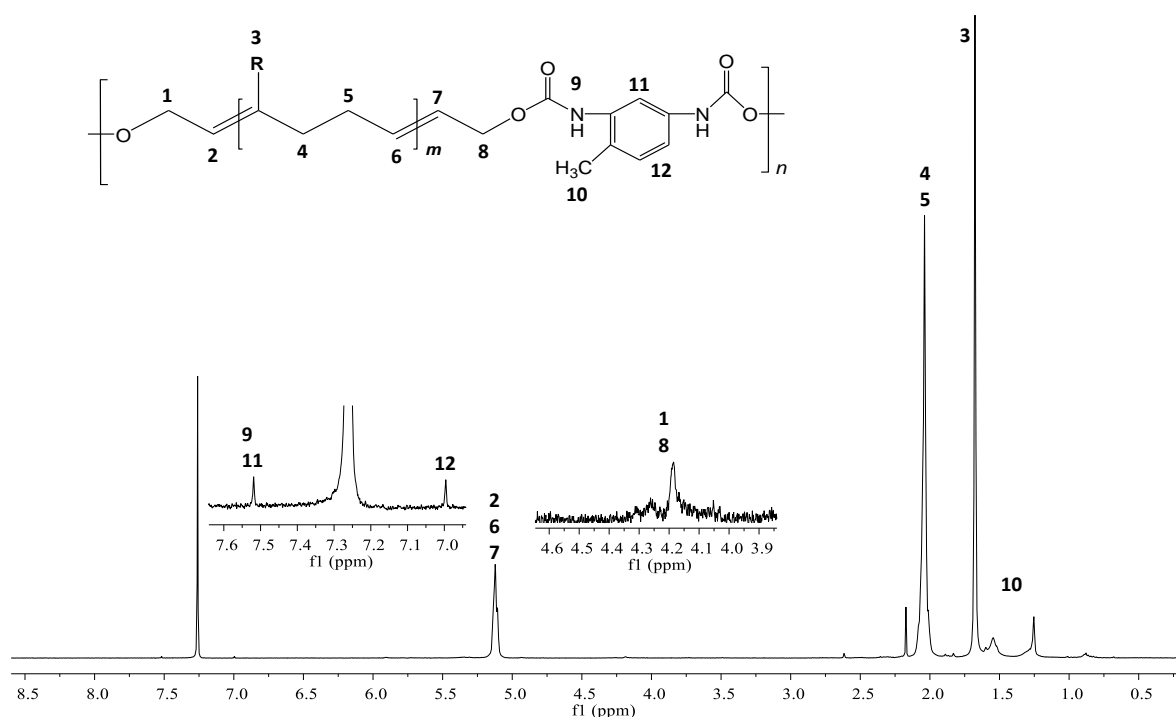


**Figura 5.14.** Espectros de FT-IR de los poliuretanos insaturados sintetizados PUI1, PUI4, PUI6 y PUI7.

### 5.3.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en esta investigación son muy importantes para las reacciones realizadas, ya que ayudan a comprobar la síntesis de los PUI, los metilenos  $-CH_2-$  unidos al oxígeno del grupo hidroxilo, debido a la reacción entre el macrodiol y el TDI, y lo principal, las insaturaciones en los PUI. Las Figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 muestran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los poliuretanos insaturados PUI1, PUI4, PUI6 y PUI7, respectivamente. En todos los espectros se aprecian las señales características de un PUI, muy similares para cada uno. Se observan las señales del anillo aromático del TDI, con baja intensidad,

entre  $\delta = 8.0$  ppm y  $\delta = 7.1$  ppm. Las señales del enlace olefínico ( $R_1\text{-CH=CH-R}_2$ ) en  $\delta = 5.45$  ppm y  $\delta = 5.15$  ppm, esta señal es debido a las insaturaciones presentes en el macrodiol, la cual proviene de las degradaciones vía metátesis del hule natural o industrial y el ATC. La señal en  $\delta = 4.25\text{-}4.10$  ppm se asocia al  $\text{-CH}_2\text{-}$  unido al oxígeno del grupo hidroxilo ( $\text{-OH}$ ), aportado por el macrodiol. En  $\delta = 2.15\text{-}2.05$  ppm se muestran las señales debidas a los metilenos( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) del macrodiol. Y por último las señales de los grupos metilo ( $\text{-CH}_3$ ) en la región de  $\delta = 1.65\text{-}0.8$  ppm. En los espectros se muestran las señales antes mencionadas para cada PUI. Confirmando por RMN la síntesis de los poliuretanos insaturados utilizando los macrodioles a partir de recursos naturales.



**Figura 5.15.** Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del poliuretano PUI1.

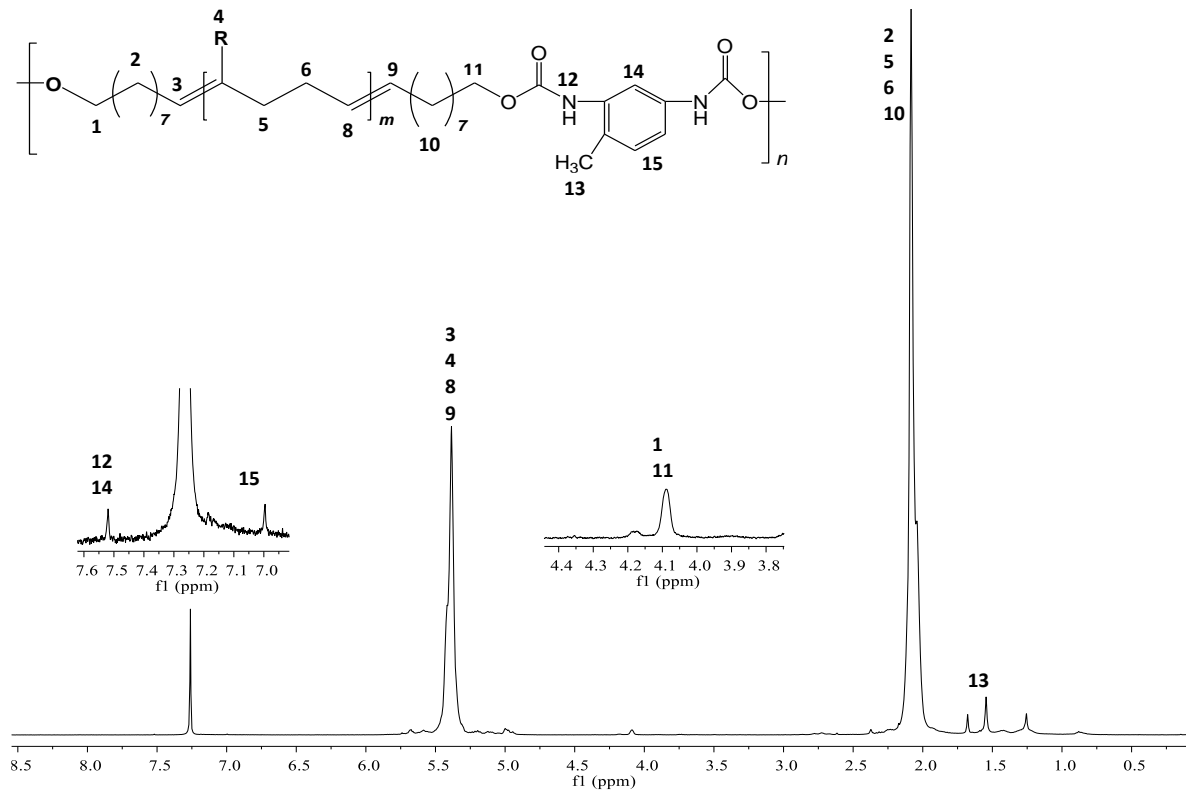


Figura 5.16. Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del poliuretano PUI4.

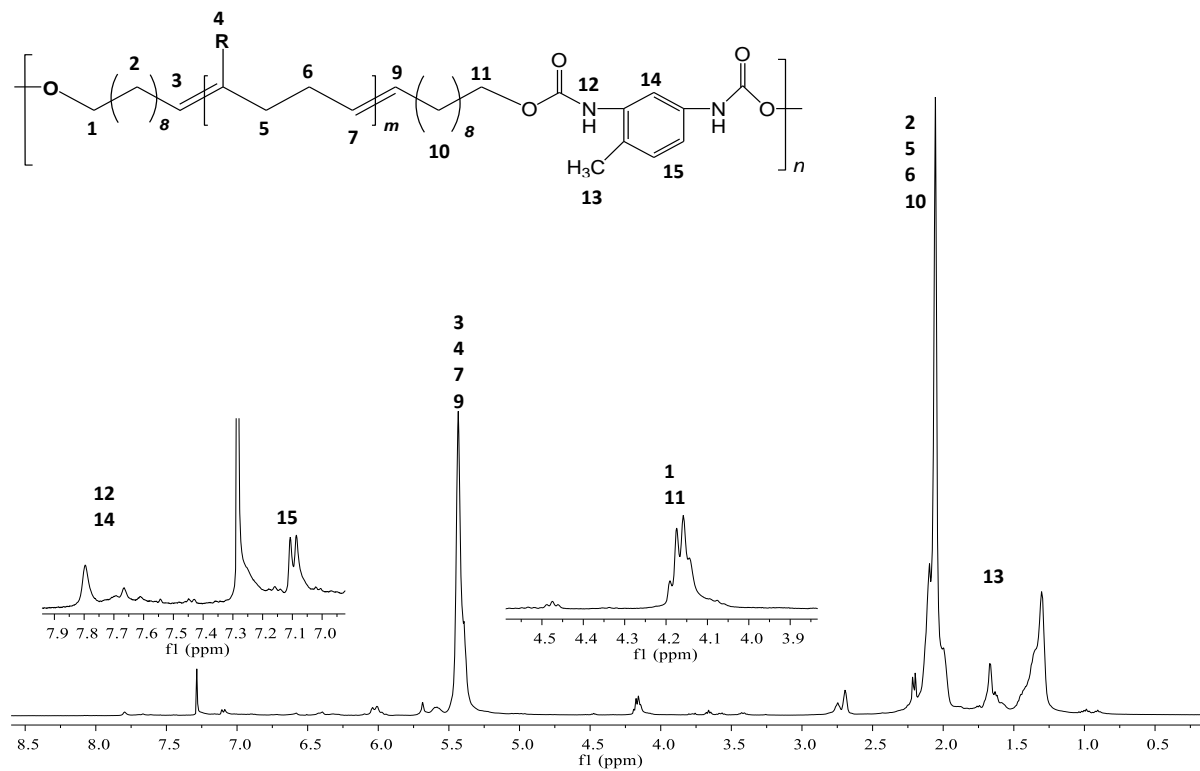
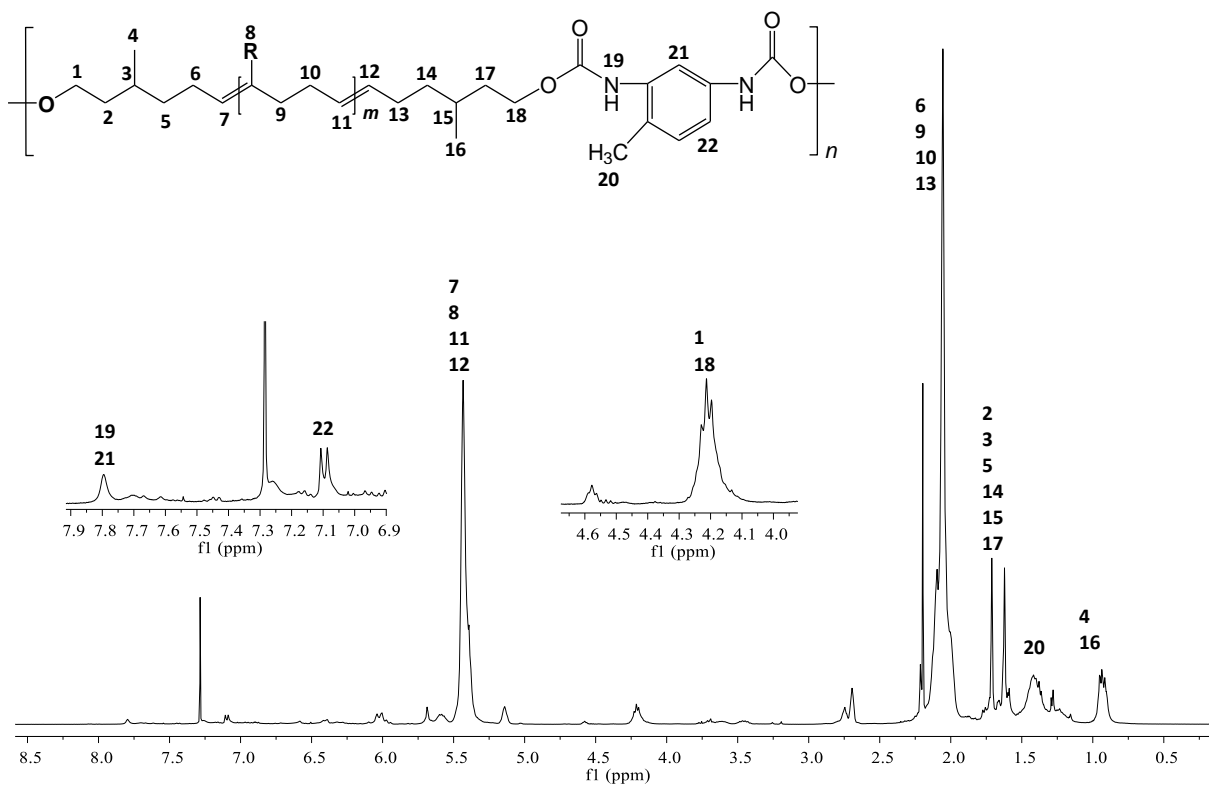


Figura 5.17. Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del poliuretano PUI6.



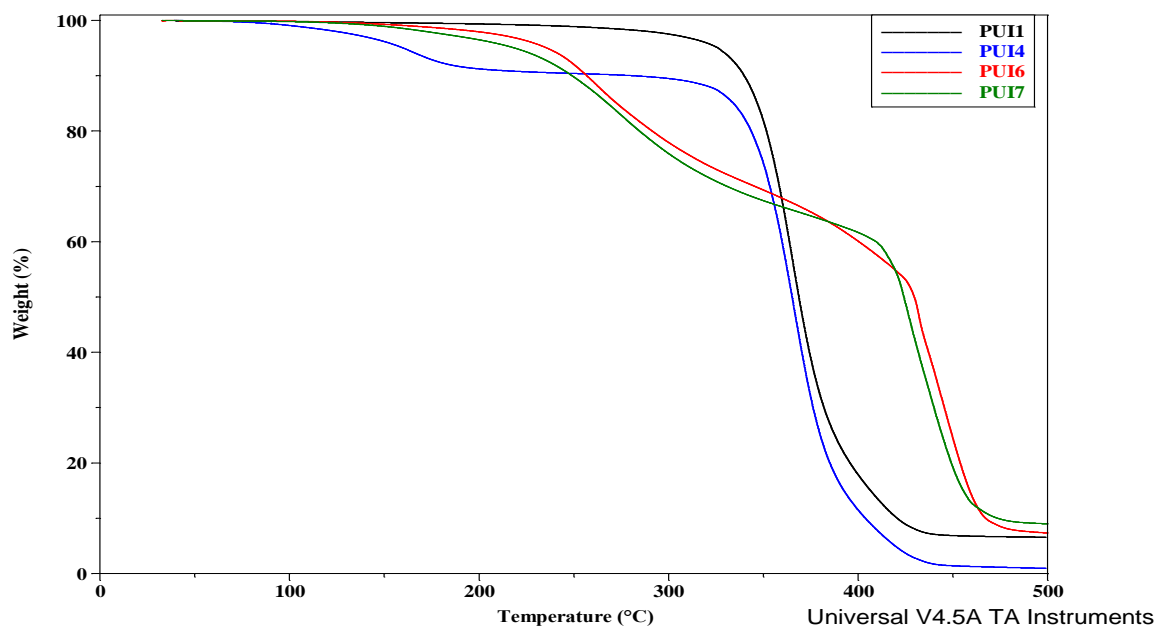
**Figura 5.18.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del poliuretano PUI7.

### 5.3.3 Estudios térmicos para los PUI obtenidos a partir de los macrodioles provenientes de recursos naturales

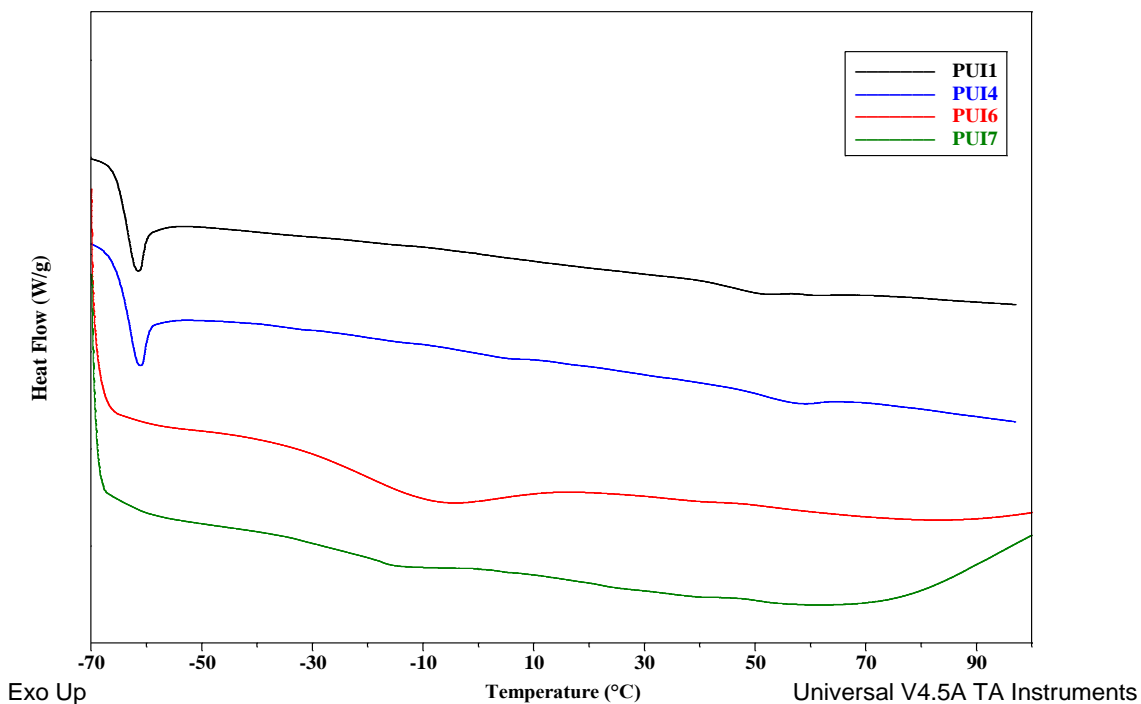
Como se mencionó anteriormente en la síntesis de poliuretanos saturados e insaturados, en este estudio, se determinan las temperaturas de descomposición de los poliuretanos insaturados (PUI) a diferentes porcentajes de pérdida de masa, esto mediante TGA. Las *T<sub>d</sub>* están asociadas a la descomposición de grupos funcionales en los PUI y a la masa molecular del PUI. En este estudio, también se determinó la temperatura de transición vítrea mediante DSC. Se obtuvieron *T<sub>g</sub>* bajas, debido al tipo de macrodiol utilizado y a la parte del segmento suave presente en estos poliuretanos.

En la Tabla 5.7 se presentan las  $T_d$  obtenidas por TGA para cada uno de los poliuretanos insaturados, así como, se presentan las  $T_g$  obtenidas por DSC. Los poliuretanos insaturados sintetizados, utilizando macrodioles de recursos naturales registraron las siguientes temperaturas: PUI1 presenta una  $T_d$  de 397.5 °C y una  $T_g$  de -63.5, PUI4 presenta una  $T_d$  de 385.1 °C y una  $T_g$  de -62.8, PUI6 presenta una  $T_d$  de 453.6 °C y una  $T_g$  de -64.6 y por último, el PUI7 que presenta una  $T_d$  de 448.8 °C y una  $T_g$  de -66.2. En la Figura 5.19 y 5.20 se muestran los termogramas obtenidos mediante TGA y DSC, respectivamente.

Las temperaturas de descomposición al 5 y 80 % de pérdida de masa son altas, en comparación con los otros poliuretanos reportados en esta investigación, eso se debe a que estos nuevos poliuretanos insaturados contienen macrodioles de mayor peso molecular, y eso incrementa las  $T_d$  en los poliuretanos. Los valores bajos de las  $T_g$  se deben a la cadena del macrodiol, ya que son macrodioles que provienen de la degradación de hules naturales e industriales, los cuales tienen una  $T_g$  negativa, y al ser un macrodiol de alto peso molecular y polimerizar, conservan algunas de sus propiedades térmicas en el poliuretano.



**Figura 5.19.** Termogramas (TGA) de los poliuretanos insaturados sintetizados.



**Figura 5.20.** Termogramas (DSC) de los poliuretanos insaturados sintetizados.

A continuación, se describen las conclusiones de esta sección 5.3:

Se lograron sintetizar poliuretanos insaturados utilizando macrodioles a partir de recursos naturales “compuestos telequéricos”. Los diferentes macrodioles usados fueron obtenidos por degradación vía metátesis cruzada de hules naturales e industriales y un agente de transferencia de cadena como: *cis*-diacetoxi-2-buteno, 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol o  $\beta$ -Citronelol. Las masas moleculares obtenidas por GPC para los PUI fueron de 4,336 g/mol hasta 20,380 g/mol, obteniéndose dos poliuretanos (PUI2 y PUI3) de alta masa molecular e insolubles, la masa molecular del PUI depende del tipo de macrodiol utilizado.

Mediante FT-IR y RMN se comprobó la síntesis de los poliuretanos insaturados utilizando macrodioles a partir de recursos naturales, se identificó el enlace uretano por ambas técnicas. Por RMN se identificaron las insaturaciones presentes en los PUI, señal proporcionada por el macrodiol utilizado.

Las insaturaciones presentes en los PUI no afectan las propiedades térmicas  $T_d$  y  $T_g$ . Por lo tanto, en la síntesis de PUI utilizando macrodioles a partir de recursos naturales como hules naturales, 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol o  $\beta$ -citronelol, se pueden obtener poliuretanos insaturados con buenas propiedades térmicas, los cuales pueden sustituir al poliuretano convencional, y degradar en menor tiempo, esto debido a las insaturaciones presentes en la cadena principal del PUI y a la naturaleza de los macrodioles utilizados.



## Capítulo VI. Estudios de biodegradación de poliuretanos saturados e insaturados con microorganismos

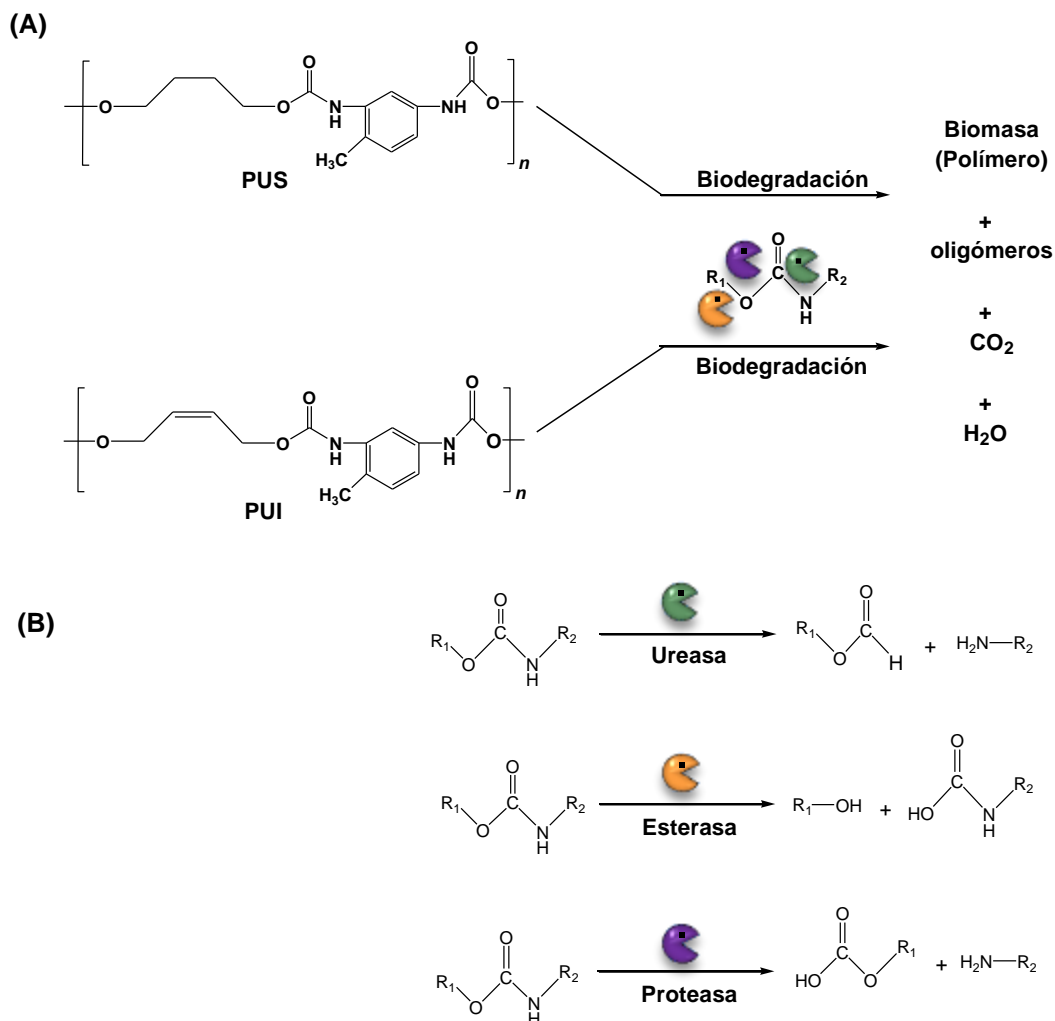
En este capítulo, se realizaron estudios de biodegradación de poliuretanos saturados e insaturados con microorganismos, empleándose dos comunidades microbianas denominadas BP6 y BP8; y el hongo *Cladosporium tenuissimum* A311. Tales estudios se realizaron con el fin de estudiar el efecto de los dobles enlaces presentes en los poliuretanos insaturados (PUI) y ver si tales insaturaciones en la cadena principal, promueven una mayor biodegradación. Para evaluar tal hipótesis, se realizaron y compararon los estudios de biodegradación de un PUI, con el de un poliuretano saturado (PUS) convencional. En general, los PUI fueron obtenidos a partir de dioles, macrodioles y polioles insaturados, que a su vez provenían de recursos naturales y/o renovables. Esto los hace diferentes a los PUS convencionales obtenidos de recursos petrolíferos. La finalidad de emplear dioles insaturados en la síntesis de PUI es favorecer su biodegradación y con ello, disminuir la acumulación y contaminación derivada de polímeros sintéticos [34,140,151-155]. Para este estudio, las comunidades microbianas BP6 y BP8, y el hongo *C. tenuissimum*, antes mencionados, son modelos biológicos para estudiar el efecto de las insaturaciones en la biodegradación de los poliuretanos.

Cabe mencionar que, tanto el PUS como el PUI fueron obtenidos, de acuerdo a lo descrito en el capítulo cinco, mediante la reacción entre el 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) y los dioles: 1,4-butanodiol (diol saturado) y *cis*-2-buteno-1,4-diol (diol insaturado). Los poliuretanos se sintetizaron bajo las mismas condiciones de reacciones y con pesos moleculares muy cercanos; para que básicamente la diferencia entre ellos fueran las insaturaciones presentes en la cadena principal. Ambos poliuretanos son “isoestructurales” y contiene un “segmento rígido” formado por uno de los disocianatos más usados industrialmente (TDI), así como por uno de los dioles más usados como extensor de cadena (1,4-butanodiol) para la síntesis de poliuretanos saturados. Lo característico en estos poliuretanos, es que tienen uno de los grupos funcionales más difíciles de biodegradar por microorganismos “el

enlace uretano y grupos aromáticos debidos al TDI”, así como, unos de los segmentos más difíciles de biodegradar de un poliuretano “el segmento rígido”, haciéndolo un polímero recalcitrante para los microorganismos (Esquema 6.1 A y B). En el esquema 6.1 B, se presentan los posibles sitios de escisión (ataque) del enlace uretano dependiendo del tipo de enzima [164]. A diferencia de otros poliuretanos insaturados que contienen en la cadena principal macrodioles o polioles con grupos funcionales como éteres, ésteres, aminas, carbonato, etc., que facilitan la biodegradación para polímeros.

Como antecedentes a este trabajo, se han realizado estudios de biodegradación con comunidades microbianas, capaces de biodegradar diferentes tipos de poliuretanos como el “*Hydroform*”, un copolímero poliéster poliuretano comercial que contiene hexameten diisocianato (HDI), un poliésterdiol, N-metilpirrolidona y etilenglicoles. Este tipo de poliuretano contiene en su cadena principal grupos ésteres, éteres, aminas, amidas, carbonilos y uretanos, los cuales fueron biodegradados utilizando dos cepas bacterianas BQ1 y BQ8 (formadas por las bacterias de la familia “*Alicyclophilus sp.*”) [165]. Otro estudio se realizó utilizando un poliéster poliuretano de tipo comercial, el cual contiene una mezcla de isocianatos (MDI y TDI) y diferentes poliésterpoliol, los cuales fueron biodegradados por la cepa bacteriana poliuretanolítica “*Alicyclophilus sp.*” [166]. En otro estudio, se reportó la biodegradación de dos barnices, uno a base de poliéster-poliuretano y el otro a base de poliuretano-acrílico (Bayhydrol® y NeoRez™, respectivamente), por comunidades microbianas enriquecidas (BP1h, BP3h, y BP7h); y se encontró que la actividad biodegradativa afectó a los grupos éster, uretano, éter, aromáticos y alifáticos de los compuestos presentes en los barnices [167]. Asimismo, se encontró que el crecimiento de las tres comunidades microbianas probadas fue mayor en el barniz de poliéster-poliuretano. También se han investigado las actividades biodegradativas de hongos para un barniz de poliéster-poliuretano “*Imprani*” y para una espuma de poliéster-poliuretano utilizando varias cepas de hongos “*Cladosporium cladosporioides*”. La espectroscopía FT-IR y el análisis GC-MS mostraron que los grupos éster y uretano fueron atacados a través de la actividad

de enzimas fúngicas. Además, se detectaron actividades considerables de esterasa y baja ureasa, pero no proteasa durante la degradación fúngica [168,169].



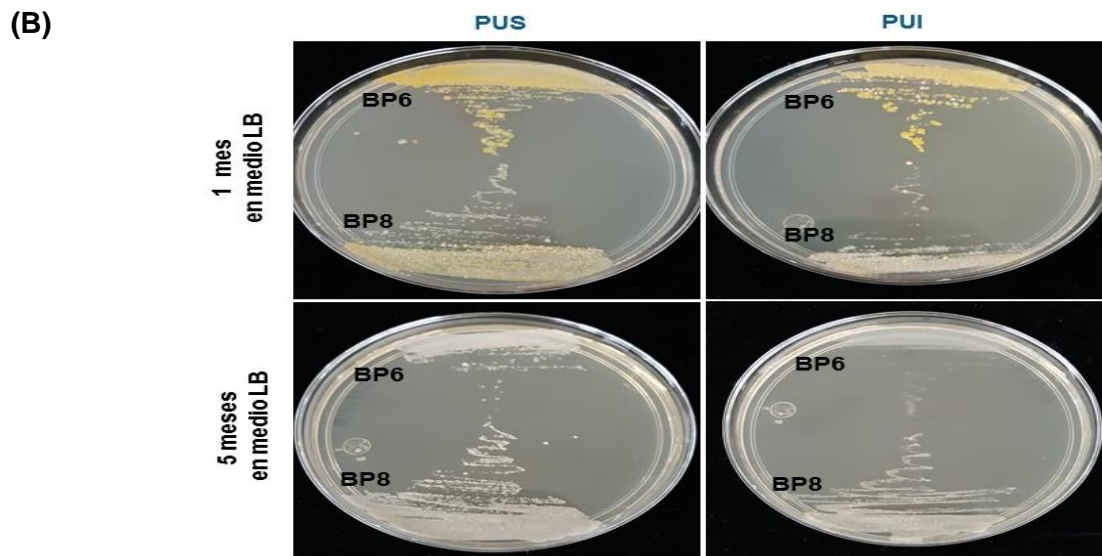
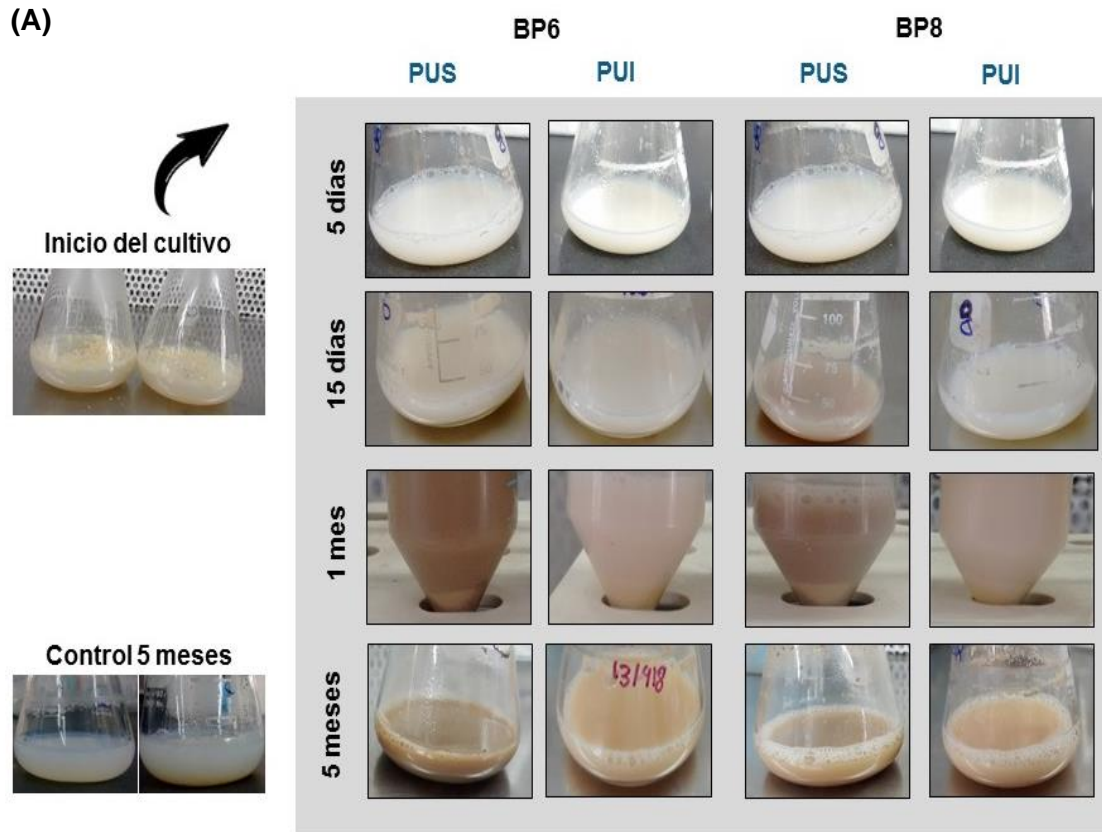
**Esquema 6.1.** Reacción de biodegradación de los poliuretanos PUS y PUI (A). Posibles sitios de escisión (ataque) del enlace uretano en el segmento rígido del poliuretano, esto dependiendo del tipo de enzima (B).

## 6.1 Biodegradación de poliuretanos con comunidades microbianas

Para este estudio se utilizaron dos comunidades microbianas llamadas: BP6 y BP8. Las comunidades se aislaron de espumas diferentes deterioradas y recolectadas del basurero “*El Bordo Poniente*”, Estado de México, las cuales se cultivaron en un medio mineral con un barniz de poliéter poliuretano acrílico (MM-PL) como única fuente de carbono y energía para los microorganismos de cada comunidad. A partir de estos cultivos, se aislaron, estabilizaron y conservaron ambas comunidades. Las comunidades se diferencian una de la otra en el número de bacterias y tipo de microorganismos que contienen, BP6 no contiene los mismos microorganismos que BP8.

Para los estudios de biodegradación, se colocaron el PUS y PUI en estado sólido (0.5 g), esterilizados por UV, en un matraz, el cual contiene el medio mineral MM-PL. Posteriormente, los matraces fueron inoculados con cada comunidad microbiana. Los cultivos se mantuvieron durante 5 meses, a 37 °C y 220 rpm de agitación, tomando muestras a 1, 2 y 5 meses. También se puso un control para cada tiempo de cultivo, el cual contenía la muestra de poliuretano y MM-PL (el matraz no fue inoculado). Las muestras de PUS y PUI se caracterizaron mediante FT-IR, GPC y análisis térmico (TGA y DSC). A continuación, se discuten los resultados obtenidos.

En la Figura 6.1 A se muestran los medios de cultivo para el PUS y para el PUI con las comunidades microbianas BP6 y BP8, en los distintos tiempos evaluados: inicio del cultivo, 5 días, 15 días, 1 mes y 5 meses. Asimismo, se muestra el control a 5 meses (sin microorganismos). En dicha Figura, se observan cambios de color en el medio de cultivo, esto asociado al crecimiento de las comunidades microbianas BP6 y BP8. Además, el control no inoculado, no presentó cambio de color con respecto al tiempo, es decir, después de 5 meses.



**Figura 6.1.** Cultivos de los poliuretanos PUS y PUI con las comunidades microbianas BP6 y BP8 a diferentes tiempos de cultivo (A). Viabilidad de las comunidades microbianas en cultivos con PUS y PUI en medio LB (B).

También se hizo un análisis sobre la viabilidad de las comunidades microbianas en cultivos con PUS y PUI en medio LB (LB: medio Luria Bertani, medio rico con NaCl, extracto de levadura y peptona caseína) (Figura 6.1 B). Este análisis se realizó ya que los poliuretanos pueden ser tóxicos para las comunidades microbianas, y de ser así, no habría crecimiento de los mismos, y por lo tanto, no habría biodegradación. Para el estudio de viabilidad, se tomaron muestras de los medios de cultivo a 1 y 5 meses, donde se observa un crecimiento de las comunidades microbianas BP6 y BP8, esto debido tanto al crecimiento de BP6 y BP8 en los medios de cultivos con los poliuretanos.

Una vez transcurrido el tiempo de cultivo, los poliuretanos fueron lavados con agua destilada, con el fin de quitar las bacterias del poliuretano y secados a vacío a 30 °C, para después, continuar con la caracterización de los poliuretanos. En la Tabla 6.1 se muestran los pesos moleculares determinados por GPC para los poliuretanos PUS y PUI, a diferentes tiempos de cultivo. Acorde con tales resultados, para el PUS el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) cambió de 2,743 g/mol a 2,487 g/mol y a 2,115 g/mol, después de 5 meses de cultivo, con los consorcios BP6 y BP8 (biodegradaciones 3 y 4); respectivamente. Asimismo, para el PUI se registró una variación de peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), de 2,631 g/mol a 2,129 g/mol y a 2,110 g/mol, también después de 5 meses de cultivo, con las comunidades microbianas BP6 y BP8 (biodegradaciones 7 y 8); respectivamente. La variación en tanto en el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), como en el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), y en el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) se atribuyen a los cambios en las cadenas y estructuras de los poliuretanos debido al ataque de las comunidades microbianas, y a la formación de cadenas de menor tamaño.

**Tabla 6.1.** Pesos moleculares de los poliuretanos con las comunidades microbianas BP6 y BP8.

No.	Muestra	Tiempo de cultivo (mes)	Peso molecular		
			GPC <sup>a</sup>		
			$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$
	PU Saturado				
	PUS-Control	0	2,743	6,338	2.3
1	PUS-BP6	1	2,593	5,956	2.2
2	PUS-BP8	1	2,319	6,017	2.5
3	PUS-BP6	5	2,487	6,061	2.4
4	PUS-BP8	5	2,115	5,655	2.6
	PU Insaturado				
	PUI-Control	0	2,631	5,884	2.2
5	PUI-BP6	1	2,378	5,749	2.4
6	PUI-BP8	1	2,225	5,148	2.3
7	PUI-BP6	5	2,129	5,105	2.3
8	PUI-PU8	5	2,110	5,011	2.3

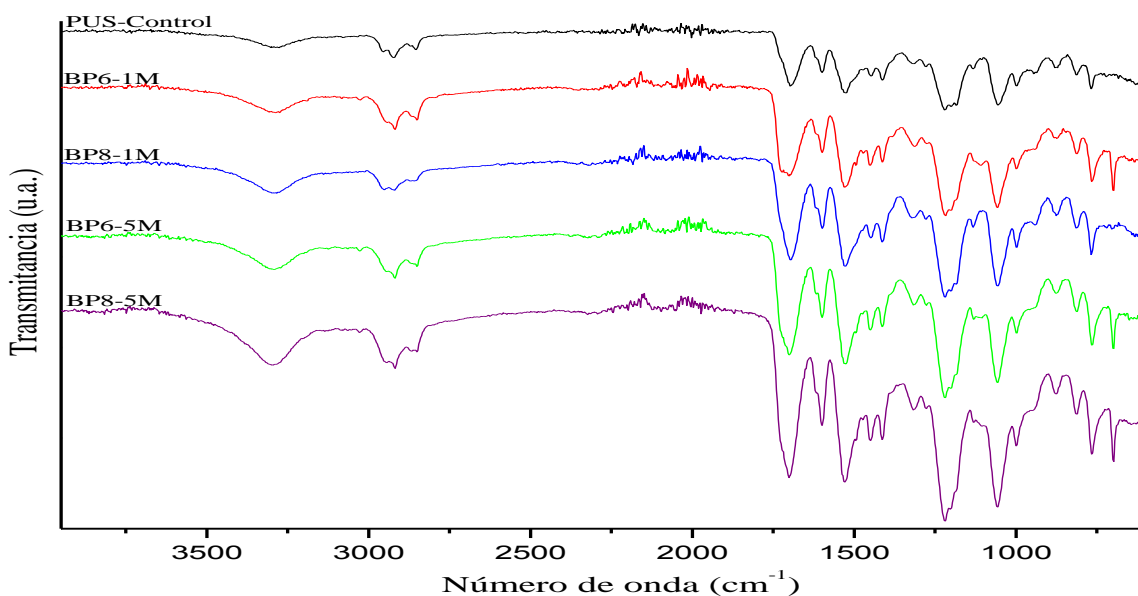
<sup>a</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

### 6.1.1 Análisis por infrarrojo para los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8

Este estudio se realizó con el fin de ver cambios en las señales del espectro de infrarrojo (FT-IR) para los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8, ya que está reportado que el aumento y disminución de señales, así como, la aparición de nuevas señales mediante FT-IR, está asociada a la biodegradación de polímeros con comunidades microbianas, esto debido a la ruptura de enlaces y formación de nuevos compuestos [167,170].

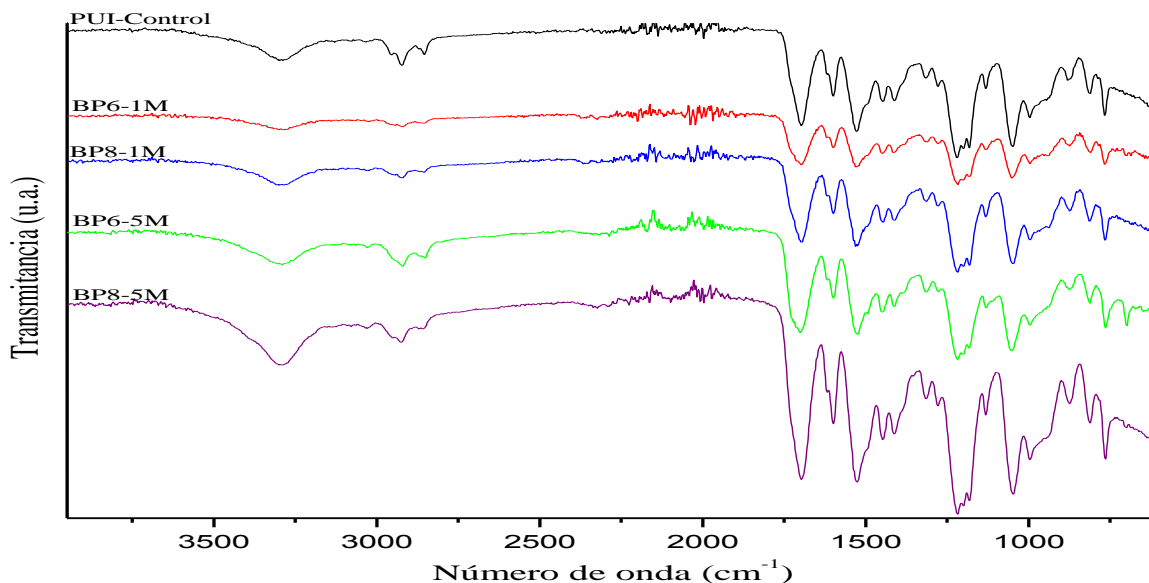
Después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8, las muestras obtenidas a distintos tiempos, tanto para el PUS como para el PUI, fueron analizadas por FT-IR. En las Figuras 6.2 y 6.3 se muestran los espectros obtenidos, donde se observan las señales características de los poliuretanos, además, de los siguientes cambios: en las regiones del espectro de  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  y de  $1550-1040\text{ cm}^{-1}$  los cambios en las bandas de absorción corresponden a los grupos  $-\text{NH}$  del

grupo uretano; en la región de 1740 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  los cambios en las bandas de absorción corresponden a los grupos carbonilos y grupos ésteres; las bandas situadas a 2940 y 2855  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $-\text{CH}_2$  alifáticos en las cadenas del poliuretano, señales proporcionadas por el diol.



**Figura 6.2.** Espectros de FT-IR del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo, con las comunidades microbianas BP6 y BP8.





**Figura 6.3.** Espectros de FT-IR del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo, con las comunidades microbianas BP6 y BP8.

### 6.1.2 Estudios térmicos de los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8

Para este análisis, se determinaron las temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) de los poliuretanos después de la biodegradación con las comunidades microbianas a diferentes porcentajes de pérdida de masa, esto mediante Análisis Termogravimétrico. Las  $T_d$  están asociadas a grupos funcionales en los poliuretanos, los cuales se descomponen a diferentes temperaturas, la  $T_d$  también está asociada al tamaño del poliuretano, es decir a su peso molecular. En este estudio, también se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) mediante DSC, la  $T_g$  es la temperatura a la cual fluyen las cadenas del poliuretano, si este se calienta puede cambiar de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, esto es importante, ya que los PUS y PUI tienen una  $T_g$  alta, debido al tipo de diol utilizado y a la parte del segmento rígido presente en estos poliuretanos. Esta reportado que una disminución en la  $T_g$ , así como, un cambio en las temperaturas de descomposición y en la temperatura de cristalización, es debido al efecto de la biodegradación en polímeros con comunidades microbianas, esto

debido a la ruptura de enlaces y a un ordenamiento en las cadenas del polímero [171-173].

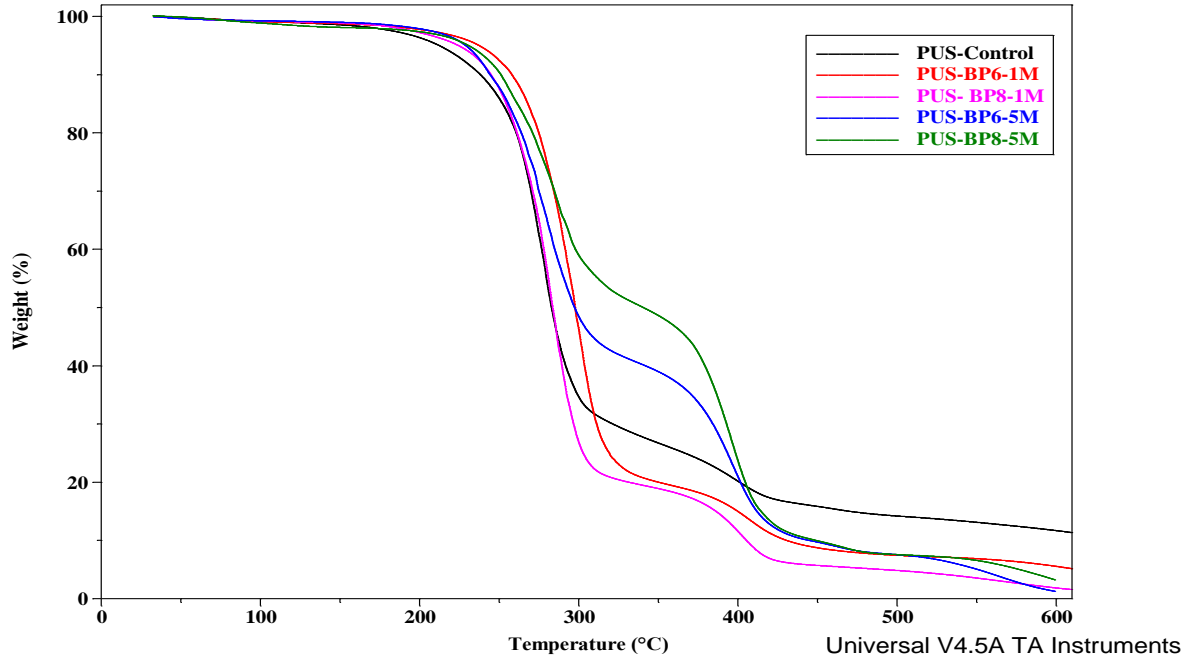
Continuando con el estudio de las muestras poliméricas PUS y PUI, en la Tabla 6.2 se muestran las propiedades térmicas después de su biodegradación con las comunidades microbianas BP6 y BP8. Para el PUS biodegradado con la comunidad microbiana BP6 se registró por DSC, un cambio en la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , de 60 a 57 °C, después de 5 meses de biodegradación. Asimismo, para el PUS, mediante análisis termogravimétrico TGA, se determinaron las temperaturas de descomposición a diferentes porcentajes de pérdida de masa: 5, 50 y 80 %. Acorde con los resultados de la Tabla 6.2 (biodegradaciones 1 y 3) para el PUS no se observan cambios significativos en las  $T_d$ , con los distintos porcentajes de pérdida de masa. De igual manera, para el PUS biodegradado con la comunidad microbiana BP8, se registró mediante DSC, un ligero cambio en la  $T_g$  de 60 a 58 °C; después de 5 meses de biodegradación. Las muestras de PUS biodegradadas con la comunidad microbiana BP8 también se analizaron mediante TGA, y al igual que las muestras biodegradadas con BP6, no se observó una disminución en las  $T_d$ , con los distintos porcentajes de pérdida de masa: 5, 50 y 80 % (biodegradaciones 2 y 4, Tabla 6.2). En las Figuras 6.4 y 6.5 se pueden observar los termogramas obtenidos por TGA y DSC para el PUS, respectivamente. Por otra parte, el PUI biodegradado con la comunidad microbiana BP6 registró mediante DSC un cambio con respecto a la muestra control (PUI-Control) en la  $T_g$  de 58.5 a 54.0 °C; después de 5 meses de biodegradación. Mediante TGA se determinaron temperaturas de descomposición al 5 % pérdida de masa de 217 a 206 °C, al 50 % de pérdida de masa de 338 a 267 °C y al 80 % de pérdida de masa, un cambio en la  $T_d$  de 413 a 315 °C (biodegradaciones 5 y 7, Tabla 6.2). De igual manera, para el PUI biodegradado con la comunidad microbiana BP8 se registró mediante DSC un cambio en la  $T_g$  de 58.5 a 43 °C, después de 5 meses de biodegradación; y mediante TGA se registró una disminución en la  $T_d$  al 5 % de pérdida de peso de 217 a 206 °C; al 50 % un cambio de 338 a 266 °C y al 80 % un decremento de 413

a 322 °C (biodegradaciones 6 y 8, Tabla 4.2). En las Figura 6.6 y 6.7 se pueden observar los termogramas de TGA y DSC para el PUI, respectivamente.

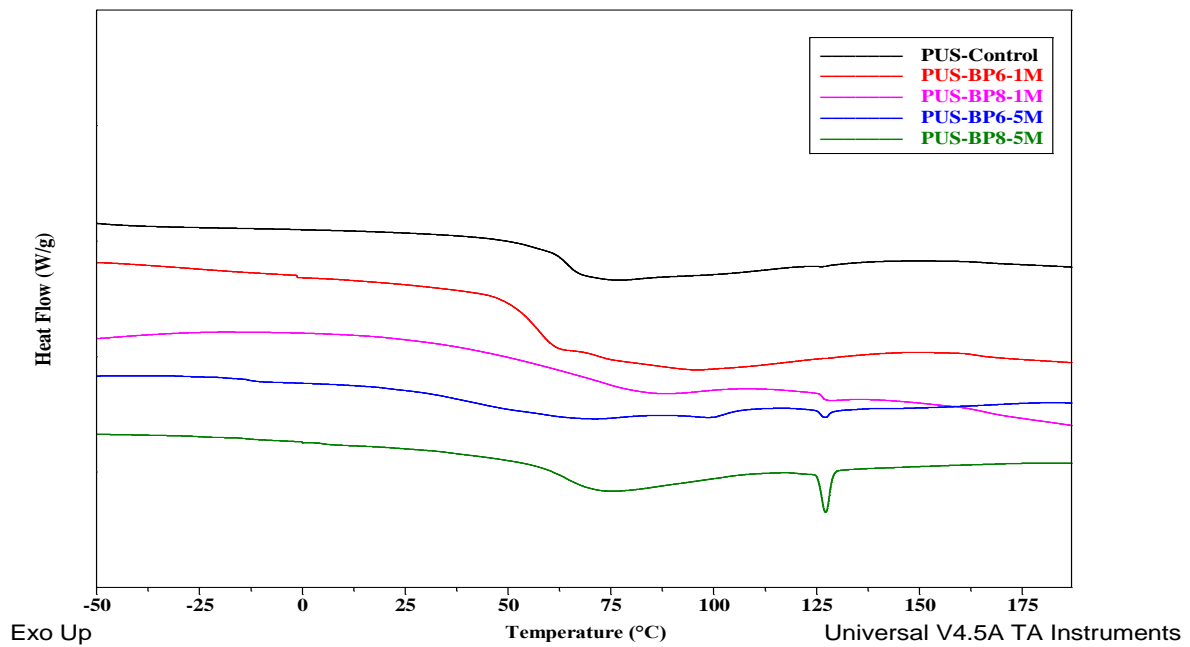
**Tabla 6.2.** Propiedades térmicas de PUS y PUI biodegradados con los consorcios microbianos BP6 y BP8.

No.	Muestra	Tiempo de cultivo (mes)	DSC (°C)	TGA (°C)		
			<i>Tg</i>	<i>Td</i> (5 %)	<i>Td</i> (50 %)	<i>Td</i> (80 %)
	PU Saturado					
	PUS-Control	0	60.0	212	282	402
1	PUS-BP6	1	57.0	236	297	350
2	PUS-BP8	1	61.0	224	283	331
3	PUS-BP6	5	57.0	228	297	400
4	PUS-BP8	5	58.0	230	285	403
	PU Insaturado					
	PUI-Control	0	58.5	217	338	413
5	PUI-BP6	1	55.0	216	271	385
6	PUI-BP8	1	48.0	215	274	319
7	PUI-BP6	5	54.0	206	267	315
8	PUI-BP8	5	43.0	206	266	322

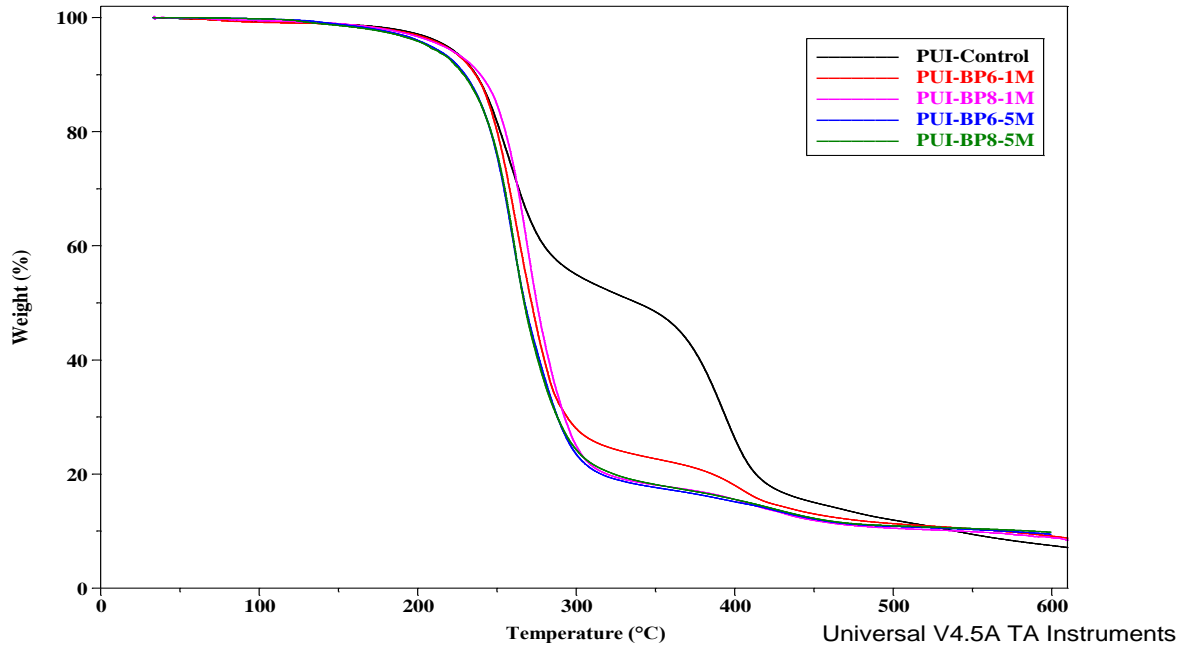
El PUS presento una disminución máxima de 3 °C en su *Tg*, en tanto que en sus *Td* no presenta cambios significativos utilizando las dos comunidades microbianas BP6 y BP8, esto se puede deber a que el PUS es muy recalcitrante para las comunidades BP6 y BP8, y la presencia del enlace simple lo hace un polímero más estable en comparación con el PUI, como se observó en sus propiedades térmicas. A diferencia del PUS, el PUI presento una disminución de 15.5 °C en su *Tg* y una disminución de más de 10 °C en sus temperaturas de descomposición (5, 50 y 80 %), esto utilizando la comunidad microbiana BP8, lo que se asocia a la biodegradación del PUI y confirman los resultados obtenidos por GPC y FT-IR, siendo la única diferencia entre el PUS y el PUI las insaturaciones, por lo que, estas insaturaciones hacen menos recalcitrante al PUI y más fácil de biodegradar por las comunidades BP6 y BP8. De acuerdo a las propiedades térmicas, estas disminuyeron más utilizando la comunidad microbiana BP8.



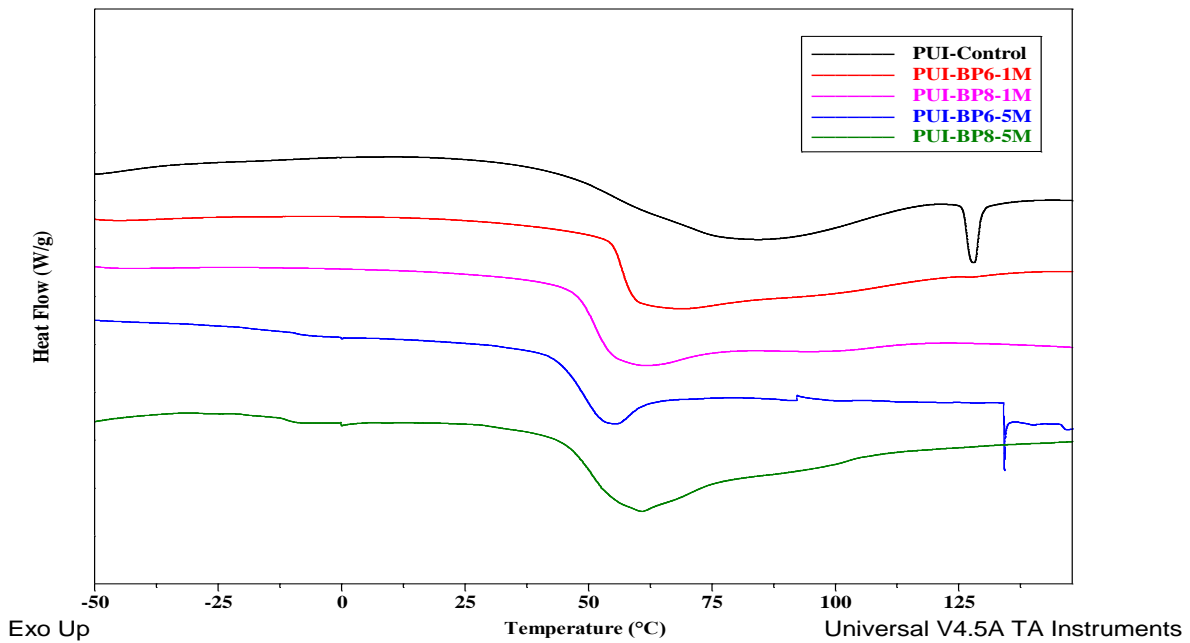
**Figura 6.4** Termogramas (TGA) del PUS biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8.



**Figura 6.5.** Termogramas (DSC) del PUS biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8.



**Figura 6.6** Termogramas (TGA) del PUI biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8.



**Figura 6.7.** Termogramas (DSC) del PUI biodegradado a diferentes tiempos de cultivo con las comunidades microbianas BP6 y BP8.

Como conclusiones de esta sección y estudios previos en las biodegradaciones de los poliuretanos, se observó un crecimiento en los cultivos de los poliuretanos PUS y PUI con las comunidades microbianas BP6 y BP8, así como se analizó la viabilidad de las comunidades microbianas en los cultivos con PUS y PUI durante 5 meses, por lo que, hay crecimiento de las comunidades durante 5 meses de cultivo y estos poliuretanos no resultan tóxicos para las comunidades, siendo el PUS y el PUI la única fuente de carbono y energía para estas comunidades microbianas. Mediante GPC, se observó disminución en el peso molecular, tanto para PUS como para PUI, siendo mayor la disminución del peso para ambos poliuretanos utilizando la comunidad microbiana BP8. La disminución del peso molecular, así como cambios en el índice de polidispersidad se atribuyen a la biodegradación de estos poliuretanos, es decir, a la ruptura de cadenas de alto peso molecular y a la formación de nuevas cadenas de menor tamaño. El  $M_w$  disminuyó en mayor proporción (14.8 %) para el PUI, comparado con el PUS, y  $M_n$  disminuyó aproximadamente un 20 %, por lo que, se tiene mayor disminución de peso molecular utilizando el PUI. El estudio de FT-IR mostro cambios en los dos poliuretanos utilizando las dos comunidades microbianas BP6 y BP8, lo que se atribuye a rupturas de grupos funcionales y formación de compuestos. Mediante las propiedades térmicas se encontró que hay mayor ataque de los microorganismos en el PUI, disminuyendo su  $T_g$  y sus  $T_d$ , propiedades asociadas a la biodegradación.

Para futuros estudios, se puede utilizar solo la comunidad microbiana BP8, ya que se tienen mejores resultados de biodegradación, y como primer indicio, el poliuretano insaturado degrada mejor que el poliuretano saturado, de acuerdo con lo planteado al inicio de este estudio. Otro estudio a considerar es la separación y análisis de los residuos que quedan en el medio de cultivo después de la biodegradación, todo en estado líquido, donde se encuentran productos de la biodegradación, es decir, biomasa y oligómeros obtenidos. Para este estudio se caracterizaron las partes solidas del poliuretano atacado por las comunidades microbianas que se pudieron separar del medio de cultivo.

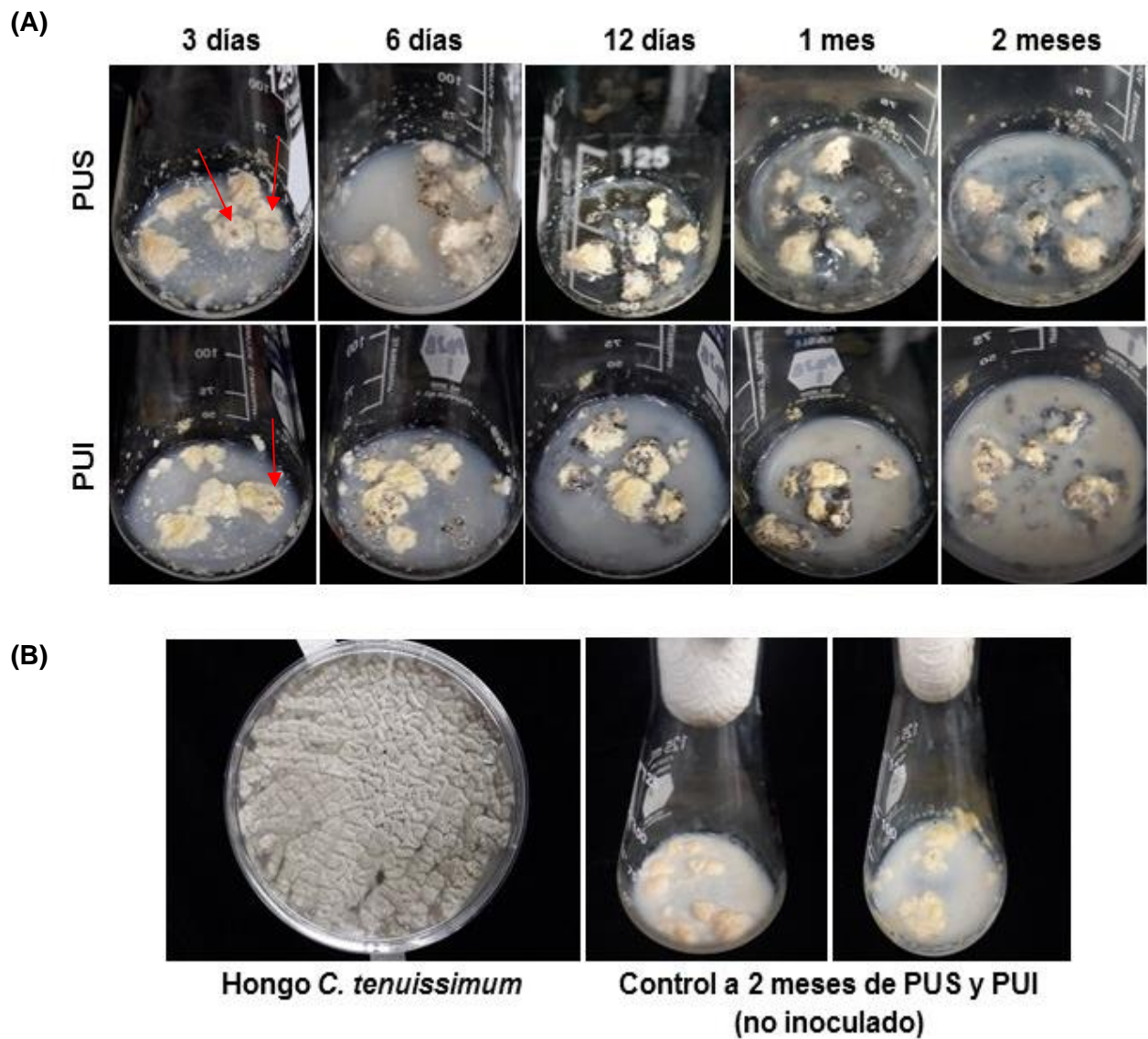
## 6.2 Biodegradación de poliuretanos con el hongo *Cladosporium tenuissimum* A311

En este capítulo se realizaron estudios de biodegradación de poliuretanos, un poliuretano saturado y un poliuretano insaturado, utilizando el hongo *Cladosporium tenuissimum* A311. Se utilizaron los mismos poliuretanos del capítulo anterior (ver Esquema 6.1). Como se mencionó anteriormente, este estudio se realizó con el objetivo de estudiar el efecto de los dobles enlaces presentes en los poliuretanos insaturados y ver si estas insaturaciones en la cadena principal ayudan a una mayor biodegradación, el PUI fue comparado con el PUS. Por lo que, para este estudio, el hongo *C. tenuissimum* es un modelo biológico para estudiar el efecto de las insaturaciones en las biodegradaciones del poliuretano.

Para los estudios de biodegradación, se colocaron el PUS y PUI en estado sólido (0.5 g), esterilizados por UV, en un matraz el cual contenía el medio mineral MM-PL. Posteriormente, se cultivaron en presencia del hongo *C. tenuissimum*, durante 2 meses, a 30 °C, sin agitación, tomando muestras a 1 y 2 meses. También se puso un control para cada tiempo de cultivo a las mismas condiciones, sin el hongo *C. tenuissimum* “no inoculado”. Una vez transcurrido el tiempo de cultivo, los poliuretanos fueron lavados con agua destilada y secados a vacío a 30 °C, para después, continuar con la caracterización de los poliuretanos mediante FT-IR, GPC, TGA, DSC y SEM. A continuación, se discuten los resultados obtenidos.

El hongo *C. tenuissimum* fue capaz de desarrollarse en MM-PL y en presencia de PUS y PUI a lo largo de 2 meses de cultivo (Figura 6.8 A). El desarrollo del hongo sobre la espuma inicia a partir de los primeros 3 días de cultivo con la presencia del micelio, el cual prolifera hasta invadir los bordes de las piezas de poliuretano en el medio. El hecho de que el hongo se adhiriera a las piezas de PUS y PUI se atribuye a una biodegradación y sugiere un posible daño sobre su estructura física. En la Figura 6.8 B, se observa el hongo *C. tenuissimum* usado para los cultivos, así como,

el control de PUS y PUI, respectivamente. En el control “no inoculado” del PUS y PUI, no se observan cambios físicos después de 2 meses.



**Figura 6.8.** Medios de cultivo de los poliuretanos PUS y PUI con el hongo *C. tenuissimum* a diferentes tiempos (A). Crecimiento del hongo *Cladosporium tenuissimum*, controles de PUS y PUI a 2 meses (B).



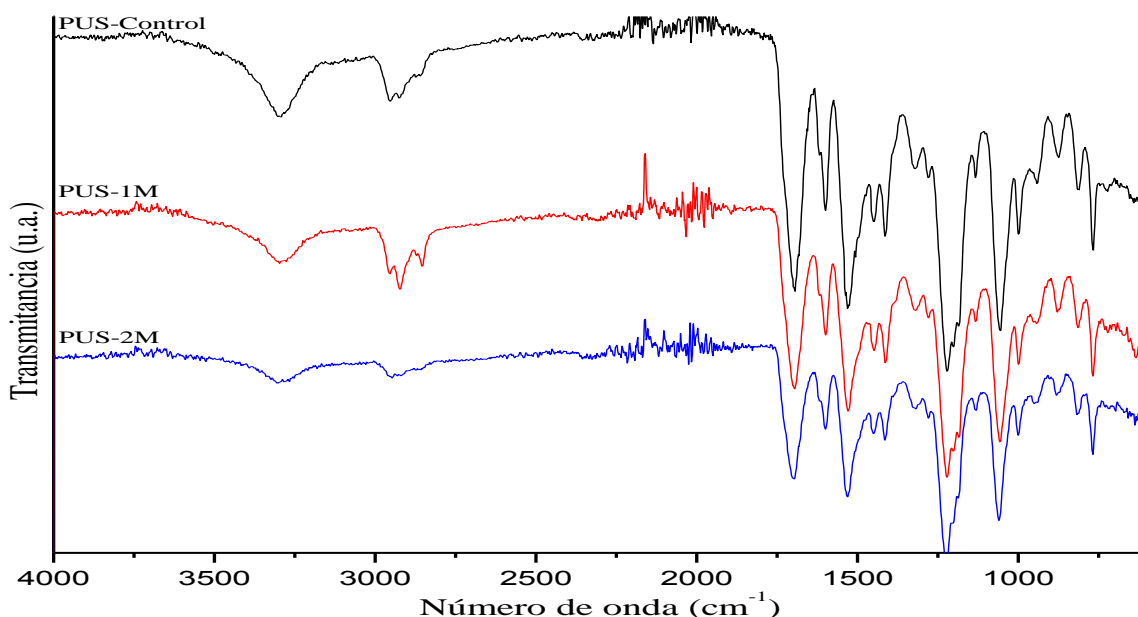
Continuando con los resultados de las biodegradaciones de los poliuretanos con el hongo *C. tenuissimum*, en la Tabla 6.3 se muestran los pesos moleculares determinados por GPC, para las muestras de poliuretanos PUS y PUI, a diferentes tiempos de cultivo; y en tal tabla se observa un cambio en el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y en el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ). Para el PUS se registró una pérdida de  $M_n$  del 47.7 % (de 2,743 g/mol a 1,434 g/mol) y un cambio en  $M_w$  del 42.3 %, después de 2 meses de biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*. Para el PUI se registró una pérdida del peso en  $M_n$  del 68.5 % (de 2,631 g/mol a 829 g/mol) y un cambio en  $M_w$  del 66.3 %, después de 2 meses de biodegradación. El crecimiento del hongo en las piezas de poliuretano ocasiona daños sobre su estructura física, así como en el peso molecular. La pérdida de peso molecular es mayor en el PUI, lo que se atribuye a una mayor biodegradación, esto se puede deber a las insaturaciones presentes en la cadena principal del PUI.

<b>Tabla 6.3.</b> Pesos moleculares de PUS y PUI biodegradados con el hongo <i>Cladosporium tenuissimum</i> .					
No.	Muestra	Tiempo de cultivo (mes)	Peso molecular		
			GPC <sup>a</sup>		
			$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$
	PU Saturado				
	PUS-Control	0	2,743	6,338	2.3
1	PUS	1	1,890	5,827	3.0
2	PUS	2	1,434	3,652	2.5
	PU Insaturado				
	PUI-Control	0	2,631	5,884	2.2
3	PUI	1	1,566	5,241	3.3
4	PUI	2	829	1,981	2.3

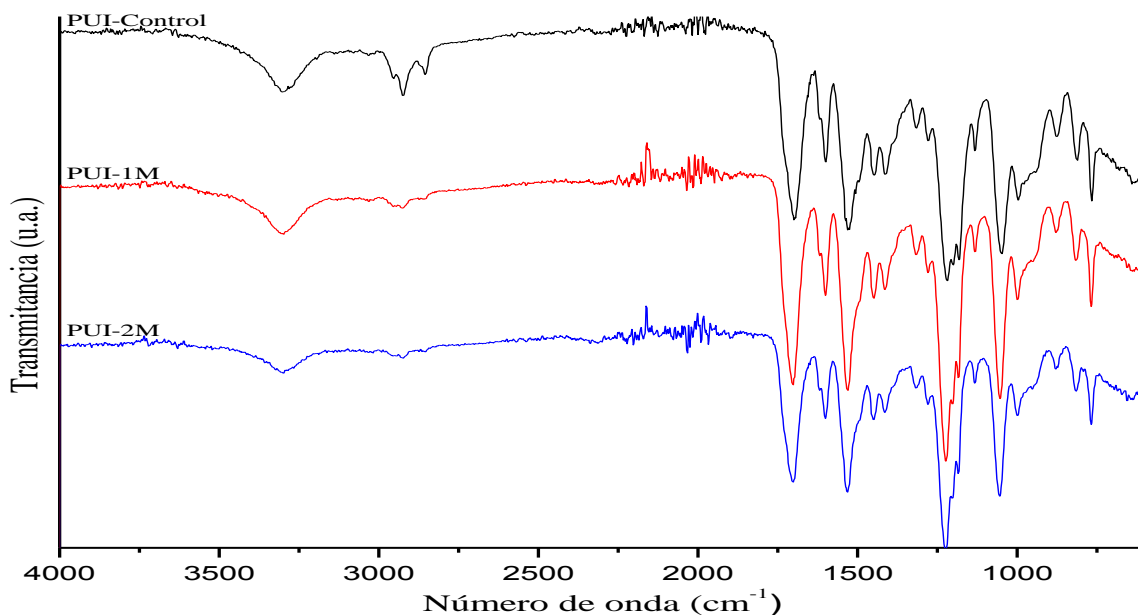
<sup>a</sup>El Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ), fueron obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

### 6.2.1 Análisis por infrarrojo para los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo *Cladosporium tenuissimum*

Mediante espectroscopía de FT-IR se analizaron las muestras de poliuretanos biodegradados con el hongo *C. tenuissimum*, a los diferentes tiempos: 1 mes y 2 meses; así como la muestra control a 2 meses. En las Figuras 6.9 y 6.10 se muestran los espectros de infrarrojo para PUS y PUI, respectivamente, donde se observa en las regiones del espectro de 3400-3200 y de 1550-1040  $\text{cm}^{-1}$  los cambios en las bandas de absorción corresponden a los grupos  $\text{-NH}$  del grupo uretano; en la región de 1740 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  los cambios en las bandas de absorción corresponden a los grupos carbonilos y grupos ésteres; las bandas situadas a 2940 y 2855  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{-CH}_2$  alifáticos en las cadenas del poliuretano, señales proporcionadas por el diol. Como se mencionó anteriormente por FT-IR, el aumento y disminución de señales, así como, la aparición de nuevas señales está asociada a la biodegradación de los poliuretanos por el hongo *C. tenuissimum*.



**Figura 6.9.** Espectros de FT-IR del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo con el hongo *C. Tenuissimum*.



**Figura 6.10.** Espectros de FT-IR del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo con el hongo *C. tenuissimum*.

### 6.2.2 Estudios térmicos de los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo *Cladosporium Tenuissimum*

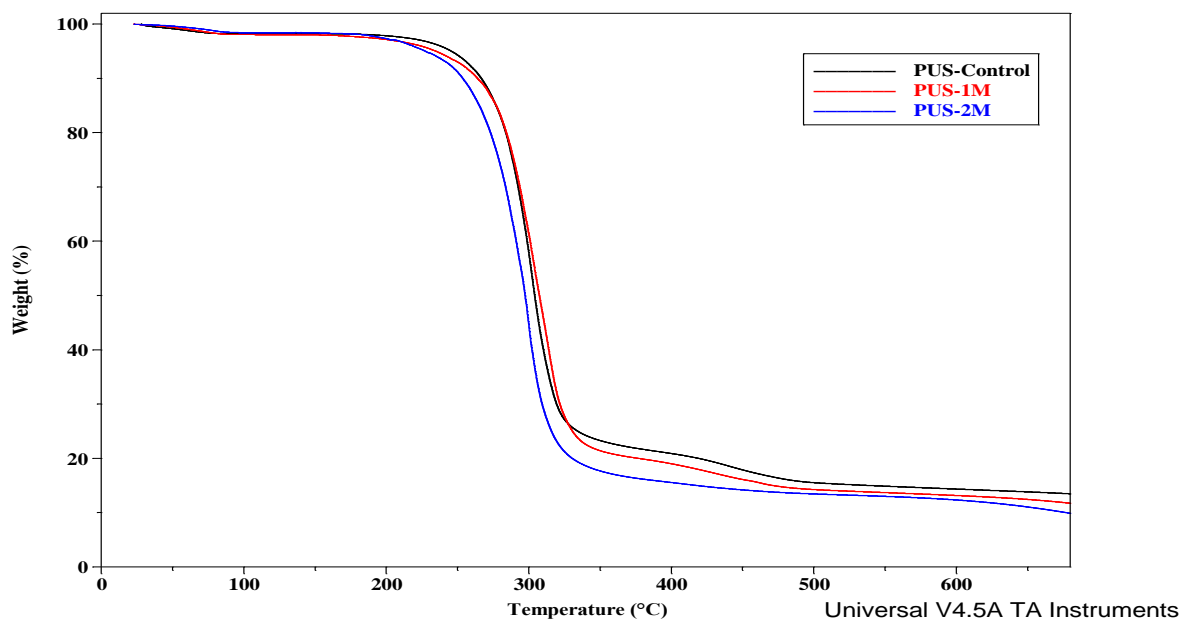
Siguiendo con el estudio de los poliuretanos biodegradados, se determinaron las propiedades térmicas mediante TGA y DSC del PUS y PUI, para el control, biodegradados a 1 mes y 2 meses. Como se mencionó anteriormente, esta reportado que una disminución en la  $T_g$ , así como un cambio en las temperaturas de descomposición, es debido al efecto de la biodegradación por microorganismos en los polímeros, esto debido a la ruptura de enlaces y a un ordenamiento en las cadenas [172-174]. En la Tabla 6.4 se observan las propiedades térmicas del PUS y PUI a diferentes tiempos de cultivo, con el hongo *C. tenuissimum*. Para el PUS se registró mediante DSC un cambio en la temperatura de transición vítrea con respecto al control (PUS-Control) de 57 a 52 °C, después de 2 meses de biodegradación. Mediante TGA se determinaron las temperaturas de descomposición a diferentes porcentajes de pérdida de masa. Al 5 % de pérdida de masa se observó un cambio en la  $T_d$  de 245 a 226 °C, al 50 % el cambio en la  $T_d$  fue de 303 a 297 °C y al 80 % de pérdida de masa del PUS se observó un cambio

en la  $T_d$  de 412 a 329 °C (biodegradaciones 1 y 2, Tabla 6.4). En las Figura 6.11 y 6.12 se pueden observar los termogramas de TGA y DSC para el PUS, respectivamente.

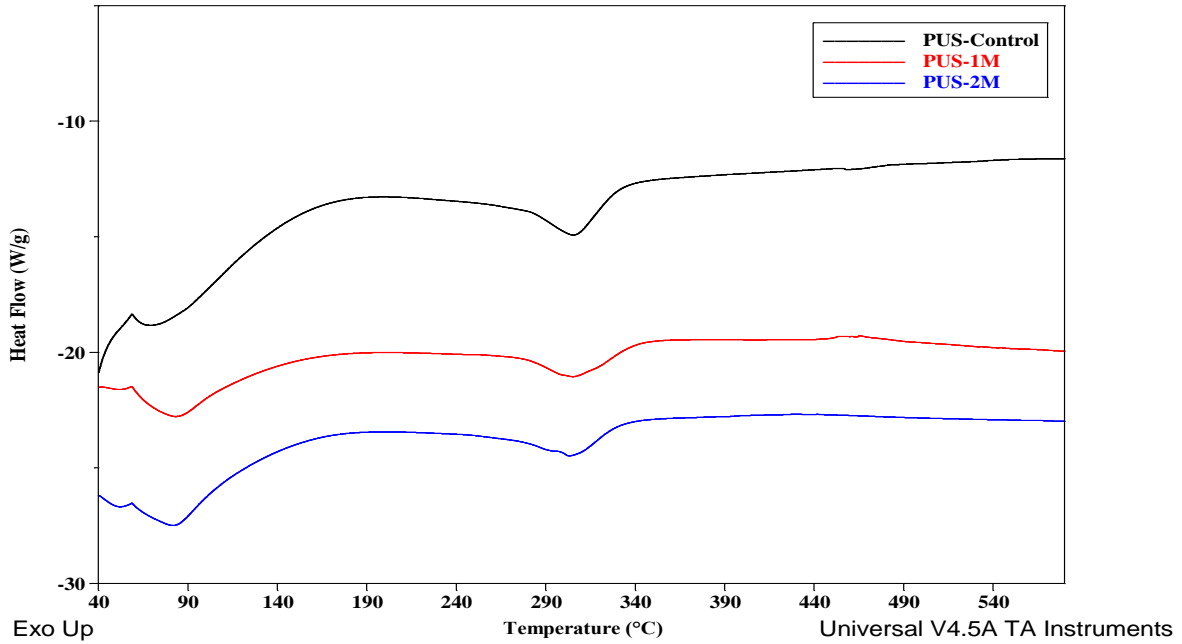
Por otra parte, para las muestras del PUI biodegradado con el hongo *C. tenuissimum* se registró mediante DSC un cambio en la  $T_g$  de 55 a 53 °C, después de 2 meses de biodegradación. Asimismo, al analizar las muestras de biodegradación del PUI por TGA se observaron cambios en las temperaturas de descomposición a diferentes porcentajes de pérdida de masa. Al 5 % de pérdida de masa la  $T_d$  disminuyó de 225 a 216 °C, al 50 % el cambio de la  $T_d$  fue de 291 a 280 °C y, por último, al 80 % de pérdida de masa la  $T_d$  mostró un decremento de 325 a 312 °C (biodegradaciones 3 y 4, Tabla 6.4). En las Figura 6.13 y 6.14 se pueden observar los termogramas obtenidos por TGA y DSC para el PUI, respectivamente.

Los poliuretanos PUS y PUI presentan una disminución de 3 a 5 °C en su  $T_g$  y una disminución de más de 10° C en sus  $T_d$ , lo que se asocia a la biodegradación de estos poliuretanos y confirman los resultados obtenidos por GPC y FT-IR. El hongo *C. tenuissimum* si crece en los poliuretanos, y como los poliuretanos son materiales porosos, el hongo ataca tanto en la superficie del material como en el interior del poliuretano, y este ataque, está asociado a la biodegradación del material y se ve reflejado en la disminución de las propiedades térmicas.

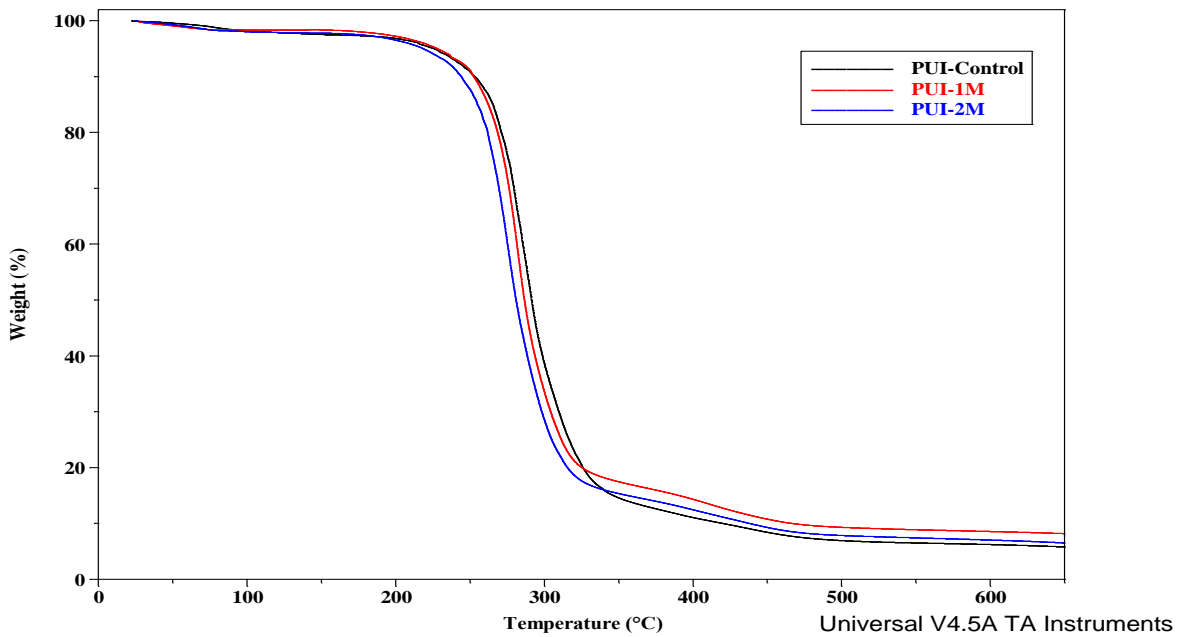
<b>Tabla 6.4.</b> Propiedades térmicas de PUS y PUI biodegradados con el hongo <i>C. tenuissimum</i> .						
No.	Muestra	Tiempo de cultivo (mes)	DSC (°C)	TGA (°C)		
			<i>Tg</i> (°C)	<i>Td</i> (5 %)	<i>Td</i> (50 %)	<i>Td</i> (80 %)
	PU Saturado					
	PUS-Control	0	57	245	303	412
1	PUS	1	53	224	307	376
2	PUS	2	52	226	297	329
	PU Insaturado					
	PUI-Control	0	55	225	291	325
3	PUI	1	54	226	285	324
4	PUI	2	53	216	280	312



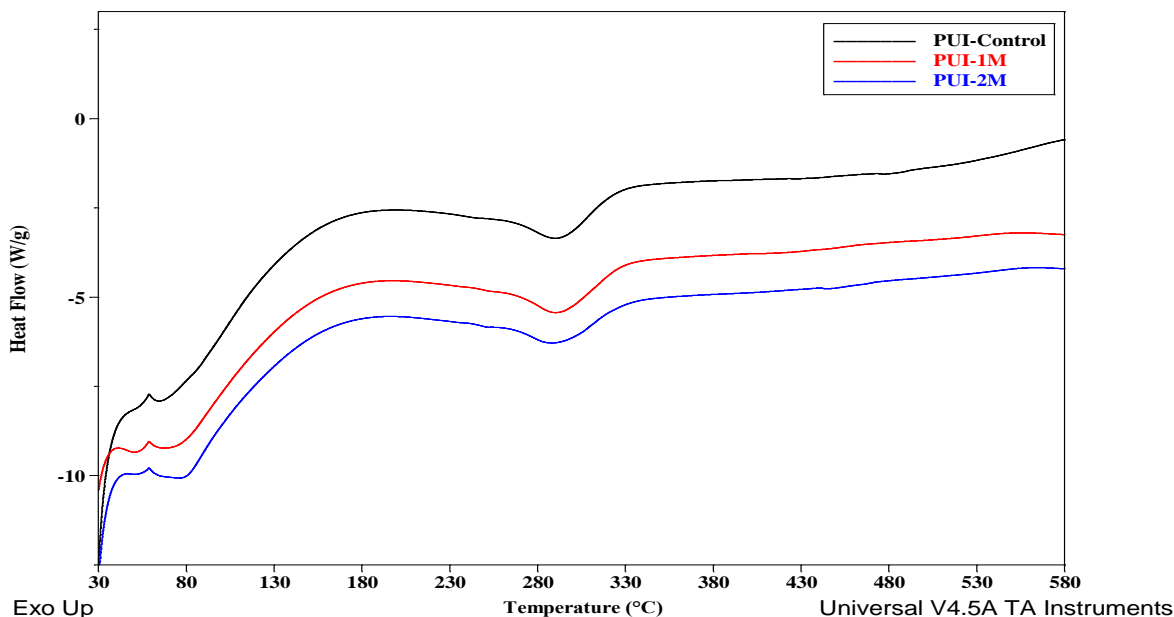
**Figura 6.11.** Termogramas obtenidos por TGA del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.



**Figura 6.12.** Termogramas obtenidos por DSC del PUS después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.



**Figura 6.13.** Termogramas obtenidos por TGA del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.



**Figura 6.14.** Termogramas obtenidos por DSC del PUI después de la biodegradación a diferentes tiempos de cultivo.

### 6.2.3 Estudios por Microscopia Electrónica de Barrido para los poliuretanos después de la biodegradación con el hongo *Cladosporium tenuissimum*

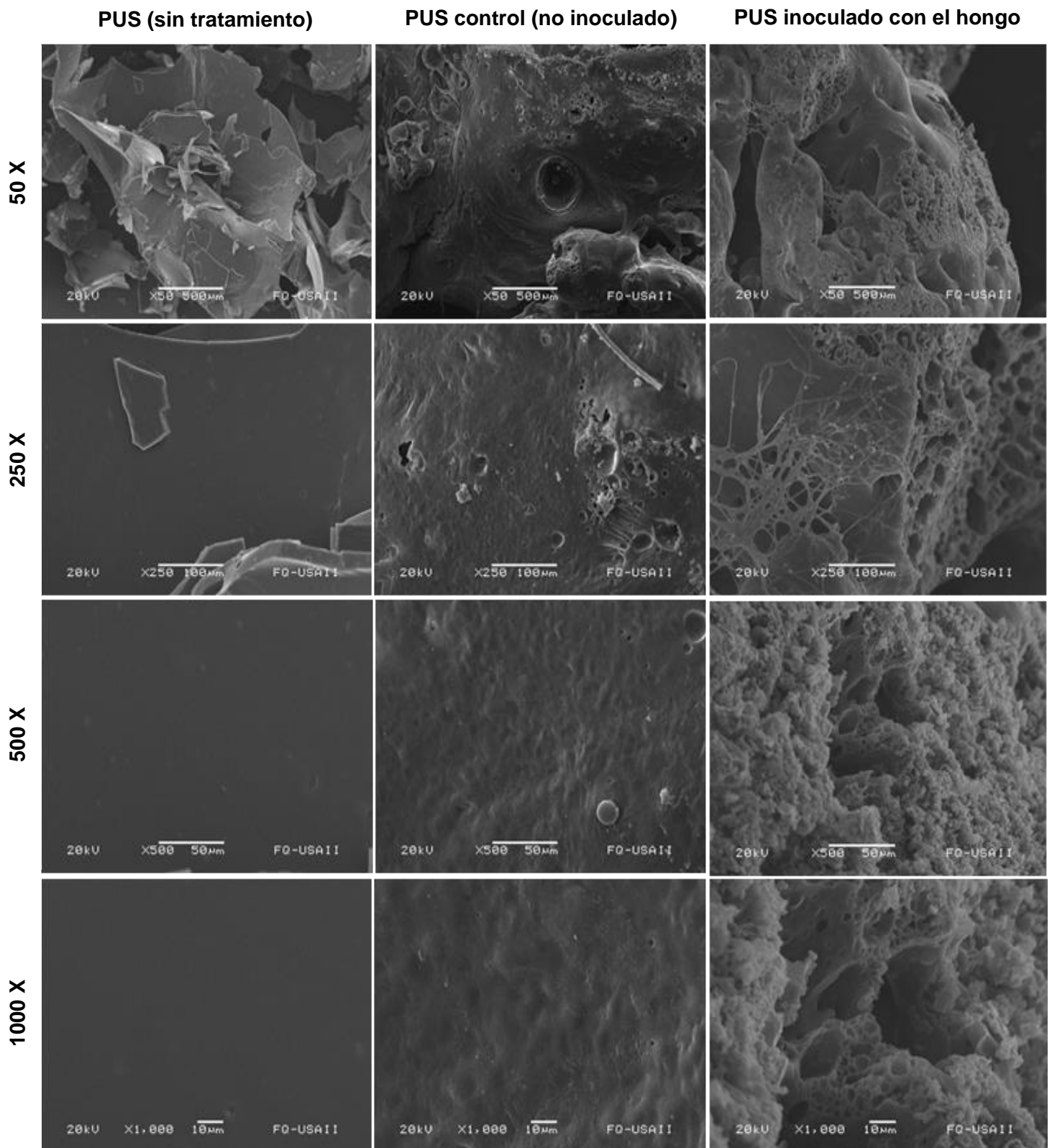
El estudio de Microscopia Electrónica de Barrido es muy importante para comprobar la biodegradación y para ver los cambios en la superficie del poliuretano, debido a que es precisamente en la superficie donde el hongo tiene contacto directo, donde se alimenta y crece. Estudios asociados a la biodegradación mediante SEM han sido reportados, donde se muestran imágenes de poliuretanos y otros polímeros atacados por un hongo y asocian la biodegradación a cambios en la superficie del polímero, a zonas deterioradas con orificios, y a la presencia del hongo en los poros o en la muestra del polímero [168,174-177].

En las Figuras 6.15 y 6.16 se observan los estudios realizados por SEM para el PUS y el PUI después de la biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*, a diferentes aumentos 50 X, 250 X, 500 X y 1000 X, y distintos tiempos de cultivo; el PUS y el PUI sin tratamiento (iniciales), las muestras control a 2 meses (PUS y PUI no inoculados), y los poliuretanos después de 2 meses de cultivo (PUS y PUI

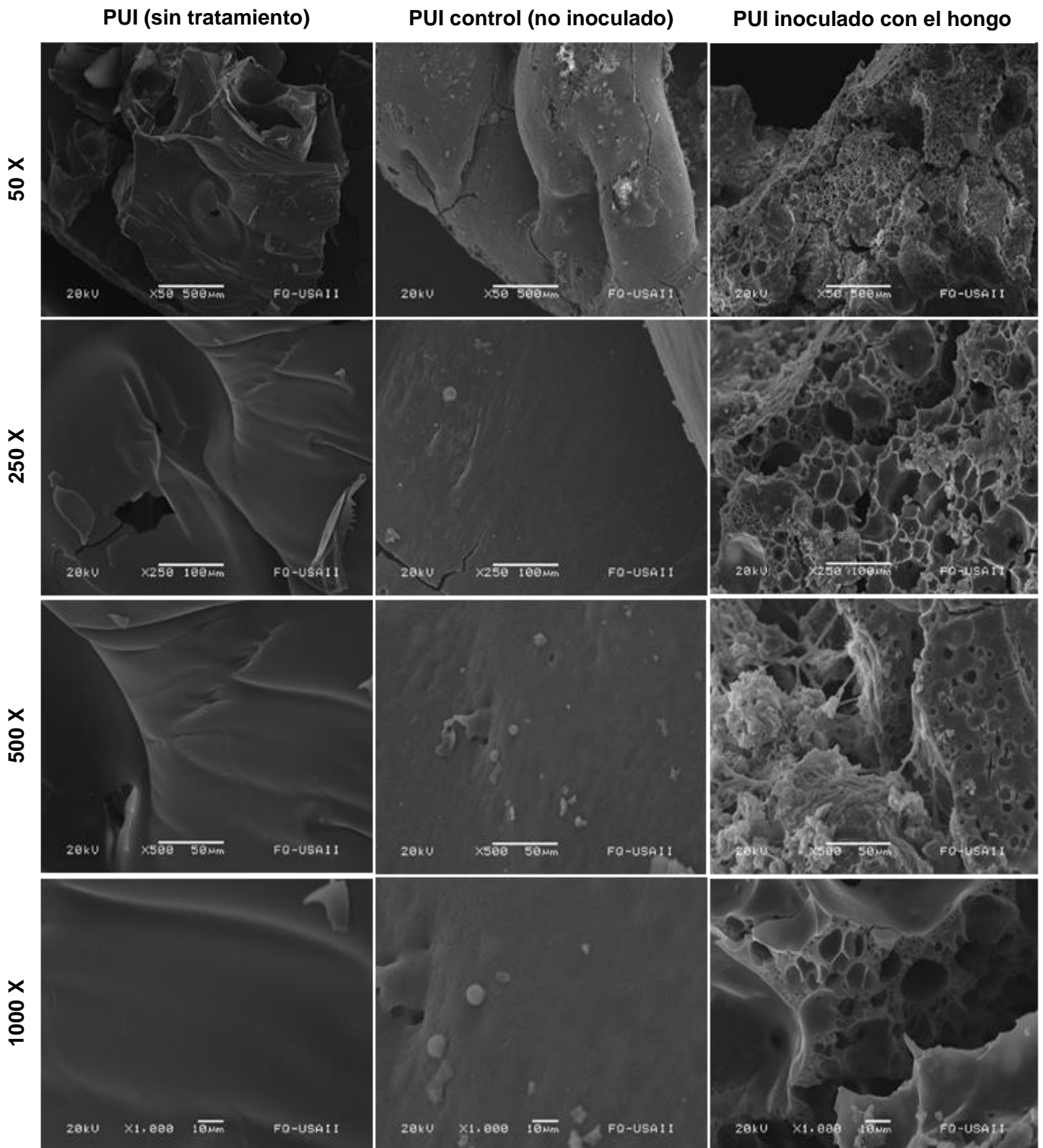
inoculados con el hongo *C. tenuissimum*). En la Figura 6.15 se observan las imágenes obtenidas por SEM para el PUS. En ellas se puede observar la superficie del poliuretano inicial, una superficie lisa, sin tratamiento. Asimismo, en la muestra control (PUS no inoculado) se observa una superficie rugosa y con algunas imperfecciones, debido al contacto con el medio adicionado, por 2 meses. Por otra parte, en el PUS inoculado con el hongo, se puede observar un cambio en la superficie a los diferentes aumentos; a 250 X se puede ver un crecimiento del hongo dentro del polímero y redes de hifas, después de 2 meses de cultivo, confirmando la presencia y el ataque del hongo sobre el PUS. En todos los aumentos, se pueden observar orificios debido al ataque del hongo y a la biodegradación.

En lo que respecta al PUI, en la Figura 6.16 se muestran las imágenes obtenidas por SEM. De igual forma, para el PUI inicial (sin tratamiento) se observa una superficie lisa. En la muestra control (PUI no inoculado) se observa una superficie más rugosa y con algunas imperfecciones debido al contacto con el medio por 2 meses. Finalmente, para el PUI inoculado con el hongo se pueden observar cambios en la superficie, al aumento de 500 X se puede ver un crecimiento de los hongos dentro del PUI y redes de hifas después de 2 meses de cultivo. En todos los aumentos (50 X, 250 X, 500 X y 1000 X) se pueden observar orificios de diferentes tamaños debido al ataque del hongo y a la biodegradación, así como se observa un PUI más atacado por el hongo en comparación con el PUS.





**Figura 6.15.** Microscopías obtenidas por SEM del PUS después de su biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*, a diferentes tiempos de cultivo, y con distintos aumentos 50 X, 250 X, 500X y 1000.



**Figura 6.16.** Microscopías obtenidas por SEM del PUI después de su biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*, a diferentes tiempos de cultivo, y con distintos aumentos 50 X, 250 X, 500 X y 1000 X.

Como conclusiones de esta sección y estudios previos en las biodegradaciones de los poliuretanos, se observó un crecimiento en los cultivos de los poliuretanos PUS y PUI con el hongo *C. tenuissimum*, por lo que, el hongo si crece en estos poliuretanos, siendo el PUS y el PUI la única fuente de carbono y energía para el hongo durante 2 meses.

Mediante GPC se observó una disminución en el peso molecular, tanto para el PUS como para el PUI. El  $M_n$  disminuyo en mayor proporción (66.3 %) para el PUI, comparado con el PUS que disminuyo en un 47.7%, por lo que, se tiene mayor disminución de peso molecular utilizando PUI. La disminución del peso molecular, así como, cambios en el índice de polidispersidad se atribuyen a la biodegradación de estos poliuretanos y a la formación de nuevas cadenas de menor tamaño y peso molecular.

El estudio de FT-IR mostro cambios en los dos poliuretanos utilizando el hongo *C. tenuissimum*, lo que se atribuye a rupturas de grupos funcionales y formación de compuestos. Mediante las propiedades térmicas se encontró que tanto el PUS y el PUI presentan una disminución de 3 a 5 °C en su  $T_g$  y una disminución de más de 10° C en sus  $T_d$ , resultado del potencial biodegradativo del hongo *C. tenuissimum*.

Por medio de SEM se observó un crecimiento del hongo dentro del PUS y el PUI y redes de hifas después de 2 meses de cultivo, también se observaron orificios de diferentes tamaños debido al ataque del hongo y a la biodegradación, el PUI se ve más atacado y biodegradado por el hongo *C. tenuissimum* en comparación con el PUS.

De acuerdo con los resultados, tanto el PUI como el PUS son biodegradables utilizando el hongo *C. tenuissimum*, disminuyendo las propiedades térmicas de ambos poliuretanos, de acuerdo a los resultados obtenidos por GPC y SEM. El PUI es más biodegradable que el PUS, lo que se atribuye a la presencia de las

insaturaciones presentes en este poliuretano, y estas insaturaciones lo hacen menos estable a los microorganismos en comparación con el PUS.

Para futuros estudios, se pueden sintetizar poliuretanos con diferentes macrodioles y polioles, que además de tener presentes las insaturaciones y el grupo uretano, tengas presentes otros grupos funcionales biodegradables como objeto de estudio. Otro estudio por considerar, igual que con las comunidades microbianas, es la separación y análisis de los residuos que quedan en el medio de cultivo después de la biodegradación. Ya que para este estudio se caracterizaron las partes solidas atacadas por el hongo, las cuales se pudieron separar del medio de cultivo.

## CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

- Se lograron sintetizar nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-hidroxi en presencia de la arcilla montmorillonita modificada y sin modificar, por degradación vía metátesis cruzada del hule natural, empleando catalizadores alquilidenos y vinilidenos de rutenio, usando las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-2-buten-1,4-diol, y el alcohol graso: 9-decen-1-ol, como ATC. Se encontró que, la arcilla no interfiere en el control del peso molecular de los nanocompuestos telequéricos, ni provocan la desactivación del catalizador. Particularmente, con la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, se logró controlar tanto el peso molecular, como la estructura de los nanocompuestos, a pesar de los distintos porcentajes de arcilla empleados.
- Se obtuvo una buena interacción interfacial entre la arcilla montmorillonita modificada y sin modificar, y el hule natural, después de ser degradado vía metátesis; lo que favorece la orientación de las cadenas del hule natural en la arcilla, obteniéndose nanocompuestos intercalados. Los nanocompuestos telequéricos obtenidos presentaron una excelente dispersión de la arcilla en la matriz, obteniéndose nanocompuestos exfoliados. La incorporación de la arcilla montmorillonita en el hule natural se comprobó mediante FT-IR, DRX y SEM, por lo que los nuevos materiales sintetizados a partir de éstos tendrán mejores propiedades térmicas, mecánicas, entre otras.
- Se sintetizaron dioles insaturados con rendimientos entre 45 y 92 % vía *self*-metátesis, usando alcoholes grasos (9de, 10un) y el monoterpeno  $\beta$ -citronelol ( $\beta$ c); en ausencia de disolventes y en condiciones suaves de reacción. En contraste con el  $\beta$ -pineno y el *d*-limoneno, el  $\beta$ c participó en la reacción productiva de *self*-metátesis debido a que se trata de un monoterpeno acíclico y se evitan los factores de impedimento estérico, por lo que ocurre la propagación de la reacción. Además, se sintetizaron compuestos hidroxitelequéricos o macrodioles, con altos rendimientos (>

97%), un solo paso de reacción: por degradación vía metátesis cruzada del hule natural (HN) y hules industriales (PB y SBS), usando alcoholes grasos (9de, 10un) y el monoterpeno  $\beta$ c como ATC; utilizando el catalizador Hoveyda-Grubbs de 2<sup>da</sup> generación. Los pesos moleculares de los macrodioles se modificaron variando la relación hule/ATC y se obtuvieron pesos moleculares muy cercanos a los valores teóricos. La obtención de macrodioles con una funcionalidad cercana a 2 fue comprobada por el análisis MALDI-TOF. Los resultados mostraron que 9de, 10un y  $\beta$ c son buenos agentes de transferencia de cadena en las reacciones de metátesis. Asimismo, se logró un mejor control del peso molecular en las reacciones de degradación vía metátesis del PB que con el HN. El HN tienen un grupo alquilo directamente unido al doble enlace, el cual impide la reacción de coordinación con el centro activo del metal carbeno del catalizador.

- Se sintetizaron poliuretanos saturados e insaturados utilizando diferentes disocianatos, dioles y macrodioles obtenidos de recursos naturales. Se encontró que las insaturaciones en los PU no afectan significativamente las propiedades térmicas y mecánicas, por lo que éstas son similares a las de los poliuretanos saturados convencionales. Especialmente, se lograron sintetizar PU insaturados a partir de macrodioles obtenidos de recursos naturales. Tales PU insaturados mostraron rendimientos mayores al 95 % y temperaturas de descomposición elevada. Los macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales podrían sustituir a los macrodioles convencionales, es decir, los obtenidos a partir de recursos del petróleo.
- Estudios de biodegradación en poliuretanos saturados e insaturados, con comunidades microbianas (BP6 y BP8) y el hongo *Cladosporium tenuissimum*, mostraron claros indicios de biodegradación en ambos tipos de materiales, lográndose una mayor biodegradación con el hongo *C. tenuissimum*. Se observó que, tanto el peso molecular como las propiedades térmicas, en ambos poliuretanos, disminuyeron después de la

biodegradación; pero se observaron efectos más marcados en los PUI. Para el PUS se registró una pérdida de  $M_n$  del 47.7 % y para el PUI se registró una pérdida del peso de  $M_n$  del 68.5 %. Además, mediante SEM se pudo observar el crecimiento de los hongos y las redes de hifas, dentro de los PUI, después de 2 meses de cultivo. La mayor biodegradación en los poliuretanos insaturados es atribuida a la reactividad de los dobles enlaces, por lo que, el uso de dioles o macrodioles insaturados en la síntesis de poliuretanos es de primordial importancia.

## CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS

- [1] Comité estatal de sistema producto hule de Tabasco A.C. “*Plan rector del comité estatal del sistema producto hule de tabasco A.C.*” Plan rector 2011.
- [2] Van Beilen J. B., Y. Poirier. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2007, 27, 217-231.
- [3] Kuruvadi, S., Lopez Benitez, A., Jasso de Rodríguez, D. *Ind Crops Prod.* 1997, 6, 139–145.
- [4] Cornish, K., Chapman, M. H., Nakayama, F. S., Vinyard, S. H., Whitehand, L. C. *Ind Crops Prod.* 1999, 10, 121–136.
- [5] Barrance, A. et al. En *Árboles de Centroamérica: Un manual para extensionistas*. Eds. Cordero, J., Boshier, D. H. Oxford Forestry Institute - CATIE, 2003.
- [6] G. E. Rojo Martinez, J. J. Mata, J. Vargas Hernandez, D. J. Palma lopez, A. V. Martinez, *Ra Ximhai*, 2005, 1, 81-110.
- [7] E. Stokstad. *Science.* 1999, 284, 1898-1899.
- [8] D. Freidel, L. Schele, and J.parker, *maya cosmos*, William Morrow, New York, 1993.
- [9] P. Ortiz, M. Rodriguez, Los espacios sagrados Olmecas: El Manatí, un caso especial, In *los Olmecas en Mesoamerica*, Citibank, Mexico. 69-91. 1994.
- [10] D. Hosler, S. L. Buerkett, M. J. Tarkanian. *Science.* 1999, 284, 1988-1991.
- [11] R. F. Molina, J. M. Leshner Gordillo. *Kuxulkab.* 2008, XV (27), 35-40.
- [12] T. K. Lim, *Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants*, 2012, 2, 476-483.
- [13] H. Izquierdo Bautista, M. Domínguez Domínguez, P. Martínez, A Velázquez Martínez, V. Córdova Ávalos. *Tropical and Subtropical Agroecosystems.* 2011, 14(2), 513-524.
- [14] Hung Yu Chen. *Anal Chem.* 1962, 34, 1793-1795.
- [15] F. H. Larsen, T. Rasmussen, W. B. Pedersen, N. C. Nielsen, H. J. Jakobsen. *Polymer.* 1999, 40, 7013-7017.
- [16] Michael W. Duch and David M. Grant. *Macromolecules.* 1970, 3, 165-174.
- [17] R. A. Saunders and D.C. Smith. *J Appl Phys.* 1949, 20, 953-965.
- [18] N. Makhyanov. *Polym Sci Ser A Phys.* 2012, 54, 69-80.
- [19] Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu. *Polymer nanocomposites*, CRC press, first published 2006.
- [20] Khairi Nagdi. *Rubber as an Engineering Material*, Hanser Publishers, 1993.



- [21] Kirk-Othmer. Concise Encyclopedia of Chemical Technology, Editorial Wiley-Interscience, 4ta. ed. 2001.
- [22] American Chemical Society. National Historic Chemical Landmarks. U.S. Synthetic Rubber Program. [Online] 1998. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/syntheticrubber.html> (visitado Septiembre de 2018)
- [23] Chow, S. Petroquímica y Sociedad. Fondo de Cultura Economica, 2002.
- [24] Statistical Summary of World Rubber Situation. Rubber Statistical Bulletin (2018). Revisado desde [http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData\\_Feb2018.pdf](http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_Feb2018.pdf)
- [25] Cornish, K. *Phytochemistry*. 2001, 57, 1123–1134
- [26] Adhikari, B., De, D., Maiti, S. *Prog Polym Sci*. 2000, 25, 909–948.
- [27] Chen, D. T., Perman, C. A., Riechert, M. E., Hoven, J. *J Hazard Mater*. 1995, 44, 53–60.
- [28] Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistron, I., Laguerre, A., Singh, R. P. *J Appl Polym Sci*. 2003, 87, 42–46.
- [29] Roy, R. V., Das, M., Banerjee, R., Bhowmick, A. K. *Process Biochem*. 2006, 41, 181–186.
- [30] Korshak, Y. V., Tlenkopatchev, M. A., Dolgoplosk, B. A., Avdeikina, E. G., Kutepov, D. F. *J Mol Catal*. 1982, 15, 207–218
- [31] Selena Gutiérrez, Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev. Patente MX 2012006858 A, 1–41 (2013).
- [32] Gutiérrez Selena, Martínez Araceli, Tlenkopatchev Mikhail A. Natural Rubber Properties, behavior and applications, Ed. Hamilton, J. L. Nova Science Publishers, Inc., 2016. Pp.165–191.
- [33] Craig, S. W., Manzer, J. A., Coughlin, E. B. *Macromolecules*. 2001, 34, 7929–7931.
- [34] Armando Pineda, Joel Vargas, Arlette Santiago, Araceli Martínez, Jorge Cruz, Sonia Reyes, Manuel Burelo, Selena Gutiérrez.). Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable. *Materiales Avanzados*. 2018, 29, 65-81.
- [35] Arroyo, M. López-Manchado, M.A. Herrero, B. *Polym Int*. 2003, 52(7), 1070–1077.
- [36] Vargas-Rodríguez, Y. Gómez-Vidales, V. Vázquez-Labastida, E. García-Bórquez, A. Aguilar-Sahagún, G, et al. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 2008, 25(1), 135-144.
- [37] Cuéllar, A. Mesa, F. Vargas, C. Perilla, J. Characterization of polyurethane-urea/montmorillonite nanocomposites using XRD and  $\mu$ -Raman. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2010, (54), 57-64.

- [38] Mónica Ardanuy Raso, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, tesis doctoral, Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Catalunya, 2007.
- [39] Varghese, S. & Kocsis, J. *Polymer*. 2003, 44(17), 4921–4927
- [40] Graves, D.F. Rubber. Kent and riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology. p 689.
- [41] Waddell, W.H. Evans, L.R. *Rubber Chem Technol*. 1996, 69(3), 377-423.
- [42] Arroyo, M. López-Manchado, M.A. Herrero, B. *Polymer*. 2003, 44(8), 2447–2453.
- [43] Joly, S. Garnaud, G. Ollitrault, R. & Bokobza, L. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber. *Chem Mater*. 2002, 14(10), 4202–4208.
- [44] Alwis, G. M. C. Ratnayake, U. N. & Kottegoda, N. *J Rubber Res Inst Sri Lanka*. 2013, 93, 89-103.
- [45] Rattanasom, N. Saowapark, T. & Deeprasertkul, C. *Polym Test*. 2007, 26(3), 369–377.
- [46] Blumstein, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. *J Polym Sci A Polym Chem*. 1965, 3(7), 2665.
- [47] Fujiwara, S., Sakamoto, T. (1976). Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite. Kokai Patent Application, no. SHO 51\_1976.-109998
- [48] Al-Saleh, M. Sundararaj, U. *Carbon*. 2009, 47(1), 2–22.
- [49] Javier Carretero Gonzalez , Raquel Verdejo , Miguel Arroyo , Miguel Ángel Lopez Manchado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2009, S2 (1), 33-34.
- [50] H. ISMAIL AND R. RAMLI. Organoclay Filled Natural Rubber Nanocomposites: The Effects of Filler Loading and Mixing Method. *J Reinf Plast Compos*. 2008, 27, 1909-1924.
- [51] Morgan, A.B.; Gilman, J.W. *J Appl Polym Sci*. 2003, 87, 1329-1338.
- [52] Lan, T. Pinnavaia, T.J. *Chem. Mater*. 1994, 6(12), 2216– 2219.
- [53] D. Wang and C.A. Wilkie, *Solid Mechanics and its Applications*. 2006, 14, 287-312.
- [54] Ivin K. J. Mol J. C. Degradation of unsaturated polymers by metathesis. in: olefin metathesis and metathesis polymerization. San Diego, CA:Academic Press, 1997, pp.375.
- [55] T. J. Katz, J. Mc Ginnis. *J Am Chem Soc*.1975, 97, 1592-15944.
- [56] A. Maureen Rouhi. *J Am Chem Soc*. 2002, 80, 34-38.

- [57] Yuri V. Korshak, Mikchail A. Tlenkopatchev, Boris A. Dolgoplosk, Elena G. Avdeikina, Dimitry F. *J Mol Catal.* 1982, 15, 207–218.
- [58] Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine. *Macromol Theory Simul.* 1999, 8, 581-585.
- [59] Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine. *Macromol Theory Simul.* 2001, 10, 441-446.
- [60] W. Ast, K, Hummel. *Naturwis.* 1970, 57, 545.
- [61] W. Ast, K, Hummel. *Makromol. Chem.* 1973, 39, 166.
- [62] Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine. *Macromol Theory Simul.* 2001, 10, 729-735.
- [63] Selena Gutiérrez, Sergio Martínez V. Mikhail A. Tlenkopachev. *Polym Degrad Stab.* 2004, 83, 149-156.
- [64] W. Buchowicz, J. C. Mol. *J Mol Catal A Chem.* 1997, 148, 97-103.
- [65] S.T. Nguyen, R. H. Grubbs. *Chem.* 1993, 115, 9858-9859.
- [66] Tina M. Trnka, R. H. Grubbs. *Acc Chem Res.* 2001, 34, 18-29.
- [67] S. W. Craig, J. A. Manzer, E. B. Couhlin. *Macromolecules.* 2001, 34, 7929.
- [68] J. C. Mol. *J Mol Catal A Chem.* 2004, 213, 39-45.
- [69] R. R. Schrock. *Tetrahedron.* 1999, 55, 8141-8153.
- [70] Robert H. Grubbs, Handbook of metathesis, Wiley-VCH, 2003.
- [71] Pruchnik, F. P. Organometallic Chemistry of the Transition Elements; Plenum Press: New York, 1990.
- [72] Fischer, E. O. Maasbol, A. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex *Angew Chem Int Ed Engl.* 1964, 3(8), 580-581.
- [73] Schrock, R.R., Bazan, G. C., DiMare, M., Murdzek, J. S., O'Regan, M., & Robbins, J. *J Am Chem Soc.* 1990, 112 (10), 3875-3886.
- [74] Patton, J., Boncella, J. & Wagener K. *Macromolecules.* 1992, 25 (15), 3862–3867.
- [75] Wagener K. & Brzezinska, K. *Macromolecules.* 1991, 24 (19), 5273-5277.
- [76] Schwab, P., France, M., Ziller, J., & Grubbs, R. A. *Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker.* 1995, 34 (18), 2039-2041.
- [77] Huang, J. K. Stevens, E. D. Nolan, S. P. Petersen, J. L. *J Am Chem Soc.* 1999, 121(12), 2674-2678.

- [78] Huang, J. K. Schanz, H. J. Stevens, E. D. Nolan, S. P. *Organometallics*. 1999, 18(25), 5375-5380.
- [79] Scholl, M. Ding, S. Lee, C. W. Grubbs, R. H. *Org Lett*. 1999, 1(6), 953-956.
- [80] Scholl, M. Trnka, T. M. Morgan, J. P. Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett*. 1999, 40(12), 2247-2250.
- [81] Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. *J Am Chem Soc*. 2000, 122(15), 3783-3784.
- [82] Ding, S., Grubbs, R., Lee, C.W., Scholl M. *Org Lett*. 1999, 1 (6), 953-956.
- [83] Hoveyda, A. & Zhugralin, A. *Nature*. 2007, 450(7167), 243-251.
- [84] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J Am Chem Soc*. 2000, 122(34), 8168-8179.
- [85] M. I. Bruce, A. G. Swincer. *Adv Organomet Chem*. 1983, 22, 59.
- [86] Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaky, K. Morokuma. *J Am Chem Soc*. 1994, 116, 805-811.
- [87] Y. Wakatsuki, H. Yamazaky, N. Kumegawa, T. Satoh and J. Y. Satoh. *J Am Chem Soc*. 1991, 113, 9604-9610.
- [88] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenos and H. Joachin. Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. 5th Pacific Polymer Conference, 1997, 451.
- [89] V. G. Maya, A. P. Contreras, M. A. Canseco, M. A. Tlenkopatchev. *React Funct Polym*. 2001, 49, 145-150.
- [90] A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkoparchev. *Macromol Chem Phys*. 2002, 203, 1811-1818.
- [91] Araceli Martínez Ponce, Síntesis y aplicaciones de nuevos catalizadores de vinilidenos de rutenio en procesos de degradación de hules industriales, tesis doctoral, UNAM, 2012.
- [92] Goethals E. *Telechelic polymers: synthesis and applications*. Boca Raton (FL): CRC Press, 1989.
- [93] Mehmet Atila Tasdelen, Muhammet U. Kahveci, Yusuf Yagci. *Prog Polym Sci*. 2010 36(4), 455-567.
- [94] Mishra M. & Yagci Y. *Handbook of vinyl polymers: radical polymerization, process, and technology*. Francia. Boca Raton CRC Press/Taylor, 2009.
- [95] Jagur-Grodzinski J. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2002, 40(13) 2116–2133.
- [96] Higashimura T, Sawamoto M. *Macromol Chem Phys*. 1985, 12(S19851), 153-161.

- [97] Mikhail A. Tlenkopatchev. & Gutiérrez S. Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania, 2013.
- [98] Wagener KB, Boncella JM, Nel JG. *Macromolecules*. 1991, 24(10), 2649-2657.
- [99] Gutiérrez S, Tlenkopatchev MA. Degradation of natural rubber via cross-metathesis with functionalized olefins using ruthenium alkylidene catalyst. *RLMM*. 2009, S1(4), 1463-1467.
- [100] Marmo JC, Wagener KB. *Macromolecules*. 1995, 28(8), 2602–2606.
- [101] Marciniak B, Malecka E, Gulinski J, Grundwald-Wyspianska M, Lewandowski M. *Can J Chem*. 2001, 79, 775–779.
- [102] Chung TC. *J Mol Catal*. 1992, 76(5), 15–31.
- [103] Manuel Burelo. Síntesis de nanocompuestos a base de hule natural usando catalizadores de vinilidenos de rutenio. Tesis de maestría. Instituto de investigaciones de materiales, UNAM, 2014.
- [104] M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs. *Macromolecules*. 1997, 30, 718-721.
- [105] R. M. Thomas and R. H. Grubbs. *Macromolecules*. 2010, 43, 3705-3709.
- [106] C. W. Bielawski, O. A. Scherman, R. H. Grubbs. *Polymer*. 2001, 42, 4939-4945.
- [107] F. Lucas, F. Peruch, S. Carlotti, A. Deffieux, A. Leblanc, Ch. Boisson. *Polymer*. 2008, 49, 4935-4941.
- [108] L. M. Pitet and M. A. Hillmyer. *Macromolecules*. 2009, 42, 3674-3680.
- [109] N. Kébir, G. Morandi, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard. *Polymer*. 2005, 46(18), 6844-6854.
- [110] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard, C. Bunel, J. Pierre. *Polymer*. 2005, 46(18), 6869-6877.
- [111] T. M. Kurth, R. A. Kurth, R. B. Turner and L. P. Kreifels, 2006. US 7084230.
- [112] Ekasit Ananchaowong, Synthesis and characterization of *cis*-1,4-polyisoprene-based polyurethane coatings; study of their adhesive properties on metal surface, tesis doctoral, universidad de "DU MAINE", Francia, 2011.
- [113] Howard G. T. *Int Biodeterior Biodegradation*. 2002, 49, 245–252.
- [114] Bayer, O. *Angew. Chem*. 1947, 59(9), 257-272.
- [115] Thomson, T. polyurethane as specialty chemicals, principles and applications. CRC press, Washington, D.C., 2004.
- [116] Lee, D.K.; Tsai, H.B. *J. Polym Res*. 1996, 3, 221-225.

- [117] Chu, B.; Gao, T.; Li, T.; Wang, J.; Desper, C.R.; Byrne, C.A. *Macromolecules*. 1992, 25, 5724-5729.
- [118] Tsai, Y.M.; Yu, T.L.; Tseng, Y.H. *Polym Int*. 1998, 47, 445-450.
- [119] Sung, C.S.P.; Hu, C.B.; Wu, C.S. *Macromolecules*, 1980, 13, 111-116.
- [120] Prisacariu, C. Polyurethane elastomers, from morphology to mechanical aspects, Springer-Verlag/Wien: New York, 2011.
- [121] Lee, D.K.; Tsai, H.B.; Tsai, R.S.; Chen, P.H. *Polym Eng Sci*. 2007, 47, 695-701.
- [122] Eceiza, A.; Martin, M.D.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Gabilondo, N.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I. *Polym Eng Sci*. 2008, 48, 297-306.
- [123] Paula Félix de Castro. Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos basados en policarbonato dioles. Relación estructura/propiedades. Tesis de doctorado. Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, España, 2012.
- [124] Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, 2<sup>a</sup> ed.; John Wiley and Sons:New York, 1990.
- [125] Oertel, G. Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Applications, Properties, 2<sup>a</sup> ed.; Hanser: Munich, 1993, pp 7-116.
- [126] Wang, C.S.; Kenney, D.J. *J Elastom Plast*. 1995, 27, 182-199.
- [127] Bajsic, E.G.; Rek, V.; Agic, A. *J Elastom Plast*. 2003, 35, 311-323.
- [128] Bajsic, E.G.; Rek, V. *J Appli Polym Sci*. 2001, 79, 864-873.
- [129] d'Arilas, B.F.; Rueda, L.; de la Caba, K.; Mondragón, I.; Eceiza, A. *Polym Eng Sci*. 2008, 48, 519-529.
- [130] Uhlig K. Discovering polyurethanes. Hanser Publisher, Munich, 1999, p.1-183.
- [131] Cregut M., Bedas M., Durand M. J., Thouand G. *Biotechnol Adv*. 2013, 31(8), 1634-1647.
- [132] Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J., Eng A.T., Hirst D.J. *J Coat Technol*. 1989 61, 31-42.
- [133] Bayer O. *Modern Plastics*. 1947, 24,149-152.
- [134] Saunders J.H., Frisch K.C. Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II: Technology. Interscience Publishers, New York, 1964.
- [135] Fried J.R. Polymer Science and Technology. Prentice-Hall, PTR. Englewood CliHs, NJ., 1995.
- [136] Cristán Fría, Arturo, Ize, Irina, Gavilán, Arturo. La situación de los envases de plástico en México. Gaceta Ecológica, 2003.

- [138] INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Aguascalientes, México, 2012.
- [139] Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 2018, 4(4), 546-552.
- [140] Manuel Burelo, Araceli Martínez, Jorge A. Cruz-Morales, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez. *Polym Degrad Stab*. 2019, 166, 202-212.
- [141] Gutiérrez S, Fulgencio A, Tlenkopatchev MA. *J Chem Thermodyn*. 2006, 38, 383–387.
- [142] A. Martínez, R. Clark-Tapia, S. Gutiérrez and M. A. Tlenkopatchev. *Lett Org Chem*. 2014, 11, 748-754.
- [143] Solanky SS, Campistron IN, Laguerre A, Pilard JF. *Macromol Chem Phys*. 2005, 206(10), 1057-1063.
- [144] Gutiérrez S. Tlenkopatchev M. A. *Polym Bull* 2011, 66, 1029–1038.
- [145] Martínez A. Gutiérrez S. Tlenkopatchev M.A. *Molecules* 2012, 17, 6001-6010.
- [146] Acevedo A. Fomine S. Gutiérrez S. Tlenkopatchev M. A. *J Organomet Chem*. 2014, 765, 17-22.
- [147] Martínez A, Zúñiga-Villarreal N. Gutiérrez S. Tlenkopatchev M. A. *Curr Org Synth*. 2016, 13, 876-882.
- [148] Vargas-Ortega J. Fomine S. Tlenkopatchev M. A. *Polym Degrad Stab*. 2004, 86, 85-93.
- [149] Fomine S. Tlenkopatchev M. A. *Organometallics* 2010, 29, 1580–1587.
- [150] Tlenkopatchev M.A. Fomine S. *J Organomet Chem*. 2001, 630, 157–168.
- [151] Borré E, Dinh TH, Caijo F, Crévisy Ch, Mauduit M. *Synthesis* 2011, 13, 2125–2130.
- [152] Dixneuf PH, Bruneau Ch, Fischmeister C. *Oil Gas Sci Technol*. 2016, 71(2), 19.
- [153] Fonseca LR, Bergman JA, Kessler MR, Madbouly SA, Lima-Neto BS. *Macromol Symp*. 2016, 368, 30–39.
- [154] Bigot S, Daghri M, Mhanna A, Boni G, Pourchet S, Lecamp L, Plasseraud L. *Eur Polym J*. 2016, 74, 26-37.
- [155] Guo A, Javni I, Petrovic Z. *J Appl Polym Sci*. 2000, 77, 467–473.
- [156] Yu Zhu, Depeng Zhang, Zhanwen Zhang, Zhigang Wang. *Chemistry Open*. 2018, 7, 463 – 466.

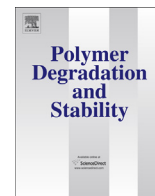
- [157] Yu Zhu, Rui Wang, Weiyu Xie, Depeng Zhang, Zhanwen Zhang, Zhigang Wang. *Phys Chem Chem Phys*. 2019, 21, 16905-16909.
- [158] Subramanian S, Mahadevan S, Kalathur S, Vangeapuram S. *J Polym Sci A Polym Chem*. 2005, 43, 638–649.
- [159] Sudie Ray, Ralph P. Cooney. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Second Edition, Elsevier. 2012, pp 213-242.
- [160] Costa, V., Nohales, A., Félix, P., Guillem, C., Gutiérrez, D. Gómez, C. M. *J. Appl. Polym. Sci*. 2014, 132, 41704.
- [161] Victor Costa, Andrés Nohales, Paula Félix, Carmen Guillem, Clara Maria Gómez. *J Elastom Plast*. 2012, 45(3), 217–238.
- [162] Yoliztli Bañales Leal. Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 2017.
- [163] Adileily Olivares Jiménez. Síntesis y caracterización de Poliuretanos biodegradables. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 2019.
- [164] Neha Mahajan and Pankaj Gupta. *RSC Advanves*. 2015, 5, 41839–41854.
- [165] Alejandro Ocegüera-Cervantes, Agustín Carrillo-García, Néstor López, Sandra Bolaños-Nuñez, M. Javier Cruz-Gómez, Carmen Wachter, Herminia Loza-Tavera. *Appl Environ Microbiol*. 2007, 73 (19), 6214–6223.
- [166] Luis Fernando Pérez - Lara, Martín Vargas - Suárez, Néstor Noé López - Castillo, Modesto Javier Cruz - Gómez, Herminia Loza - Tavera. *J Appl Polym Sci*. 2016, 133, 1-9.
- [167] Martín Vargas-Suárez, Vianney Fernández-Cruz, Herminia Loza-Tavera. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2019, 103 (7), 3225-3236.
- [168] Joyce Álvarez-Barragán, Lilianha Domínguez-Malfavón, Martín Vargas-Suárez, Ricardo González-Hernández, Guillermo Aguilar-Osorio, Herminia Loza-Tavera. *Appl Environ Microbiol*. 2016, 82, 5225–5235.
- [169] Ricardo Alfonso González Hernández. Optimización del cultivo de hongos filamentosos para biodegradar espumas de poliéter poliuretano y determinación de actividades enzimáticas relacionadas. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [170] Stefan Oprea, Florica Doroftei. *Int Biodeterior Biodegradation*. 2011, 65, 533-538.
- [171] Federica Troiano, Silvia Vicini, Eleonora Gioventù c, Paola F. Lorenzi c, Cristina M. Improta c, Francesca Cappitelli. *Polym Degrad Stab*. 2014, 107, 321-327.
- [172] Chin-San Wu. *J Appl Polym*. 2006, 102, 3565–3574.
- [173] Janusz Fabia, Jaroslaw Janicki, Tadeusz Graczyk, Piotr Dobrzynski, Janusz Kasperczy. *J Therm Anal Calorim*. 2013, 113, 413–417.



- [174] G. Canché-Escamilla, M. Canché-Canché, S. Duarte-Aranda, M. Cáceres-Farfán, R. Borges-Argáez. *Carbohydr Polym.* 2011, 86, 1501– 1508.
- [175] Adam C. Gusse, Paul D. Miller, Thomas J. Volk. *Environ Sci Technol.* 2006, 40, 4196-4199.
- [176] Valentina Sabatini, Cristina Cattò, Giuseppe Cappelletti, Francesca Cappitellic, Stefano Antenucci, Hermes Farina, Marco Aldo Ortenzi, Stefano Camazzola, Giuseppe Di Silvestro. *Prog Org Coat.* 2018, 114, 47–57.
- [177] Amir H. Navarchian, Amir Sharafi, Roha K. Kermanshahi. *J Polym Environ.* 2013, 21, 233–244.

## **CAPÍTULO IX. ANEXOS**

### **ANEXO A. Artículos publicados relacionados con esta investigación.**



# Metathesis reaction from *bio*-based resources: Synthesis of diols and macrodiols using fatty alcohols, $\beta$ -citronellol and natural rubber

Manuel Burelo <sup>a, b</sup>, Araceli Martínez <sup>c</sup>, Jorge A. Cruz-Morales <sup>a</sup>,  
Mikhail A. Tlenkopatchev <sup>b, 1</sup>, Selena Gutiérrez <sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico

<sup>c</sup> Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de La Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, Mexico



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 18 March 2019

Received in revised form

16 May 2019

Accepted 18 May 2019

Available online 21 May 2019

### Keywords:

Metathesis degradation

Green-synthesis

Fatty alcohols

Terpenoids

Natural rubber

Diols

Hydroxytelechelic compound

## ABSTRACT

Diols and macrodiols (hydroxytelechelic compounds) were synthesized via metathesis from fatty alcohols and terpenes derivatives using [(1,3-*bis*-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene) dichloro (*o*-isopropoxyphenylmethylene) ruthenium] (second generation Hoveyda-Grubbs catalyst) as catalyst. The unsaturated diols: octadec-9-ene-1,18-diol, icos-10-ene-1,20-diol and 3,10-dimethyl-dodec-6-ene-1,12-diol were obtained with yields of 45–98% using mild conditions reaction, in absence of solvent. In other hand, macrodiols with high yields (>97%) and  $F_n \approx 2$  were synthesized in one-pot reaction by *cross*-metathesis degradation from the natural rubber (NR) and the *cis*-1,4-polybutadiene (PB), using the unprotected free alcohols, 9-decen-1-ol (**9de**), 10-undecen-1-ol (**10un**) and  $\beta$ -citronellol ( **$\beta$ c**), as chain transfer agents (CTA's). The results suggest that **9de**, **10un** and  **$\beta$ c** were effective CTA's in such metathesis reactions. The molecular weights were changed in a wide range (297 g/mol to 13,650 g/mol) controlling the *rubber*/CTA ratio and were in good agreement with their theoretical values.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Renewable resources have attracted much attention due to their potential applications as substitutes for petrochemical-based feedstocks. In this respect, the production of organic compounds, raw materials, intermediates, fine chemicals, organic polymers, solvents, among others, based on renewable resources has been the main subject of numerous investigations since they represent a serious alternative to achieve sustainable development. It is well known that raw materials such as diols and polyols have been extensively used to synthesize polyurethanes (PUs) through polycondensation reaction. Diols and macrodiols with functionality two lead to linear thermoplastic PUs, whereas polyols with three or more hydroxyl group are required to prepare polyurethane

networks [1,2]. In this regard, alcohols, diols and polyols can be obtained from bio-based resources such as vegetable oils and their derivatives (fatty acids and dicarboxylic acids), terpenes and terpenoids [3–5].

Fatty alcohols (long chain hydrocarbon alcohols) such as 10-undecen-1-ol (**10un**) can be obtained from castor oil (*Ricinus communis*) by pyrolysis under vacuum and reduction with  $\text{LiAlH}_4$  at  $0^\circ\text{C}$  [5–7]. Commonly, diols can be prepared from dicarboxylic acids since these groups are susceptible to being reduced by hydrogenation. The Ru–Sn– $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst has been used for hydrogenation of dicarboxylic groups in the succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, phthalic, isophthalic, terephthalic acids gave the corresponding diols. In all cases the yield was strongly dependent on the length of the chain. In this respect, the yield of 1,4-butanediol prepared from succinic acid was only 10.8%, meanwhile, long chain acids such as suberic and azelaic acids gave diols with good yields (74.2–89.4%) [8]. Furthermore, diols and polyols had been prepared via oxirane ring-opening reaction of epoxidized unsaturated fatty acids in the presence of dibutyltin dilaurate as

\* Corresponding author.

E-mail address: [sgutierrezf@unam.mx](mailto:sgutierrezf@unam.mx) (S. Gutiérrez).

<sup>1</sup> In memory of professor Mikhail A. Tlenkopatchev.

catalyst. The number of hydroxyl groups depends directly from the number of double bonds in the hydrocarbon chains [9].

On the other hand, there are 25,000 known species of terpenes and terpenoids. These natural occurring compounds include not only natural rubber (NR) that is a linear polyterpene which is isolated from the latex of *Hevea brasiliensis* and other tropical plants [10,11], but also many other terpenes that have been used as flavoring and fragrance [12]. In regard to transformation of terpenes into diols and polyols authors have reported the transformation of citronellal to menthane-3,8-diol by *Solanum aviculare* [13] or by treatment with sulfuric acid (0.25% w, 50 °C, products crystallized from *n*-heptane at –50 °C, for 20 h) [14], and the transformation of  $\beta$ -citronellol by the fungi *Cystoderma carcharias* into 3,7-dimethyl-1,6,7-octane-triol and the allylic diols: 2,6-dimethyl-2-octene-1,8-diol, 3,7-dimethyl-5-octene-1,7-diol and 3,7-dimethyl-7-octene-1,6-diol [15].

Olefin metathesis has proved to be a powerful tool in advance organic synthesis. In contrast with methods aforementioned above, telechelic compounds (well-defined compounds by their structure, molecular weight and with an average number of functional groups per chain ( $F_n$ ) close to 2) have been obtained by metathesis reaction [16–18]. However, the preparation of hydroxytelechelic compounds (such as the macrodiols) has been a challenging task for years, even using the metathesis reaction. Many reports indicate that several aspects such as chain transfer agent (CTA) (steric hindrance or highly functionalized unsaturated alcohols), catalyst, solvent (coordinating and non-coordinating) and olefin ring-strain all dramatically affect the hydroxytelechelic synthesis. Thus, for example, unprotected alcohols as CTA's are not completely compatible with the Ru-catalysts. More specifically, catalyst [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (=CPh<sub>2</sub>)] (first generation Grubbs catalyst) decomposes rapidly in the presence of the free alcohol *cis*-2-butene-1,4-diol (CTA), this suggest that the number of active sites has an important decrease avoiding the formation of products in the reaction media [19]. Thus, changing the catalyst by [(1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene) (PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru-(=CHCH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (alkylidene-vinylidene catalyst) in the polymerization process of cyclooctadiene (COD) via ring opening metathesis (ROMP), in the presence of the aforementioned CTA, using tetrahydrofuran as solvent (THF); a modest yield 29% was obtained [20]. The latter can be attributed by the coordination between oxygen (coming from the THF solvent) and ruthenium center after the phosphine dissociation in the catalyst. Nevertheless, using a non-coordinating solvent such as 1,2-dichloroethane or benzene side reactions may occur, and it promote isomerization of hydroxyl group lead to enolic (aldehyde) compound even after the CTA has been incorporated into the polymer chains [21].

Besides, it is important to note that ring-strain energy of metathesis substrates has been shown to significantly affect the monomer reactivity toward ring-opening metathesis polymerization, since the tension of the ring in olefin acts as driving force towards metathesis reaction, the more ring-strain, the most reactivity observed. For instance, strained seven-member norbornene exhibits significantly enhanced reactivity over less strained eight-member cyclooctadiene (COD) and dimethylcyclooctadiene (DMCOD) [22,23].

The development of highly active metathesis catalysts has allowed the synthesis of hydroxytelechelic compounds with  $F_n$  close to 2, by a route involving two steps: ROMP of cyclic olefins in the presence of CTA bearing a hydroxy-type protector group and further deprotection [19,24,25]. In contrast, we report, an original strategy of synthesis of macrodiols in one-pot reaction approach via cross-metathesis degradation from natural rubber and *cis*-1,4-polybutadiene using as CTA's fatty alcohols (9-decen-1-ol and 10-undecen-1-ol) and an acyclic monoterpene ( $\beta$ -citronellol) with

the catalyst [(1,3-*bis*-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro (*o*-isopropoxyphenylmethylene)ruthenium] (second generation Hoveyda-Grubbs catalyst). Macrodiols from bio-based resources with control on the molecular weight and  $F_n$  close to 2 are reported. Also, the diols preparation via *self*-metathesis of fatty alcohols and  $\beta$ -citronellol with high yields are described.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Natural Rubber (NR) (*Hevea brasiliensis*, 99% *cis*-1,4-polyisoprene,  $M_n = 1.70 \times 10^6$  g/mol,  $M_w/M_n = 1.50$ ) was obtained from fresh field latex of AGROS and used without further purification. *Cis*-1,4-Polybutadiene (PB) ( $M_n = 9.10 \times 10^5$  g/mol,  $M_w/M_n = 2.20$ ) was obtained from a local Company. 9-decen-1-ol (97%), 10-undecen-1-ol (98%), 3,7-dimethyloct-6-en-1-ol ( $\beta$ -citronellol, 95%), chlorobenzene anhydrous, methanol and catalyst [1,3-*bis*-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro (*o*-isopropoxyphenylmethylene)ruthenium] (second generation Hoveyda-Grubbs) were purchased from Sigma-Aldrich Co., and used as received.

### 2.2. Techniques

Proton (<sup>1</sup>H) and carbon 13 (<sup>13</sup>C) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker spectrometer at 400 and 100 MHz, respectively, both conducted at 298 K, in deuterated chloroform CDCl<sub>3</sub>. Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard.

Infrared spectroscopy (FT-IR) measurements, all samples were analyzed using a PerkinElmer Frontier MIR FT-IR spectrometer fitted with a Frontier Universal Diamond/ZnSe ATR with single reflection top-plate and pressure arm. Data are presented as the frequency of absorption (cm<sup>-1</sup>). The spectra were recorded in the region of 4000–500 cm<sup>-1</sup>.

The molecular weight ( $M_n$ ) and molecular weight distributions ( $M_w/M_n$ ) were determined with reference to monodisperse polystyrene standards on a Waters 2695 ALLIANCE gel-permeation chromatography (GPC) instrument, at 30 °C, with tetrahydrofuran (THF), a universal column and a flow rate of 0.30 ml/min.

HPLC-MS analysis was conducted in an Agilent 1260 Liquid Chromatography equipment coupled to an Agilent 6530 Mass Spectrometer (ESI-TOF). The column utilized for HPLC measurements was a Poroshell 120 EC-C8 (3.00 × 50 mm × 2.70  $\mu$ m) at 30 °C, flow 0.50 mL/min with an injection volume of 25.00  $\mu$ L. The conditions for the mass spectrometer were set as follows: the auto MS parameter, positive ion mode (ESI<sup>+</sup>) and nitrogen drying with a flow of 8 L/min, nebulizer at the pressure of 35 psi, gas temperature at 300 °C.

MALDI-TOF mass spectra were recorded on a Bruker Microflex software equipped with a nitrogen laser that operates to  $\lambda = 337$  nm. All mass spectra were obtained in the linear mode with an acceleration voltage of 20 kV. The irradiation targets were prepared from THF solutions using 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB) as matrix and silver trifluoroacetate (AgTFA) as cationization agent in a 1:5:1 polymer: matrix:salt ratio.

### 2.3. Synthesis of diols via *self*-metathesis using fatty alcohols and $\beta$ -citronellol

The synthesis of diols 1,18-diol, 1,20-diol and 1,12-diol were carried out via *self*-metathesis of fatty alcohols **9de** (5 ml, 28 mmol), **10un** (5 ml, 25 mmol) and monoterpene  **$\beta$ c** (5 ml, 27.50 mmol);

respectively, in the presence of second generation Hoveyda-Grubbs catalyst in a molar ratio  $[C=C]/[Ru] = 500$ . All reactions were conducted in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere, in the absence of solvent, at temperature of 60 °C.

For the products 1,18-diol and 1,20-diol, ethylene is generated as a by-product, in both cases pressure was released letting escape ethylene-gas, promoting the formation of diols, after 6 h of reaction and no further purification, the corresponding diols were obtained as viscous slight yellow liquids with 98% of purity (for 1,18-diol and 1,20-diol) in yields higher than 92%.

After 8 h, the *self*-metathesis reaction of  $\beta c$  generates 1,12-diol and 2,3-dimethyl-but-ene (DMB).

The latter compound, consider as by-product can be easily removed by heating the crude mixture above 80 °C. (DMB: bp 73 °C, 760 mmHg). All diols were characterized by  $^1H$  NMR,  $^{13}C$ -NMR and HPLC-MS.

#### 2.4. Synthesis of macrodiols via cross-metathesis degradation of *cis*-1,4-polybutadiene using fatty alcohols and $\beta$ -citronellol

The synthesis of macrodiols was carried out via cross-metathesis degradation of polybutadiene (**PB**) (3.00 g, 55.50 mmol) using fatty alcohols (**9de**, **10un**) and monoterpene  $\beta c$  as chain transfer agents CTA's, with different molar ratio of double bonds of PB to CTA ( $[PB]/[CTA] = 1:1, 10:1, 20:1$  and  $50:1$ ) in the presence of second generation Hoveyda-Grubbs catalyst in a molar ratio of  $[PB]/[Ru] = 500$ . All reactions were carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere at a temperature of 60 °C (**9de**, **10un**) and 80 °C ( $\beta c$ ). After terminating the reaction by addition of a small amount of ethyl vinyl ether (0.30 ml, 3.00 mmol), the solution was poured into an excess of methanol. The products were isolated and dried under vacuum giving a viscous brown liquid as product (the viscosity of macrodiol depends on the molecular weight); yield (97–99%); purity (98%).

The macrodiols were characterized by  $^1H$  NMR, FT-IR, GPC and MALDI-TOF.

#### 2.5. Synthesis of macrodiols via cross-metathesis degradation of natural rubber using fatty alcohols and $\beta$ -citronellol

The preparation of **NR** (3 g, 44 mmol) was conducted using the same procedure reported for **PB**. A slightly difference between molar ratio of double bonds of **NR** to CTA was performed as follows:  $[NR]/[CTA] = 1:1, 10:1$  and  $50:1$ . Degradations were carried out in glass vials under nitrogen atmosphere at 60 °C (**9de**, **10un**) and 80 °C ( $\beta c$ ). Degradations were stop by adding a small amount of ethyl vinyl ether and the products (macrodiols) were poured into an excess of methanol, then were isolated and dried in a vacuum. Finally, the products (viscous brown liquid, with a purity of 98%) were characterized by  $^1H$  NMR, FT-IR, GPC and MALDI-TOF.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Diols via *self*-metathesis using fatty alcohols and $\beta$ -citronellol

The unsaturated diol compounds occur from the *self*-metathesis reaction from fatty alcohols and a natural acyclic monoterpene. Scheme 1 shows the *self*-metathesis reactions of the  $\alpha$ -olefins 9-decen-1-ol (**9de**), 10-undecen-1-ol (**10un**) and the acyclic  $\beta$ -citronellol ( $\beta c$ ) using second generation Hoveyda-Grubbs as catalyst ( $[C=C]/[Ru] = 500$ ). In all cases, the reactions were run in the absence of solvent. In such reactions, the unsaturated diols octadec-9-ene-1,18-diol (**1,18-diol**), icos-10-ene-1,20-diol (**1,20-diol**) and 3,10-dimethyl-dodec-6-ene-1,12-diol (**1,12-diol**) were obtained as major products. It is important to mention that in the *self*-

metathesis reactions of fatty alcohols ( $\alpha$ -olefins) the formation of diols was favored by the release of ethylene (by-product) from the reaction media. In the case of  $\beta c$  *self*-metathesis 2,3-dimethyl-but-2-ene (**DMB**) was form as by-product.

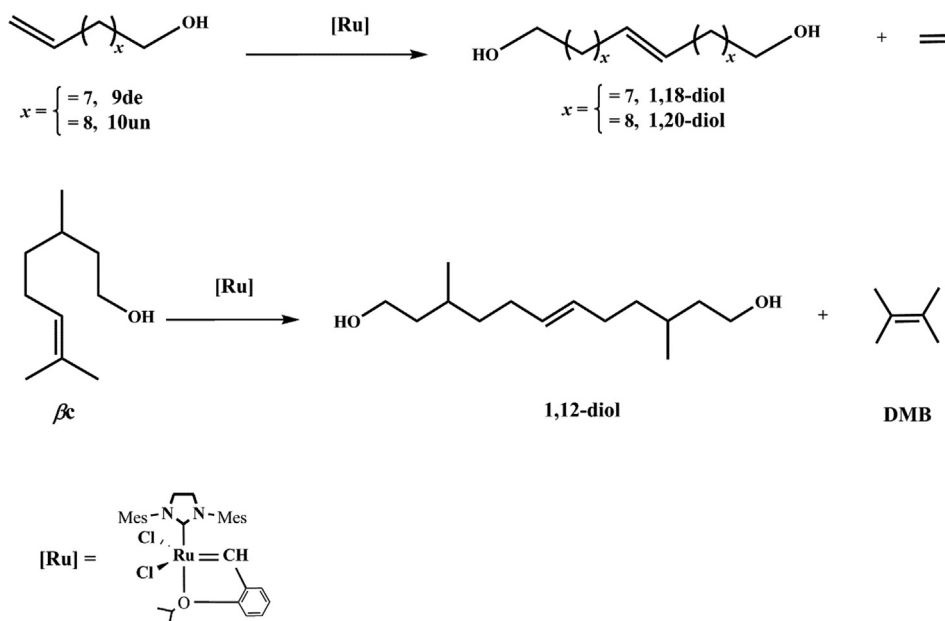
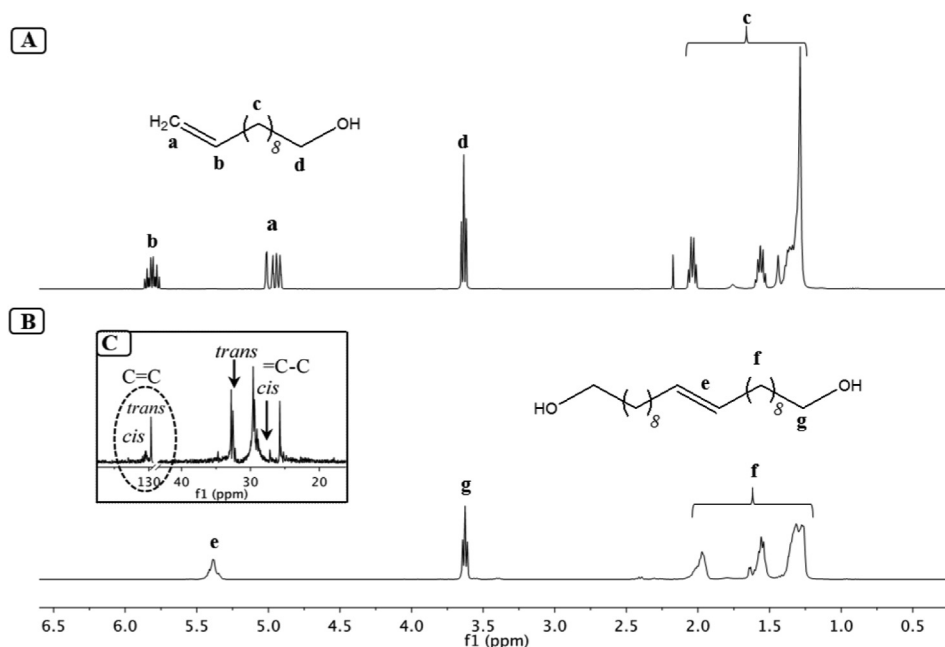
The products obtained from the *self*-metathesis of fatty alcohols **9de** and **10un** were identified by  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR analysis. Fig. 1 shows  $^1H$  NMR spectra of **10un** initial (A) and **1,20-diol** (B) prepared via *self*-metathesis. Signals at 5.86–5.76 ppm and 5.02–4.91 ppm that corresponded to the proton of the double bond ( $=CH$ ) and the protons of a vinyl group ( $C=CH_2$ ) respectively, in the fatty alcohol disappeared (Fig. 1A), and a new broader signal appeared at 5.38 ppm that was attributed to the formation of the internal double bond of the diol ( $HC=CH$ ) (Fig. 1B). The signal at 3.63 ppm correspond to the protons close to the hydroxyl groups ( $CH_2-OH$ ) in unsaturated **1,20-diol**. A similar result was observed with the double bonds of the **9de** that were converted into **1,18-diol**. On the other hand, the *cis* and *trans* isomers of the **1,20-diol** were detected by  $^{13}C$  NMR analysis (Fig. 1C). The spectrum shows signals at 132.59 ppm and 131.93 ppm that corresponded to the *cis* and *trans* configuration ( $C=C$ ), respectively.

It has been demonstrated that  $\alpha$ -olefin metathesis is accompanied by the exchange of methylene groups during dissociation of catalyst and this reaction occurs significantly faster than the metathesis of olefins with internal double bonds [22]. Thus, the **9de** and **10un** conversions to the corresponding unsaturated diol resulted greater than 92% according to the isolated product and the absence of by-product signals in  $^1H$  NMR and HPLC-MS spectra. Fig. 2A shows the HPLC-MS mass-spectra of the unsaturated **1,20-diol** with molecular weight of 312 g/mol.

Likewise, the *self*-metathesis of the  $\beta c$  under the same conditions mentioned above were studied. Thus, such acyclic monoterpene were converted to **1,12-diol** and 2,3-dimethyl-but-2-ene (**DMB**) with yields ranging from 37 to 45%. The conversion of  $\beta c$  was confirmed by  $^1H$  NMR spectroscopy (Fig. 3B). The *self*-metathesis of  $\beta c$  using second generation Hoveyda-Grubbs catalyst gave a conversion of 51% towards **1,12-diol** with a mixture of *cis-trans* isomers (69% of *trans* structure). The diol olefinic signals are observed at 5.42–5.23 ppm, which correspond to the *cis* and *trans* double bonds of the unsaturated diol. Also, signals located at 2.33 ppm and 2.25 ppm are assigned to  $=C-CH_2$  methylene group in the diol molecule. It can see that the signals of the **DMB** arising in 1.70 ppm correspond to the protons of  $CH_3$ . This compound is considered by-product and it can be easily removed by evaporation of the reaction media (DMB: bp 73 °C, 760 mmHg). Fig. 2B shows the HPLC-MS mass-spectra of the unsaturated 1,12-diol with molecular weight of 228 g/mol.

Experimental studies have demonstrated that monoterpenes as  $\beta$ -pinene and *D*-limonene did not undergo productive *self*-metathesis reaction [26–29]. Computational modeling of monoterpene  $\beta$ -pinene metathesis using second-generation Grubbs catalyst demonstrated that the initiation step leads to the formation of tertiary instead of primary metalcarbene, which in turn undergoes the nonproductive metathesis reaction with  $\beta$ -pinene. Thus, the *self*-metathesis productive reaction path is inhibited by unfavorable kinetic and thermodynamic factors [28]. In contrast with the monoterpenes afforded above, the acyclic monoterpene  $\beta c$  undergoes productive *self*-metathesis reaction due steric hindrance is avoided. Indeed, in this case, during the initiation step in *self*-metathesis, a secondary metalcarbene is formed and propagates the productive reaction.

On the other hand, Table 1 show comparative data of various methods reported in literature [2,5,30,31] for synthesize diols. The comparative analysis showed that diols can be prepared in high yields under mild conditions according to the *self*-metathesis of fatty alcohols and  $\beta$ -citronellol performed in this work.

Scheme 1. Synthesis of diols via self-metathesis from 9de, 10un and  $\beta\mathbf{c}$ .Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectra of the **10un** initial (A) and the **1,20-diol** prepared via self-metathesis (B).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectrum of **1,20-diol** (C).

### 3.2. Macrodiols via cross-metathesis degradation of natural rubber and cis-1,4-polybutadiene using fatty alcohols and $\beta$ -citronellol

In order to prepare macrodiols (hydroxytelechelic compounds) both **NR** and **PB** were degraded via metathesis reaction **9de**, **10un** and  $\beta\mathbf{c}$ , according to Scheme 2. Currently, there are not reports about cross-metathesis degradation of unsaturated polymers using fatty alcohols and the monoterpene  $\beta$ -citronellol as CTA's. Reactions were carried out using second generation Hoveyda-Grubbs catalyst. All results are summarized in Table 2.

According to the metathesis degradation reactions (Table 2) the **NR** and the **PB** were degraded in a controlled manner with high

yields in a range of 97%–99% and molecular weight distributions ( $M_w/M_n$ ) close to 2. Thus, macrodiols with an average number of functional groups per chain ( $F_n$ ) close to 2 were obtained by cross-metathesis degradation of **PB** with different fatty alcohols (**9de** and **10un**) and the monoterpene  $\beta\mathbf{c}$  as CTA's (Entries 1 to 9, Table 2).

Fig. 4 displays the comparative FT-IR spectra of cis-1,4-polybutadiene before (A) and after of their cross-metathesis degradation with **10un** (B) and  $\beta\mathbf{c}$  (C). In contrast with Fig. 4A, Fig. 4B and Fig. 4C show a broad absorption band at  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  that is associated to  $-\text{OH}$  stretching vibration of the macrodiols.

The formation of macrodiol also was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR.

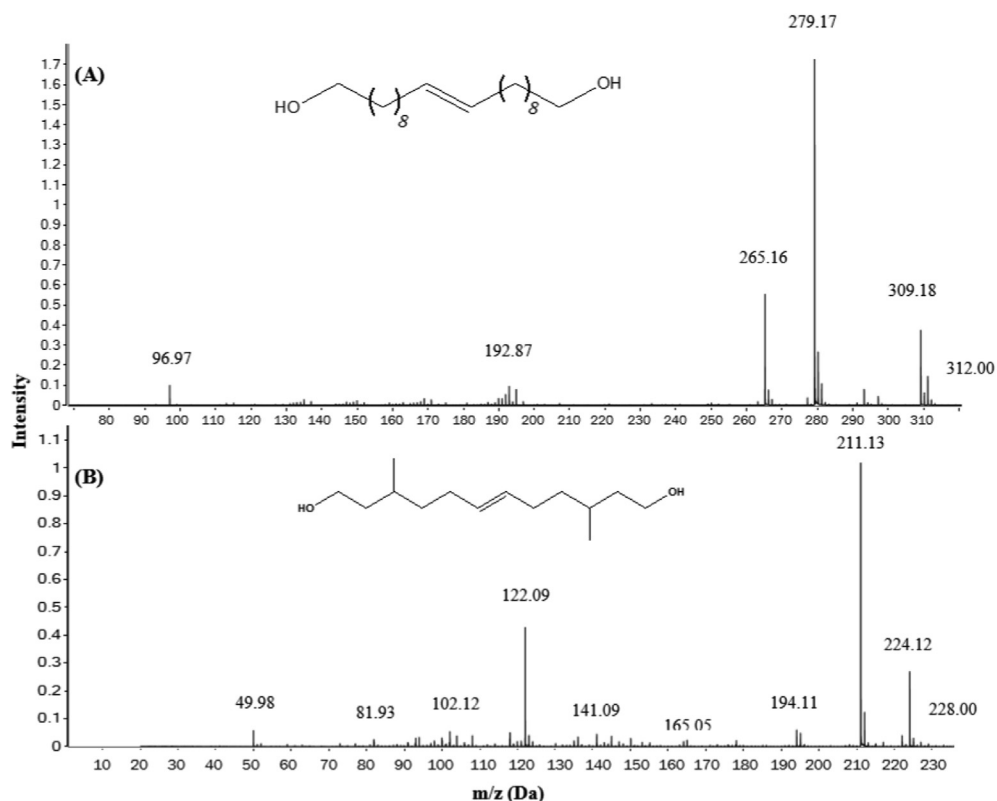


Fig. 2. HPLC-MS mass spectra of 1,20-diol (A) and 1,12-diol (B) obtained during the self-metathesis of 10un and  $\beta$ c, respectively.

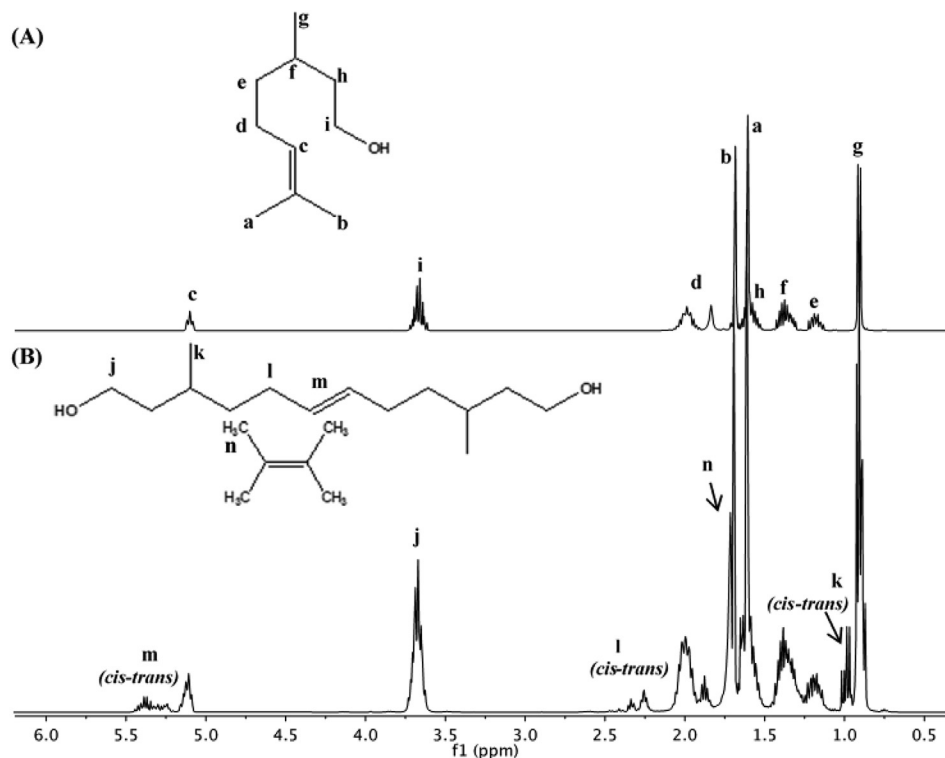


Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectra of  $\beta$ c initial (A) and 1,12-diol (B) prepared via self-metathesis.

Fig. 5 shows the comparative  $^1\text{H}$  NMR spectra of PB before (A) and after of their cross-metathesis degradation with 10un (B) and  $\beta$ c

(C). In (A) spectrum the signal at 5.30 ppm corresponds to the olefinic proton ( $=\text{CH}$ ) of PB and the signal at 2.00 ppm corresponds

**Table 1**  
Methods for obtaining diols from fatty alcohols and terpenoids.

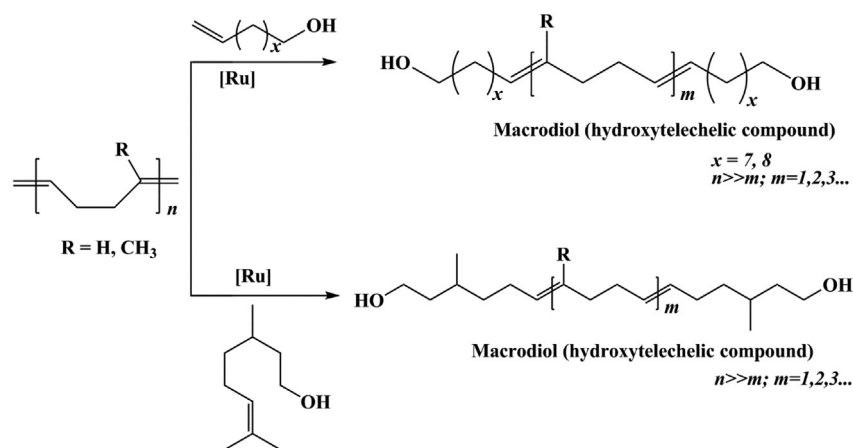
Method	Raw material	Catalyst	[Cat.] <sup>c</sup> (mol)	Time	Yield (%)	Diol	Reference
Dihydroxylation of Alkenes	Aliphatic alkenes	[Fe(Pc)]/NaBH <sub>4</sub> <sup>a</sup>	$1.2 \times 10^{-3}$	7 h	20–52	1,4-diols	[2]
Self-metathesis	9-decenol	[RuCl <sub>2</sub> (=CHPh)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	$4 \times 10^{-6}$	24 h	54	1,18-diol	[30]
Self-metathesis	10-undecenol	[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Pha)] <sup>b</sup>	$6 \times 10^{-6}$	24 h	50	1,20-diol	[5]
Biotransformation of Terpenoid	$\beta$ -citronellol	<i>Botrytis cinerea</i>	– <sup>d</sup>	2 weeks	17–70	1,8-diol	[31]
Self-metathesis	9-decenol	Hoveyda-Grubbs 2nd	$5 \times 10^{-5}$	6 h	>92	1,18-diol	[this work]
Self-metathesis	10-undecenol	Hoveyda-Grubbs 2nd	$5 \times 10^{-5}$	6 h	>92	1,20-diol	[this work]
Self-metathesis	$\beta$ -citronellol	Hoveyda-Grubbs 2nd	$5 \times 10^{-5}$	8 h	37–45	1,12-diol	[this work]

<sup>a</sup> Iron phthalocyanin.

<sup>b</sup> Pha = perhydroazepine.

<sup>c</sup> Cat. = Catalyst.

<sup>d</sup> In a range from 200 g/L to 8 g/L (pH = 3.5).



**Scheme 2.** Synthesis of macrodiols from NR and PB using fatty alcohols (**9de**, **10un**) and  $\beta$ c.

**Table 2**  
Synthesis of macrodiols via cross-metathesis degradation from NR and PB using fatty alcohols and the monoterpenoid  $\beta$ c as CTA's.

Entry	Rubber <sup>a</sup>	CTA <sup>b</sup>	[C=C]/[CTA] <sup>c</sup>	MW Theoretical (g/mol)	$M_n$ (GPC) <sup>d</sup> (g/mol)	$M_w/M_n$ (GPC) <sup>d</sup>	$M_n$ (NMR) <sup>e</sup> (g/mol)	Yield (%) <sup>f</sup>
Polybutadiene (PB)								
1	PB	9de	1:1	338	910,000	2.20		
2	PB	10un	1:1	366	620	1.60	420	97
3	PB	10un	10:1	852	561	1.50	390	97
4	PB	10un	20:1	1,392	930	1.80	750	98
5	PB	10un	50:1	3,012	1,587	1.90	1,100	98
6	PB	$\beta$ c	1:1	282	3,350	2.00	3,200	98
7	PB	$\beta$ c	10:1	768	297	1.50	290	97
8	PB	$\beta$ c	20:1	1,308	800	1.80	600	98
9	PB	$\beta$ c	50:1	2,928	997	2.00	900	98
Natural rubber (NR)								
10	NR	9de	1:1	352	1,700,000	1.50		
11	NR	10un	1:1	380	2,100	1.80	1,535	98
12	NR	10un	10:1	992	2,520	1.60	1,373	98
13	NR	10un	50:1	3,712	8,150	1.80	7,211	99
14	NR	$\beta$ c	1:1	296	13,650	2.00	10,200	99
15	NR	$\beta$ c	10:1	908	1,100	2.00	820	98
					4,800	2.00	4,211	99

<sup>a</sup> PB (polybutadiene); NR (natural rubber, 99% *cis*-polyisoprene).

<sup>b</sup> 9de = 9-decen-1-ol; 10un = 10-undecen-1-ol;  $\beta$ c =  $\beta$ -citronellol.

<sup>c</sup> Molar ratio of double bonds [C=C] of rubber to [CTA].

<sup>d</sup> The number-average ( $M_n$ ) molecular weight and molecular weight distribution  $M_w/M_n$  of the macrodiols were determined by gel permeation chromatography (GPC) with THF as the eluent. Values are reported relative to PS standards.

<sup>e</sup> Molecular weight determined by <sup>1</sup>H NMR using end-groups analysis, assuming  $F_n = 2$ .

<sup>f</sup> Isolated yield of macrodiols.

to methylene protons (CH<sub>2</sub>). In (B) spectrum the signals that appeared in the range of 5.50–5.60 ppm were attributed to the formation of the double bonds (HC=CH) between the PB and the CTA (**10un**) and the signal at 3.53 ppm corresponds to the

methylene protons attached to the hydroxyl groups (CH<sub>2</sub>–OH) in the unsaturated macrodiol. In (C) spectrum the signals that appeared in the range of 5.50–5.60 ppm were also attributed to the formation of the double bond (HC=CH) between the PB and the



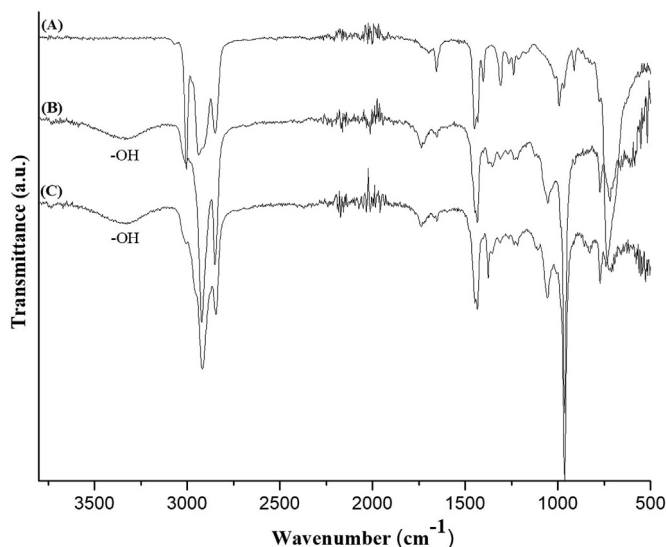


Fig. 4. Comparative spectra FT-IR of **PB** before (A) and after of their cross-metathesis degradation with **10un** (B) and  $\beta\mathbf{c}$  (C).

CTA ( $\beta\mathbf{c}$ ) and the signal at 3.60 ppm corresponds to the methylene protons attached to the hydroxyl groups ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) in unsaturated macrodiols. In all cases, in  $^1\text{H}$  NMR spectra were not observed signals corresponding to aldehyde groups. This suggests that the side reaction involving isomerization of free alcohol to give the corresponding enol (aldehyde) is not occurring. This is according with the reports where aldehyde as byproducts were observed in metathesis reactions with short chain alcohols. The fatty alcohols and the acyclic monoterpenoid are long chain CTA's [32].

Moreover, it was shown that both **10un** and  $\beta\mathbf{c}$  are effective CTA's in metathesis degradation of **PB** due to they allowed to control the molecular weight of the macrodiols varying the molar ratio  $[\text{PB}]/[\text{CTA}]$ . These results are clearly depicted in Fig. 6. For instance, using **10un** as CTA, macrodiols with molecular weights of 561, 930, 1,587 and 3,350 g/mol were obtained changing the molar ratio  $[\text{PB}]/[\text{10un}] = 1:1, 10:1, 20:1$  and  $50:1$ , respectively (Entries

2–5, Table 2). Similar results were observed using  $\beta\mathbf{c}$  as CTA (Entries 6–9, Table 2). Thus, the molecular weights obtained by GPC were slightly higher than predicted values (MW Theoretical) and may be explained by the differences in hydrodynamic volume of the macrodiols and the polystyrene standards used for calibration. Besides, the molecular weights obtained by  $^1\text{H}$  NMR end-groups analysis were in excellent agreement with their theoretical values (based on yield).

On the other hand, MALDI-TOF was used to analyze the products distribution of metathesis degradation reactions. Fig. 7 depicts the mass spectrum of the products of **PB** with  $\beta\mathbf{c}$  (Entry 8, Table 2). According with the spectrum, the average peak-to-peak distance is in a good agreement with the molar mass of the monomer repeat unit of 54 g/mol. Moreover, the spectrum is dominated by a series of peaks ranging from a mass of 1,523 g/mol to a mass of 1,901 g/mol, corresponding to the macrodiols with bis-hydroxy terminated groups doped with  $\text{Ag}^+$  ions. The theoretical masses were calculated by equation following:  $\text{mass} = m(\text{end group}) + m(\text{repeating units}) + m(\text{Ag}^+)$ ;  $m = 228 + m(54) + \text{Ag}^+$ ; where the values of monomer repeat units ( $m$ ) varying from  $m = 22$  to  $m = 29$ . The theoretical **PB**/CTA molar ratio using in such reaction was  $m = 20$ .

It is noteworthy that, varying the **PB**/CTA molar ratio the molecular weight of the products was controlled despite the olefins used as CTA are not symmetric. These results indicate that both CTA (**10un** and  $\beta\mathbf{c}$ ) not only aids in regulating molecular weight but also effectively transfers the functionality. As has been mentioned above, the metathesis reactions were carried out using asymmetric CTA's, its means that in addition to the macrodiols other compounds can be obtained. For instance, when the **10un** was used as CTA in the cross-metathesis degradation of the rubber: macrodiols, oligomers terminated by  $-\text{OH}$  on one end and  $=\text{CH}_2$  on the other (I),  $\alpha,\omega$ -vinyl terminated oligomers (II) and ethylene (Scheme 3) were formed as products. The  $^1\text{H}$  NMR technique showed evidence of the formation of such compounds. In the spectrum (B) (Fig. 5), the signal around 4.90 ppm was attributed to the protons of methylene end groups ( $=\text{CH}_2$ ) correspond to products I and II. However, the intensity of such signal is much lower than the corresponding signal of methylene attached to the hydroxyl groups ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) in the unsaturated macrodiol at 3.63 ppm. It means that the equilibrium is shifted to the macrodiols formation due to the

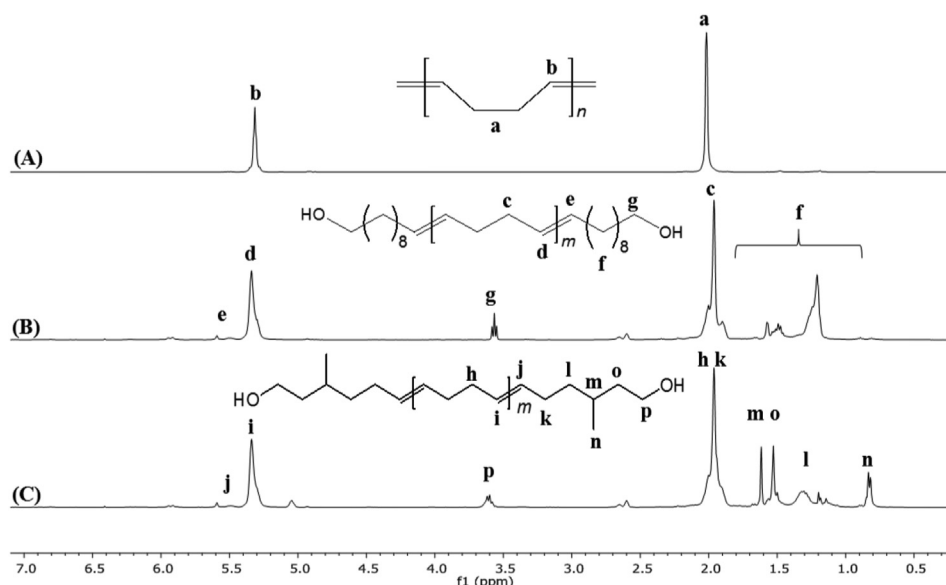


Fig. 5.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Spectra of **PB** before (A) and after of their cross-metathesis degradation with **10un** (B) and  $\beta\mathbf{c}$  (C).

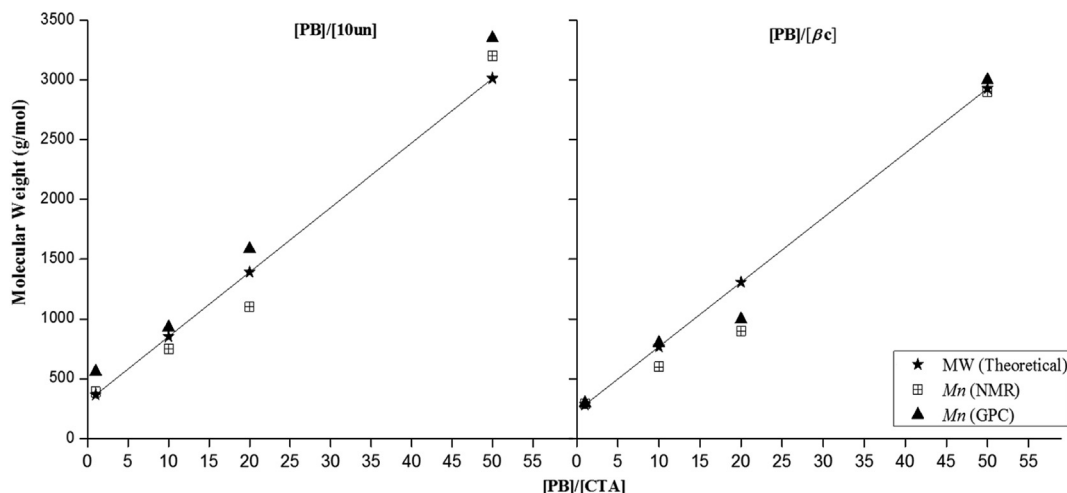


Fig. 6. Control of molecular weight of macrodiols by changing the molar ratio of [PB]/[CTA].

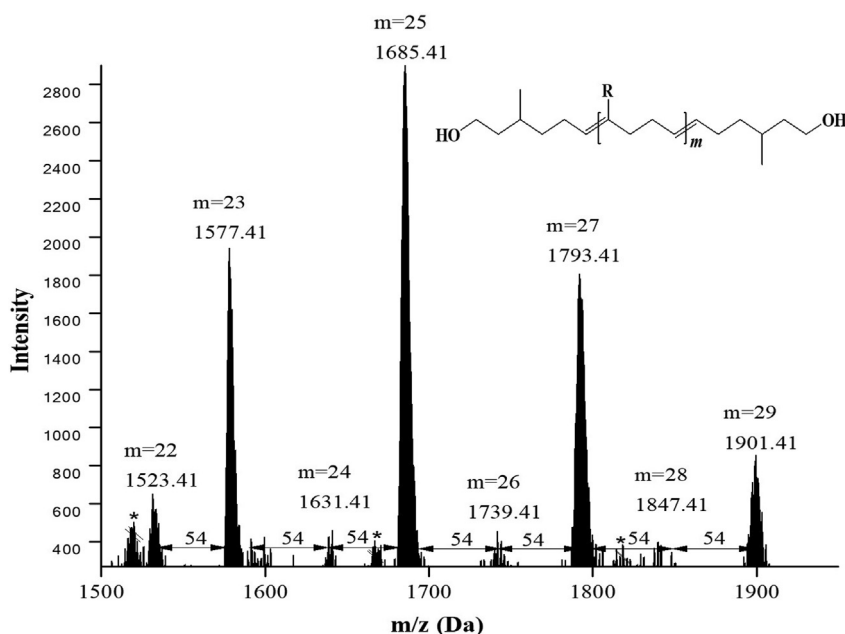
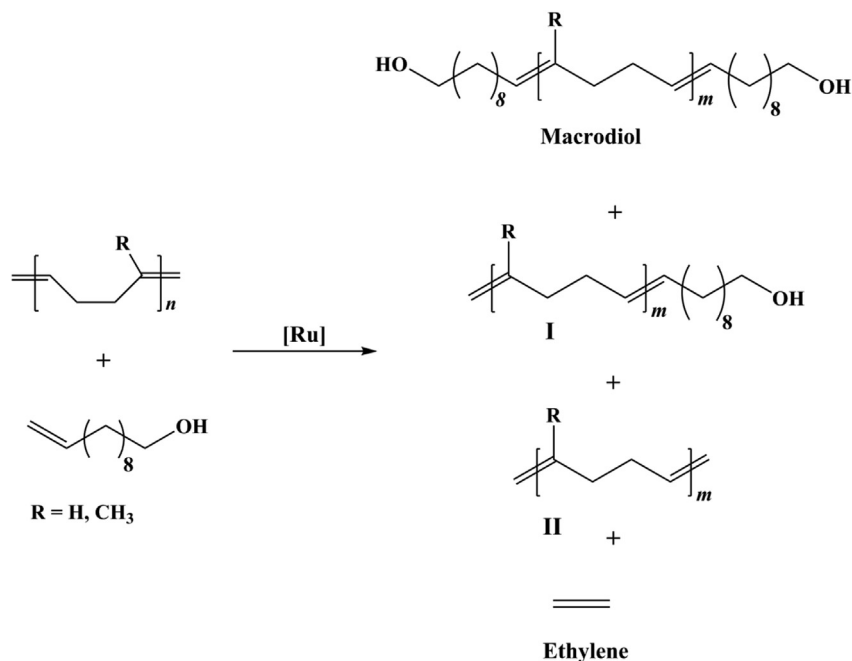


Fig. 7. MALDI-TOF mass spectrum of macrodiol obtained via cross-metathesis degradation of PB and  $\beta$ c.

release of ethylene. It has been observed that there are not steric or electronic impediments for the fatty alcohols or  $\beta$ c macrodiols to be completely converted into macrodiols. The formation (in low yields) of the products I and II derived from to use of an asymmetric CTA (9de, 10un and  $\beta$ c) can be avoided if before of the metathesis degradation reaction is carried out the self-metathesis reaction of the CTA. Thus, the self-metathesis reaction of 10un or  $\beta$ c it can be conducted according to Scheme 1 to produce the corresponding symmetric CTA (1,20-diol or 1,12-diol, respectively) and ethylene and DMB which can be easily separated. For instance, the ethylene can be eliminated by simple pressure release and the equilibrium is shifted towards the symmetric CTA formation, with a high conversion (higher than 98%). After this reaction, in the same reactor, with the same catalyst, the metathesis degradation reaction can be carried out by simple addition of the rubber.

In the other hand, macrodiols (hydroxytelechelic compounds) were obtained in one-pot reaction via metathesis degradation from

NR using fatty alcohols (9de and 10un) and the monoterpene  $\beta$ c as CTA's. The results are depicted in Table 2 (Entries 10–15). The molecular weight of NR before the metathesis degradation was  $1.70 \times 10^6$  g/mol and after that the number average molecular weight of the macrodiols obtained with the several CTA's was ranged from  $M_n = 1,100$  g/mol to  $M_n = 13,650$  g/mol with a polydispersity index ( $M_w/M_n$ ) close to 2. In all cases, the experimental molecular weights (determined by GPC and end-groups  $^1\text{H}$  NMR analysis) were higher than the corresponding theoretical values. Furthermore, the results indicated that the molecular weight can be partially controlled by changing the molar ratio of double bonds of NR to CTA  $[\text{NR}]/[\text{CTA}] = 1:1, 10:1$  and  $50:1$  (Entries 11–13, Table 2). In spite of the limitations in the molecular weight control, the results are interesting due to the values achieved allow the application of diols and macrodiols in the synthesis of polyurethanes (PU). Industrially, for such application the molecular weight of diol and macrodiols are ranging between  $M_n = 500$  to  $3,000$  g/mol.



**Scheme 3.** Products formed during the synthesis of macrodiols via cross-metathesis degradation from **NR** and **PB** using **10un**.

It is worth noting that, a better control in the molecular weight of the macrodiols was obtained in the metathesis degradation reactions of **PB** (Entries 2–9, Table 2) than the metathesis degradation reactions of **NR** (Entries 11–15, Table 2), under the same reaction conditions and with the same CTA's. The **NR** is a polymer with trisubstituted unsaturations and such substrates are traditionally challenging for metathesis catalysts. The reports indicate that, reactivity of polymers with trisubstituted unsaturations noticeably decrease compared with the polymers with disubstituted unsaturations. It has been showed that the **NR** degraded much slower than the **PB** and other polyalkenamers with disubstituted unsaturations [33–35]. This may be explained due to the presence of an alkyl group directly linked to the double bond which can impede the coordination reaction with a metal active center of the second generation Hoveyda–Grubbs catalyst. Indeed, the computational modeling has showed that the metathesis reactions of trisubstituted olefins will always have higher activation energies compared to those of disubstituted olefins. The metal-carbene active center having a highly substituted carbene will show the elevated activation energy compared to the less substituted metal-carbene [36].

The formation of macrodiols from **NR** was confirmed by <sup>1</sup>H NMR. Fig. 8 depicts the comparative <sup>1</sup>H NMR spectra of **NR** before (A) and after of their cross-metathesis degradation with **10un** (B) and **βc** (C). In (A) spectrum the signal at 5.05 ppm corresponds to the olefinic proton (=CH) of **NR**, the signal at 2.00 ppm corresponds to methylene protons (CH<sub>2</sub>) and the signal at 1.50 ppm correspond to the protons of methyl substituent group (-CH<sub>3</sub>). In the spectrum (B) the signals range at 5.00–5.30 ppm were attributed to the formation of the double bond (HC=CH) between the **NR** and the CTA (**10un**), the signal at 3.57 ppm corresponds to the protons of methylene group attached to the hydroxyl groups (CH<sub>2</sub>-OH) in the unsaturated macrodiol. In the spectrum (C) the signals range of 5.09–5.21 ppm were attributed to the formation of the double bond (HC=CH) between the **NR** and **βc**. The signal at 3.62 ppm corresponds to the protons of methylene group attached to the hydroxyl groups (CH<sub>2</sub>-OH) in the unsaturated macrodiol.

MALDI-TOF was used to analyze the products distribution formed during the via metathesis degradation of natural rubber

using **βc** (Entry 14, Table 2). In Fig. 9 is showed the MALDI-TOF mass spectrum, which is dominated by a series of peaks ranging from a mass of 1,151 g/mol to a mass of 1,355 g/mol, corresponding to the macrodiol with bis-hydroxy terminated groups doped with Ag<sup>+</sup> ions. The values of monomer repeat units (*m*) varying from *m* = 12 to *m* = 15. The average peak-to-peak distance is in a good agreement with the molar mass of the monomer repeat unit of 68 g/mol.

The second generation Hoveyda–Grubbs catalyst, a highly active and long-lived Ru-alkylidene catalysts, allowed the well-defined products synthesis such diols and macrodiols from bio-based resources as well as the controlled degradation of polymers. In this regard, their broad tolerance to functional groups made it possible to metathesize high functionalized olefins (alcohols) and the degradation of a polymer with trisubstituted unsaturations (sterically hindered). Furthermore, the process of synthesis of diols and macrodiols would be greener and more sustainable using well-defined supported metathesis catalysts which can be recovered and recycled. In this regard, second generation Hoveyda–Grubbs metathesis catalyst has been successfully immobilized on silica in pellet and onto a broad variety of soluble and insoluble polymers ranging from poly (ethylene glycol), poly (oxa-norbornene) and dendrimers with Si core to a poly (ethylene glycol) dimethylacrylamide copolymer resin (PEGA) and butyl-diethyl silyl poly (styrene) resin [37–39].

#### 4. Conclusions

Unsaturated diols with yields between 45 and 92% were synthesized via self-metathesis using fatty alcohols (**9de**, **10un**) and  $\beta$ -citronellol (**βc**), in the absence of solvent under mild conditions of reaction. In contrast with the  $\beta$ -pinene and *D*-limonene, the **βc** participated in the productive self-metathesis reaction due to that this is an acyclic monoterpene and the steric hindrance factors are avoided and the reaction propagating occurs by a metalcarbene secondary.

Besides, macrodiols (hydroxytelechelic compounds) with high yields (>97%) were synthesized in one-pot reaction by cross-metathesis degradation from the **NR** and the **PB**, using the unprotected free alcohols (**9de**, **10un**, **βc**), as CTA's and second generation

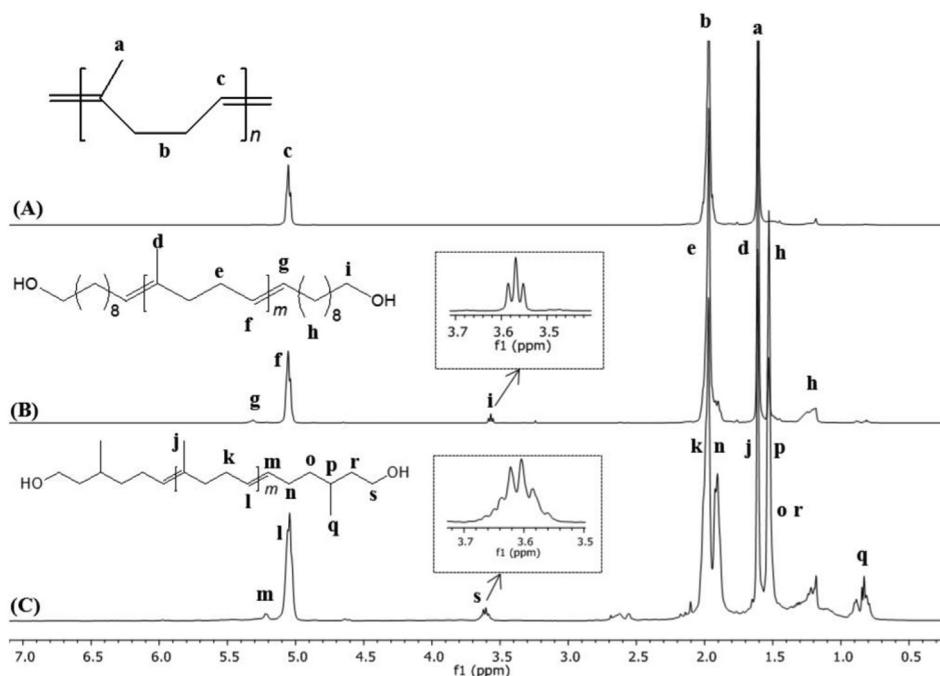


Fig. 8.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) spectra of NR before (A) and after of their cross-metathesis degradation with **10un** (B) and  $\beta\text{c}$  (C).

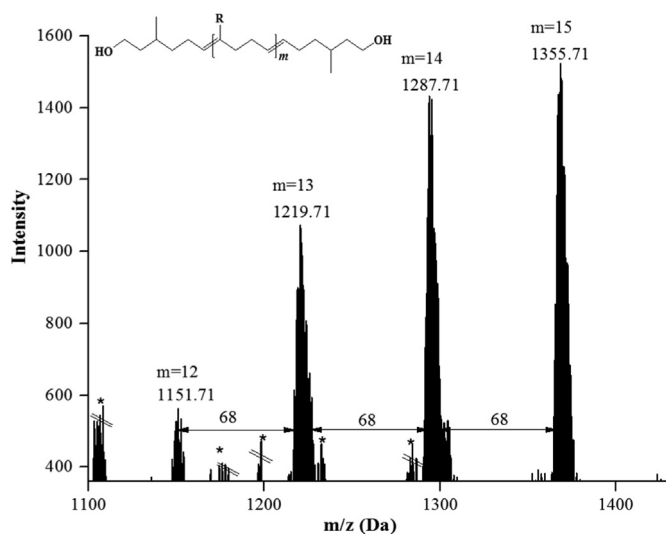


Fig. 9. MALDI-TOF mass spectrum of macrodiols obtained via cross-metathesis degradation of NR and  $\beta\text{c}$ .

Hoveyda-Grubbs catalyst. The molecular weights of the macrodiols were changed varying the *rubber*/CTA ratio and were in good agreement with their theoretical values. In this respect, a better control in the molecular weight was obtained in the metathesis degradation reactions of **PB** than the **NR**. In the **NR**, an alkyl group directly linked to the double bond impede the coordination reaction with a metal active center and the activation energies required is higher than polymers in disubstituted unsaturations (such as **PB**). The obtention of macrodiols with  $F_n$  close to 2 was supported by MALDI-TOF analysis. The results suggest that **9de**, **10un** and  $\beta\text{c}$  were effective CTA's on metathesis reactions. Obtaining raw materials through this environmentally friendly route is promising for the synthesis of engineering design polymers, in specific, polyurethanes that widely used in flame retarding and packing application among others.

#### Declarations of interest

None.

#### Acknowledgments

We thank to the National Council for Science and Technology of Mexico CONACYT for generous support to this research through PhD Scholarship to M.B (CVU: 419281, Scholarship holder No. 261757). Financial support is greatly appreciated from the project PAPIIT-UNAM IA208716. Also, we are grateful to Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M., Miguel Ángel Canseco M. (IIM-UNAM), Everardo Tapia M. (LANCIC-IQ-UNAM) and Lucero Mayra Rios R. (IQ-UNAM) for their assistance in NMR, GPC, Thermal analysis, FT-IR, HPLC-MS and MALDI-TOF techniques; respectively. Also, we grateful to Diego Serralde Vargas.

#### Appendix A. Supplementary data

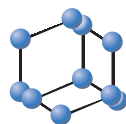
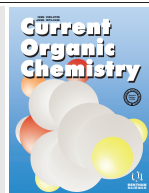
Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2019.05.021>.

#### References

- [1] A. Katritzky, R. Taylor, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II*, vol 2, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 24–80.
- [2] T. Hashimoto, D. Hirose, T. Taniguchi, Direct synthesis of 1,4-diols from alkenes by iron-catalyzed aerobic hydration and C-H hydroxylation, *Angew. Chem.* 126 (2014) 2768–2772.
- [3] E. Borré, T.H. Dinh, F. Caijo, Ch Crévisy, M. Mauduit, Terpenic compounds as renewable sources of raw materials for cross-metathesis, *Synthesis* 13 (2011) 2125–2130.
- [4] P.H. Dixneuf, Ch Bruneau, C. Fischmeister, Alkene metathesis catalysis: a key for transformations of unsaturated plant oils and renewable derivatives, *Oil Gas Sci. Technol.* 71 (2) (2016) 19.
- [5] L.R. Fonseca, J.A. Bergman, M.R. Kessler, S.A. Madbouly, B.S. Lima-Neto, Self-metathesis of 10-undecen-1-ol with Ru-amine-based complex for preparing the soft segment and chain extender of novel castor oil-based polyurethanes, *Macromol. Symp.* 368 (2016) 30–39.
- [6] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galíà, V. Cádiz, Oleic and undecylenic acids as renewable feedstocks in the synthesis of polyols and polyurethanes, *Polymers*

- 2 (2010) 440–453.
- [7] S. Bigot, M. Daghrir, A. Mhanna, G. Boni, S. Pourchet, L. Lecamp, L. Plasseraud, Undecylenic acid: a tunable bio-based synthon for materials applications, *Eur. Polym. J.* 74 (2016) 26–37.
- [8] M. Toba, S.I. Tanaka, S.I. Niwa, F. Mizukamia, Z. Koppány, L. Gucci, K.Y. Cheah, T.S. Tang, Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 189 (1999) 243–250.
- [9] A. Guo, I. Javni, Z. Petrovic, Rigid polyurethane foams based on soybean oil, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 467–473.
- [10] M.A.K.M. Hanafiah, K.W.K.A.W. Mat, M. Kasmawati, H. Zakaria, W.S.W. Ngah, Sequestration of toxic Pb(II) ions by chemically treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder, *J. Environ. Sci.* 22 (2) (2010) 248–256.
- [11] Y. Tanaka, Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study, *Rubber Chem. Technol.* 74 (3) (2001) 355–375.
- [12] H. Bilel, N. Hamdi, F. Zagrouba, C. Fischmeister, Ch Bruneau, Cross-metathesis transformations of terpenoids in dialkyl carbonate solvents, *Green Chem.* 13 (2011) 1448–1452.
- [13] T. Vanek, M. Novotny, R. Podlipna, D. Saman, I. Valterova, Biotransformation of citronellal by solanum aviculare suspension cultures: preparation of p-menthane-3,8-diols and determination of their absolute configurations, *J. Nat. Prod.* 66 (9) (2003) 1239–1241.
- [14] Y. Yuasa, H. Tsuruta, Y. Yuasa, A practical and efficient synthesis of p-pentane-3,8-diols, *Org. Process Res. Dev.* 4 (3) (2000) 159–161.
- [15] J. Onken, R.G. Berger, Biotransformation of citronellol by the basidiomycete *Cystoderma carcharias* in an aerated-membrane bioreactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51 (1999) 158–163.
- [16] T. Morita, B.R. Maughon, C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, A ring-opening metathesis polymerization (ROMP) approach to carboxyl- and amino-terminated telechelic poly(butadiene)s, *Macromolecules* 33 (17) (2000) 6621–6623.
- [17] S. Ji, T.R. Hoye, C.W. Macosko, Controlled synthesis of high molecular weight telechelic polybutadienes by ring-opening metathesis polymerization, *Macromolecules* 37 (15) (2004) 5485–5489.
- [18] S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, Degradation of natural rubber via cross-metathesis with functionalized olefins using ruthenium alkylidene catalyst, *RLMM S1* (4) (2009) 1463–1467.
- [19] C.W. Bielawski, D. Benitez, T. Morita, R.H. Grubbs, Synthesis of end-functionalized poly(norbornene)s via ring-opening metathesis polymerization, *Macromolecules* 34 (25) (2001) 8610–8618.
- [20] V.C. Gibson, T. Okada, Synthesis of end-functionalized polynorbornenes and polynorbornanes via metathesis: novel macromonomers for polycondensation reactions, *Macromolecules* 33 (3) (2000) 655–656.
- [21] C.W. Bielawski, O.A. Scherman, R.H. Grubbs, Highly efficient syntheses of acetoxy- and hydroxy-terminated telechelic poly(butadiene)s using ruthenium catalysts containing N-heterocyclic ligands, *Polymer* 42 (2001) 4939–4945.
- [22] K.J. Ivin, J.C. Mol, Degradation of unsaturated polymers by metathesis, in: *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1997, p. 375.
- [23] S. Gutiérrez, A. Fulgencio, M.A. Tlenkopatchev, Density functional theory study of ring-chain equilibria for the cross-metathesis of cyclohexene and *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene with functionalized olefins, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 383–387.
- [24] M.A. Hillmyer, R.H. Grubbs, Preparation of hydroxytelechelic poly(butadiene) via ring-opening metathesis polymerization employing a well-defined metathesis catalyst, *Macromolecules* 26 (4) (1993) 872–874.
- [25] Y. Wang, M.A. Hillmyer, Hydroxy-telechelic poly(ethylene-co-isobutylene) as a soft segment for thermoplastic polyurethanes, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6806–6811.
- [26] S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with  $\beta$ -pinene using Ru-alkylidene catalysts, *Polym. Bull.* 66 (2011) 1029–1038.
- [27] A. Martínez, S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, Metathesis transformations of natural products: cross-metathesis of natural rubber and Mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts, *Molecules* 17 (2012) 6001–6010.
- [28] A. Acevedo, S. Fomine, S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, Metathesis of terpenes using the second generation Grubbs Ru–alkylidene catalysts: computational modeling, *J. Organomet. Chem.* 765 (2014) 17–22.
- [29] A. Martínez, N. Zúñiga-Villarreal, S. Gutiérrez, M.A. Tlenkopatchev, New Ru-vinylidene catalysts in the cross-metathesis of natural rubber and poly(styrene-co-butadiene) with essential oils, *Curr. Org. Synth.* 13 (2016) 876–882.
- [30] H.E. Blackwell, D.J. O’Leary, A.K. Chatterjee, R.A. Washenfelder, D.A. Bussmann, R.H. Grubbs, New approaches to olefin cross-metathesis, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 58–71.
- [31] J.C.R. Demyttenaere, Biotransformation of terpenoids by microorganisms, *Stud. Nat. Prod. Chem.* 25 (2001) 125–178.
- [32] M.A. Hillmyer, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, Utility of a ruthenium metathesis catalyst for the preparation of end-functionalized polybutadiene, *Macromolecules* 30 (1997) 718–721.
- [33] S. Gutiérrez, S. Martínez, M.A. Tlenkopatchev, Computational study of metathesis degradation of rubber. Distributions of products for the ethenolysis of 1,4-polyisoprene, *Polym. Degrad. Stabil.* 83 (2004) 149–156.
- [34] J. Vargas-Ortega, S. Fomine, M.A. Tlenkopatchev, Molecular modeling of metathesis degradation of polyalkenamers: 1. Degradation of polynorbornene via cross-metathesis with linear olefins, *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 85–93.
- [35] S. Fomine, M.A. Tlenkopatchev, Computational modeling of renewable molecules. Ruthenium alkylidene-mediated metathesis of trialkyl-substituted olefins, *Organometallics* 29 (2010) 1580–1587.
- [36] M.A. Tlenkopatchev, S. Fomine, Molecular modeling of the olefin metathesis by tungsten(0) carbene complexes, *J. Organomet. Chem.* 630 (2001) 157–168.
- [37] W.J. Sommer, M. Weck, Supported N-heterocyclic carbene complexes in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 860–873.
- [38] V.B. Berlo, K. Houthoofd, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Silica immobilized second generation Hoveyda-Grubbs: a convenient, recyclable and storageable heterogeneous solid catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 350 (2008) 1949–1953.
- [39] D.P. Allen, M.M. Van Wingerden, R.H. Grubbs, Well-defined silica-supported olefin metathesis catalysts, *Org. Lett.* 11 (6) (2009) 1261–1264.

## RESEARCH ARTICLE

BENTHAM  
SCIENCESynthesis of Unsaturated Esters by *Cross*-Metathesis of Terpenes and Natural Rubber Using Ru-Alkylidene CatalystsAraceli Martínez<sup>1,\*</sup>, Mikhail A. Tlenkopatchev<sup>2,†</sup>, Selena Gutiérrez<sup>3</sup>, Manuel Burelo<sup>2,3</sup>, Joel Vargas<sup>4</sup> and Enrique Jiménez-Regalado<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Morelia, Michoacán, México; <sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México; <sup>3</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México; <sup>4</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Morelia, Michoacán, México; <sup>5</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, México

## ARTICLE HISTORY

Received: April 17, 2019  
Revised: June 19, 2019  
Accepted: June 20, 2019

DOI:  
10.2174/1385272823666190723125427



CrossMark

**Abstract:** This study reports the *cross*-metathesis of bicyclic  $\beta$ -pinene, acyclic *cis*-3-methylpent-2-ene terpenes and the natural rubber with functionalized olefins, a route for the functionalization of the carbon-carbon double bond of natural products to obtain aliphatic unsaturated esters. The production of unsaturated esters from  $\beta$ -pinene and *cis*-3-methylpent-2-ene via *cross*-metathesis reaction with dimethyl maleate and diethyl maleate in the presence of the ruthenium-alkylidene [Ru(Cl)<sub>2</sub>(=CHPh)(1,3-*bis*(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)(PCy<sub>3</sub>)] (**I**), [Ru(Cl)<sub>2</sub>(=CH(*o*-isopropoxyphenyl-methylene))(1,3-*bis*(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)] (**II**) and ruthenium-vinylidene [RuCl<sub>2</sub>(=C=CH(*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>))(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**III**) was carried out. Results showed that the reaction of  $\beta$ -pinene with diethyl maleate using **II** catalyst produced unsaturated esters with 43 % selectivity. **I** and **III** catalysts showed low activity toward the *cross*-metathesis of  $\beta$ -pinene and dimethyl maleate. A survey about the *cross*-metathesis of acyclic *cis*-3-methylpent-2-ene with diethyl maleate by **II** catalyst was also studied. The formation of ethyl but-2-enoate and ethyl-3-methylpent-2-enoate products was highly selective by 63 %. The unsaturated esters formation from the *cross*-metathesis degradation of natural rubber (99.9 % *cis*-polyisoprene) with dimethyl maleate and diethyl maleate using **I-III** catalysts was accomplished as well. **I** and **II** catalysts showed high activity in the degradation of natural rubber with diethyl maleate to produce the low molecular weight of oligomers unsaturated ester products ( $M_n = 1 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>) with isoprene units of  $m = 10 - 27$  and yields ranging from 68 to 94 %.



Araceli Martínez

**Keywords:** *Cross*-metathesis,  $\beta$ -pinene, natural rubber degradation, terpenes, unsaturated esters, ruthenium-alkylidene, functionalized olefins.

## 1. INTRODUCTION

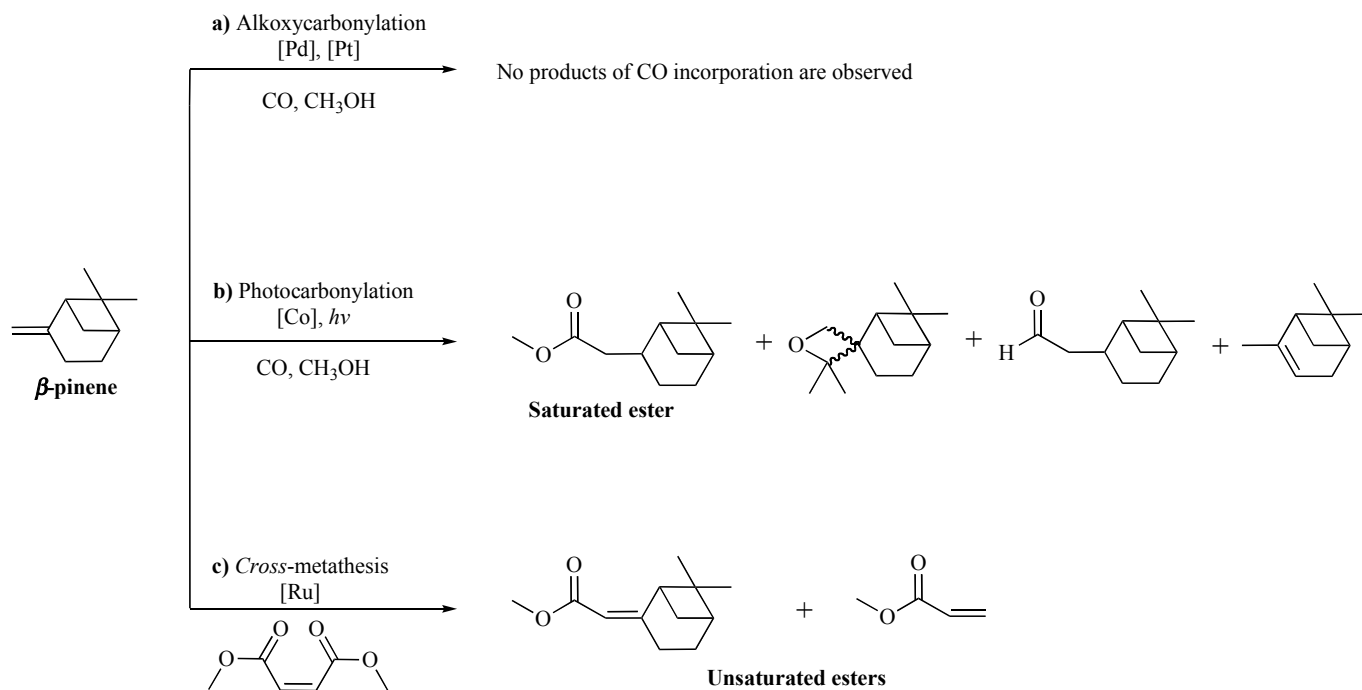
Catalytic transformation of biobased compounds into fine chemicals and polymer industries is an important tool in the green chemistry field. The synthesis of natural products ester derivatives using efficient methods has drawn great interest in the synthesis of new intermediate molecules as well as novel materials. Metal complexes catalyzed alkoxy-carbonylation is a traditional route for the functionalization of the carbon-carbon double bond of natural products such as fatty acid derivatives and terpenes to obtain  $\alpha,\omega$ -diesters and esters, respectively [1-4]. For example, fatty acids from plant oils are attractive substrates due to their long-chain methylene sequences. Their incorporation into linear long-chain  $\alpha,\omega$ -functionalized compounds is interesting for the generation of aliphatic polyesters and polyamides [5, 6]. The  $\alpha,\omega$ -diesters preparation is often

made using palladium catalytic systems for the metoxycarbonylation of unsaturated acids and esters [7-9]. These  $\alpha,\omega$ -difunctional substrates are also obtained by metathesis reactions of unsaturated fats and oils using ruthenium catalysts [10-15] or by enzyme chemistry since these products can be formed by over oxidation of long-chain carboxylic acids when carrying out cytochrome p450-catalyzed oxidations to  $\omega$ -hydroxycarboxylic acids [16].

In this regard, terpenes which are present in a variety of plants, have great potential as petrochemical alternatives due to their structural properties and the absence of their competition with food hence naturally occurring terpenes are a useful source of inexpensive olefins [17]. Functionalization of these olefins can provide oxygenated derivatives which are important to the perfume, flavor and pharmaceutical industries as well as are useful synthetic intermediates and chiral building blocks [18]. Transformation of terpenes into esters derivatives has been conducted successfully by numerous catalytic chemical processes, among them, the alkoxy-carbonylation reaction represents a pathway to produce linear esters from monoterpenes using palladium systems [19, 20]. It has been

\* Address correspondence to this author at Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, 58190, Morelia, Michoacán, México; E-mail: aracelimp@enesmorelia.unam.mx

†In memory of professor Mikhail A. Tlenkopatchev.



**Scheme 1.** Transformation of  $\beta$ -pinene by means of **a)** Alkoxy carbonylation, **b)** Photocarbonylation and **c)** Cross-metathesis.

previously reported that monocyclic limonene and isopulegyl acetate were converted into corresponding esters by alkoxy carbonylation using palladium systems with phosphines and tin(II) chloride [21, 22].

Other monocyclic terpenes like carvone, dihydrocarvone and pulegone were transformed similarly with the same catalyst system, the main product being generally the linear esters [23, 24]. A direct route of methoxycarbonylation of acyclic monoterpene  $\beta$ -myrcene and citronellic acid catalyzed by Pd(OAc) with bidentate ligand phosphines and  $\{[1,2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}\text{-Pd}(\text{OTf})_2$  leads to a mixture of methyl esters [25, 26]. In contrast, it has also been reported that alkoxy carbonylation of several bicyclic monoterpenes using palladium and platinum precursors in combination with phosphines and tin(II) chloride is limited, for instance, the alkoxy carbonylation of camphene is being successfully transformed into the linear ester, whereas in the reaction of  $\beta$ -pinene, no products of carbon monoxide incorporation were observed [27-29]. Moreover, the photocarbonylation of  $\beta$ -pinene using  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  as a catalyst has been reported to yield a methyl ester as a methoxycarbonylation product along with by-products (Scheme 1a, 1b) [30]. According to the above details, in this work, we studied the cross-metathesis of  $\beta$ -pinene with functionalized olefins such as Dimethyl Maleate (DMM) by ruthenium-alkylidene to produce unsaturated esters (Scheme 1c).

Olefin metathesis reaction is a powerful method for the catalytic transformation of natural terpenes with functionalized olefins [31-33]. Direct cross-metathesis from terpenes represents an important route to produce new functionalized derivatives and provides more direct and greener strategies to synthesize known products that were previously prepared using multistep procedures [34-36]; for example, ruthenium-alkylidene complexes catalyze cross-metathesis of acyclic monoterpenes citronellal, citronellol and citral with methyl acrylate and methyl methacrylate to obtain terpenoids [37, 38]. Cross-metathesis degradation of the natural rubber, a

polyterpene using functionalized olefins, has also been explored [39-42].

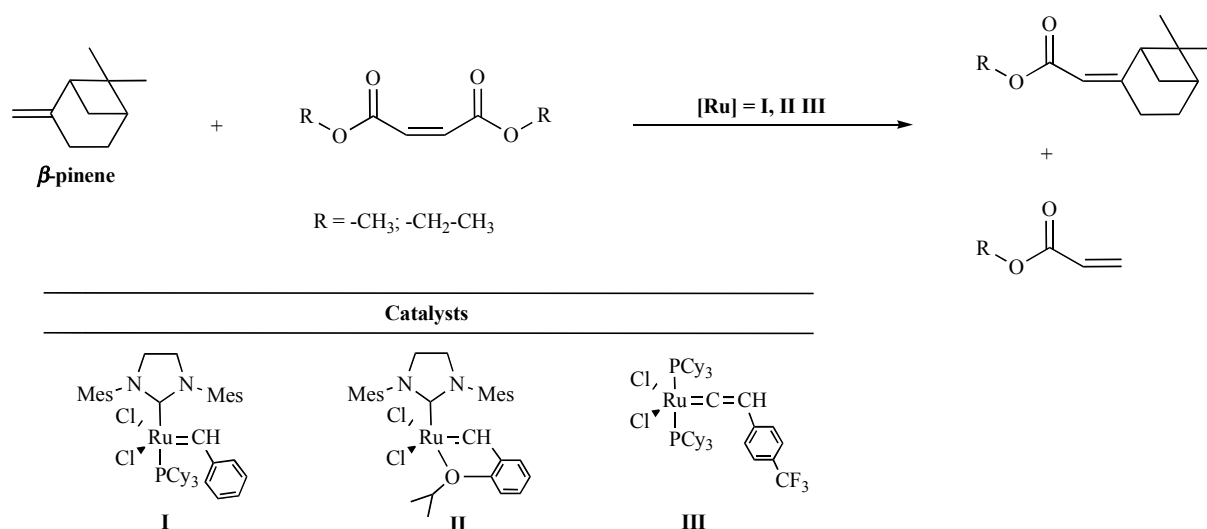
This work describes a successful approach to afford novel aliphatic unsaturated esters by employing the cross-metathesis, a direct transformation of bicyclic  $\beta$ -pinene, acyclic *cis*-3-methylpent-2-ene monoterpenes, and natural rubber as a polyterpene with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds by second-generation ruthenium-alkylidene Grubbs (**I**), second generation Hoveyda-Grubbs (**II**) catalysts, and ruthenium-vinylidene (**III**) catalyst.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

### 2.1. Cross-metathesis of $\beta$ -Pinene

A study regarding the cross-metathesis reaction of  $\beta$ -pinene with Dimethyl Maleate (DMM) and Diethyl Maleate (DEM) by the ruthenium-alkylidene catalysts: second-generation Grubbs (**I**) and second-generation Hoveyda-Grubbs (**II**), and a ruthenium-vinylidene (**III**) catalyst was performed (Scheme 2).

The results obtained and presented in Table 1, showed that the DMM and DEM were readily isomerized to the corresponding fumarate esters through the catalytic action of the ruthenium-alkylidene (**I** and **II**) and ruthenium-vinylidene (**III**) catalysts (entries 1-7). It was also found that **I** and **III** complexes ( $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}] = 500$ ) catalyzed the  $\beta$ -pinene and DMM to ester products with only 3.2 % and 1.3 % of selectivity, respectively (entries 1 and 2). When the  $\beta$ -pinene reacted with the DEM using the alkylidene catalysts **I** and **II**, the selectivity for the formation of the esters was observed to be 6.3 % and 8.8 % respectively (entries 3 and 4). The low selectivity for the formation of esters is due to the high isomerization of DMM and DEM to their respective *trans* dimethyl and diethyl fumarate species. Theoretical calculations have shown that the low reactivity of dimethyl maleate in the metathesis reaction catalyzed by second-generation Grubbs of ruthenium carbene complexes (**I**) can be explained by the non-productive complex formation between the carbonyl oxygen and ruthenium center that



**Scheme 2.** Cross-metathesis reaction of  $\beta$ -pinene with DMM or DEM using **I-III** catalysts.

**Table 1.** Cross-metathesis of  $\beta$ -pinene with DMM and DEM using the ruthenium-alkylidene (**I** and **II**) and ruthenium-vinylidene (**III**) catalysts.

Entry <sup>a</sup>	Substrate <sup>b</sup>	[Ru] <sup>c</sup>	$\frac{[C=C]^d}{[Ru]}$	Temperature °C	Conversion <sup>e</sup> %	Isomerization Fumarate Esters <sup>f</sup> %	Selectivity for Esters <sup>f</sup> %
1	DMM	<b>I</b>	500	80	51.6	48.4	3.2
2	DMM	<b>III</b>	500	80	55.2	53.9	1.3
3	DEM	<b>I</b>	500	80	88.6	82.3	6.3
4	DEM	<b>II</b>	500	80	97.8	89.0	8.8
5	DEM	<b>II</b>	100	80	87.0	44.0	43.0
6	DEM	<b>II</b>	250	100	84.0	46.0	38.0
7	DEM	<b>II</b>	250	80	80.7	48.7	32.0

<sup>a</sup> Cross-metathesis of  $\beta$ -pinene with DMM and DEM to a molar ratio of Substrate/ $\beta$ -pinene = 1.

<sup>b</sup> DEM=diethyl maleate; DMM = dimethyl maleate.

<sup>c</sup> Second-generation Grubbs (**I**); second-generation Hoveyda-Grubbs (**II**) and vinylidene (**III**) catalysts.

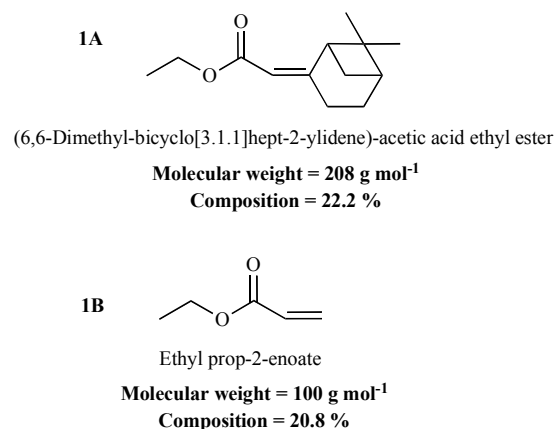
<sup>d</sup> Molar ratio of [C=C] to catalyst.

<sup>e</sup> Formation of fumarate esters and unsaturated esters determined by GC/MS

<sup>f</sup> Percentage of ester products were calculated by GC/MS.

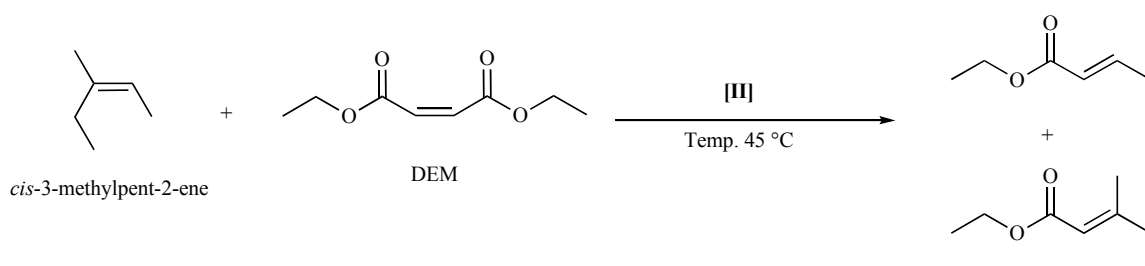
impedes the metathesis, and not due to the low stability of carbomethoxy carbene complex [43].

An attempt to improve the selectivity for the esters formation from  $\beta$ -pinene and DEM, was achieved using the alkylidene catalyst **II** at molar ratios of [C=C]/[Ru] = 100 and 250 (Table 1, entries 5-7). The <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy revealed the formation of terpenic esters (6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid ethyl ester (**1A**) and ethyl prop-2-enoate (**1B**) in 32-43 % selectivities (Fig. 1) The spectra showed the signals arising from the olefin proton (H-C=C) (5.6 ppm and 5.5 ppm) and signals of the CH<sub>3</sub> aliphatic protons of  $\beta$ -pinene terpene (1.3-0.7 ppm) in **1A** compound. The cross-metathesis of  $\beta$ -pinene with DEM resulted in a conversion of unsaturated ester **1A** with a mixture of *cis-trans* isomers (59 % of *cis* structure). The **1B** product signals that appear between 6.4 to 5.7 ppm (H-C=CH<sub>2</sub>) were attributed to the chemical shifts of protons on the  $\alpha,\beta$ -unsaturated double bond of ethyl prop-2-enoate.



**Fig. (1).** Unsaturated esters formation by cross-metathesis of  $\beta$ -pinene and DEM.





**Scheme 3.** Cross-metathesis reaction of DEM with *cis*-3-methylpent-2-ene.

**Table 2.** Composition and yields of the products obtained during the cross-metathesis of DEM with *cis*-3-methylpent-2-ene.

Products	Formula	<i>m/z</i>	Composition %
Ethyl but-2-enoate ( <b>2A</b> )	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114	27
Ethyl-3-methylpent-2-enoate ( <b>2B</b> )	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	36
<i>cis</i> -3-Methylpent-2-ene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	11
<i>trans</i> -3-Methylpent-2-ene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	6
Diethyl maleate	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172	10
Diethyl fumarate	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172	10

The composition and yields of the ester products from the cross-metathesis of  $\beta$ -pinene with DEM (Table 1, entry 5) were determined by GC/MS analysis. The results indicated that the **1A** terpene ester was formed in 22.2 %, while the **1B** product was 20.8 %.

It is important to note that the previous studies reported that monoterpenes like *d*-limonene and  $\beta$ -pinene did not undergo isomerization and productive *self*-metathesis reaction when control experiments were performed [44-46]. Experimental studies were confirmed by computational modeling of  $\beta$ -pinene metathesis using the second-generation Grubbs catalyst (**I**) [45]. It has been demonstrated that the initiation step leads to the formation of tertiary instead of primary metal carbene, which in turn undergoes the non-productive metathesis reaction with  $\beta$ -pinene. The *self*-metathesis productive reaction path is inhibited by unfavorable kinetic and thermodynamic factors. The first one is related to the high steric hindrance in transition states and the second one to the low stability of primary metal carbene.

## 2.2. Cross-metathesis of Acyclic *cis*-3-Methylpent-2-ene

Likewise, we studied the cross-metathesis reaction of acyclic monoterpene *cis*-3-methylpent-2-ene with Diethyl Maleate (DEM) (Scheme 3). The reaction was carried out at a molar ratio [*cis*-3-methylpent-2-ene]/[DEM] = 1 in the presence of second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst **II** ([C=C]/[Ru] = 250).

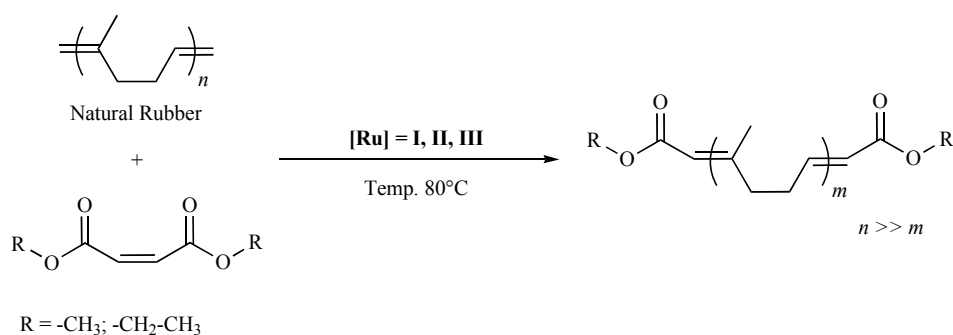
Two main unsaturated ester products (but-2-enoate (**2A**) and ethyl-3-methylpent-2-enoate (**2B**) were obtained by the cross-metathesis of *cis*-3-methylpent-2-ene with DEM (Table 2). The <sup>1</sup>H-NMR spectrum exhibited signals at 5.9-5.8 ppm and 7.0-6.5 ppm, which corresponded to the olefin protons (H-C=C-H) of the **2A** product. For the product **2B** the signals appearing between 5.7 ppm to 5.6 ppm were ascribed to the olefin proton (H-C=C). The outcomes about the formation and composition of DEM and *cis*-3-methylpent-2-ene products were determined by GC/MS analysis

and they are shown in Table 2. The formation of ethyl but-2-enoate (**2A**) and ethyl-3-methylpent-2-enoate (**2B**) products was highly selective by 63 %. We found that the *cis*-3-methylpent-2-ene and the DEM during the cross-metathesis could also undergo the isomerization to produce *trans*-3-methylpent-2-ene and diethyl fumarate with yields around 6 % and 10 % respectively. It is worth noting that the product **2B** exhibited a higher yield compared to that of product **2A** because of the stability of metal carbene. Theoretical calculations showed that the metathesis of *cis*-3-methylpent-2-ene catalyzed by second-generation Grubbs catalyst resulted in two metal carbenes: a tertiary and a secondary one. The secondary metal carbene is more active than the tertiary one due to the less sterically hindered transition states [47].

## 2.3. Metathesis Reaction of Natural Rubber

Pursuing in this line of research, the cross-metathesis degradation of polyterpene natural rubber (*Hevea brasiliensis*, 99.9 % *cis*-1,4-polyisoprene) with  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds was also assessed (Scheme 4). Table 3 shows the results of the natural rubber (NR) degradation using Dimethyl Maleate (DMM) and Diethyl Maleate (DEM) as chain transfer agents (CTA's) in the presence of the ruthenium-alkylidene (**I** and **II**) (entries 1-6), and ruthenium-vinylidene (**III**) (entries 7, 8) catalysts. The reactions were conducted in bulk using the concentration [NR]/[CTA] = 1. The viscous liquid product with molecular weight values around  $M_n = 1 \times 10^4$  g mol<sup>-1</sup> and  $1 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup> was isolated in methanol, while the low molecular weight products with isoprene units  $m = 1, 2$  and 4 were isolated from the mixtures and analyzed by GC-MS.

First attempts were performed using the DMM compound and the catalyst **I**, at the molar ratios of NR to catalyst [C=C]/[Ru] = 500 and 250. The results showed that NR can be depolymerized two orders of magnitude  $M_n = 1 \times 10^4$  g mol<sup>-1</sup> (entries 1 and 2) from their initial molecular weights ( $M_n = 1.7 \times 10^6$  g mol<sup>-1</sup>). Similar experiments were also carried out using DEM as CTA with **I-III** cata-



**Scheme 4.** Cross-metathesis degradation of natural rubber with DMM and DEM using **I-III** catalysts.

**Table 3.** Cross-metathesis degradation of NR with DMM and DEM using ruthenium-alkylidene (**I** and **II**) and -vinylidene catalysts (**III**).

Entry <sup>a</sup>	CTA <sup>c</sup>	Catalyst <sup>d</sup>	$\frac{[C=C]}{[Ru]}$ <sup>e</sup>	Yield <sup>f</sup> %	$M_n^g$ ( <sup>1</sup> H-NMR)	$M_n^h$ (GPC)	MWD <sup>h</sup> (GPC)
Natural Rubber ( <i>Hevea brasiliensis</i> ) <sup>b</sup>						1,700,000	1.5
1	DMM	<b>I</b>	500	91	--	18,984	2.6
2	DMM	<b>I</b>	250	88	--	15,000	2.7
3	DEM	<b>I</b>	500	90	6,591	8,414	1.4
4	DEM	<b>I</b>	250	94	5,970	7,138	1.2
5	DEM	<b>II</b>	500	79 21*	2,178 --	3,367 --	1.3
6	DEM	<b>II</b>	250	68 32*	1,600 --	1,912 --	1.4
7	DEM	<b>III</b>	500	96	--	30,260	2.2
8	DEM	<b>III</b>	250	95	--	28,172	2.5

<sup>a</sup> Cross-metathesis degradation of NR with DMM and DEM with a molar ratio of [NR]/CTA = 1; Temperature = 80°C.

<sup>b</sup> Natural rubber (NR, 99 % *cis*-1,4-polyisoprene).

<sup>c</sup> DMM = dimethyl maleate; DEM=diethyl maleate.

<sup>d</sup> Second-generation Grubbs (**I**), second generation Hoveyda-Grubbs (**II**) and ruthenium-vinylidene (**III**) catalysts.

<sup>e</sup> Molar ratio of [C=C] to the catalyst.

<sup>f</sup> Yields of isolated products. The viscous liquid products with different molecular weights ( $M_n \geq 1 \times 10^4$  g/mol and  $M_n \leq 1 \times 10^3$  g/mol) were separated using methanol. The two phases were weighed separately, and the percentage of products was calculated. \* The products with low molecular weight were determined by GC/MS analysis.

<sup>g</sup>  $M_n$  determined by <sup>1</sup>H-NMR, end groups analysis where one unit of DMM or DEM is attached to the end-group of the isoprene oligomeric chain.

<sup>h</sup> Number-average molecular weights ( $M_n$ ) and Molecular Weight Distribution (MWD) of the isoprene oligomers were determined by Gel Permeation Chromatography (GPC) in THF as the eluent, values are reported relative to PS standards.

lysts. Under these conditions, the NR was depolymerized until three orders of magnitude with the alkylidene **I** and **II** catalysts ( $M_n = 1 \times 10^3$  g mol<sup>-1</sup>) (entries 3-6) and until two orders of magnitude using the vinylidene catalyst ( $M_n = 1 \times 10^4$  g mol<sup>-1</sup>) (entries 7 and 8). As shown from the comparison of the reactions for **I**, **II** and **III**, the catalyst **I** and **II** that bear a strong basic *N*-heterocyclic carbene ligand (NHC) proved to be more effective toward trisubstituted olefins compared to **III**. In both cases, the isoprene oligomers products were isolated.

We can observe that the cross-metathesis degradation of NR with DEM using Hoveyda-Grubbs catalyst **II** afforded yields ranging from 68 to 79 % with molecular weights of oligomers unsaturated esters ranging from 1,912 to 3,367 g mol<sup>-1</sup> and low molecular weight of unsaturated ester products (yield < 32 %) (entries 5 and 6). In order to find evidence for end-groups esters on the products, the <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy analysis was accomplished. The <sup>1</sup>H-NMR spectrum exhibited signals at 5.9 ppm to 5.7 ppm, which corresponded to the ethyl acrylate proton =CHCOO-. The isoprene

proton (C=CH) appeared at 7.0-6.8 ppm and 5.1 ppm, and the methylene of the ethyl acrylate was observed at 4.2-4.0 ppm.

The molecular weight of several isoprene oligomer esters determined by GPC was compared to those obtained by MALDI-TOF. This method was also employed in order to provide structural confirmation of the end-groups and for determining the molecular weight distribution of the resulting products. The MALDI-TOF mass spectrum of isoprene oligomer esters is shown in Supporting Information shows the MALDI-TOF mass spectrum of isoprene oligomer esters (Table 3, entry 6). It was observed that the sample peaks identified the mass corresponding to the ionization of end-functionalized ethyl acrylate oligo-isoprenes molecules with silver (Ag). The theoretical masses were calculated by the following equation:  $M = M(\text{end group}) + M(\text{Ag}) + mM(\text{repeating units})$  [48]. The main intense peaks were observed at the repeating unit mass of the C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> interval (68 *m/z*) and it was found that this sample had a molecular weight distribution with a center at  $m=15$  ( $m$  = repeating

unit number of isoprene) which ranged from  $m=10$  to  $m=27$ . From this data, we calculated the values of  $M_n$ ,  $M_w$  and  $M_w/M_n$ , giving  $1,637 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1,707 \text{ g mol}^{-1}$  and 1.04, respectively.

Likewise, the low molecular weights of unsaturated ester products obtained by the *entry 6* reaction (yield ~ 32 %) were studied by GC/MS analysis. The ester products had isoprene units of  $m=1$  to 4 with a molecular weight of  $m/z = 240 - 444$  (Table 4). The NR degradation was accompanied by the intramolecular cyclization reactions of the polymer chain. The formation of isoprene cyclic oligomers with  $m = 2$  to 5 was also observed. According to the calculations, the ring distribution for the intramolecular metathesis degradation of NR showed that in the ring-ring equilibrium, cyclic oligomers participate with several isoprene units with all-*trans* cyclic isoprene trimer being the main product [49].

**Table 4.** Composition and yields of low molecular weight unsaturated ester products obtained during the *cross-metathesis* of NR with DEM.

<i>m</i>	Mass Observed of Linear Esters <sup>a</sup> ( <i>m/z</i> )	Composition %
1	240	2.3
3	376	12.0
4	444	7.3
		<b>21.6</b>
	<b>Mass Observed of Cyclic Oligomers<sup>a</sup></b>	
2	136	1.2
3	204	4.8
4	273	3.5
5	340	0.9
		<b>10.4</b>

<sup>a</sup> The unsaturated ester products with low molecular weight obtained by the *entry 6* reaction (Table 3, yield ~ 32 %) were determined by GC/MS analysis.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagents

Guatemala Natural Rubber (*Hevea brasiliensis*, 99.9 % *cis*-1,4-polyisoprene, NR) was obtained from fresh field latex of AGROS and used without further purification ( $M_n = 1.7 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ , MWD = 1.50). Dimethyl (Z)-but-2-enedioate (Dimethyl Maleate, DMM), diethyl (Z)-but-2-enedioate (Diethyl Maleate, DEM),  $\beta$ -pinene, *cis*-3-methylpent-2-ene,  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{=CHPh})(1,3\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-2-imidazolidinylidene})(\text{PCy}_3)]$  (second-generation Grubbs catalyst, **I**),  $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{=CH}(o\text{-isopropoxyphenylmethylene)})(1,3\text{-bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-2-imidazolidinylidene})]$  (second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst, **II**), methanol, 1,2-dichloroethane and chlorobenzene anhydrous solvents were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received.  $[\text{RuCl}_2(\text{=C=CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3))(\text{PCy}_3)_2]$  (ruthenium-vinylidene catalyst, **III**) was prepared according to literature procedures [50].

#### 3.2. Techniques

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were recorded at 298 K with a Bruker AVANCE 400 MHz spectrometer, at 400

MHz (<sup>1</sup>H) and 100 MHz (<sup>13</sup>C). The chemical shifts are provided in parts per million from SiMe<sub>4</sub> (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) as an internal reference.

Molecular weights and Molecular Weight Distributions (MWD) were determined with reference to monodisperse polystyrene standards on a waters 2695 ALLIANCE Separation Module GPC at 30°C in Tetrahydrofuran (THF) using a universal column and a flow rate of 0.3 mL/min.

GC-MS (EI) chromatograms were registered using a GC-2010/MS-QP2010 system equipped with an AOC-20i autosampler, with an injector temperature of 335°C, a split ratio of 1:5 and an injection volume of 1  $\mu\text{L}$ . Capillary column separation was carried out using a 0.25  $\mu\text{L}$  thick film [30 m  $\times$  0.32 mm ID Rtx-5MS (RESTEK) with a 5m Integra-guard column] at a flow rate of 1.22 mL/min and 68 kPa helium pressure, using helium as the carrier gas. The initial temperature of the column was 45°C, became isothermal for 3 min, then heated at a rate of 10°C/min to 150°C, ramped at 15°C/min to 340°C, and finally became isothermal for 14 min. The interface and ion source were set at 340 and 220°C, respectively. The chromatograms were acquired in the Electron Impact (EI) scan mode at 70 eV with a mass range of 40–600 (*m/z*) at a rate of 0.1 scan  $\text{s}^{-1}$ .

MALDI-TOF mass spectra were recorded on a Bruker Microflex software equipped with a nitrogen laser that was operated to  $\lambda=337 \text{ nm}$ . All mass spectra were obtained in the linear mode with an acceleration voltage of 20 kV. The irradiation targets were prepared from THF solutions using dithranol as matrix and AgNO<sub>3</sub> as a doping agent.

#### 3.3. Procedure for the *Cross-metathesis* of $\beta$ -Pinene with Dimethyl Maleate and Diethyl Maleate

*Cross-metathesis* reaction of  $\beta$ -pinene (3 mL, 19 mmol) with Dimethyl Maleate (DMM) (2.4 mL, 19 mmol) or diethyl maleate (DEM) (3 mL, 19 mmol) was carried out at molar a ratio [DMM, DEM]/[ $\beta$ -pinene] = 1:1. The ruthenium-alkylidene (**I**, **II**) or ruthenium-vinylidene (**III**) catalyst was added in molar ratios  $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}] = 250$  and 500. The reactions were conducted in bulk under nitrogen atmosphere at 80°C. The reaction was terminated by the addition of a small amount of ethyl vinyl ether (0.3 mL, 3 mmol). The products were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR and GC/MS techniques.

*Cross-metathesis products of  $\beta$ -pinene with DMM:* <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): Methyl prop-2-enoate;  $\delta$  6.5–6.4, 6.0–5.9 (*m*,  $\text{-C}=\text{CH}_2$ ),  $\delta$  6.2–6.1 (*m*,  $\text{H-C}=\text{C}$ ),  $\delta$  3.8 (*s*,  $\text{-O-CH}_3$ ). (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid methyl ester;  $\delta$  6.5 (*d*,  $\text{-O-CH}_3$ ),  $\delta$  5.6 (*s*,  $\text{H-C}=\text{C}$ ),  $\delta$  2.5–1.8 (*m*,  $\text{-CH}_2$  aliphatic terpene),  $\delta$  2.3–2.2, 1.9–1.9 (*m*,  $\text{-CH}$  aliphatic terpene),  $\delta$  1.2, 0.6 (*m*,  $\text{-CH}_3$  aliphatic terpene). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): Methyl prop-2-enoate;  $\delta$  166.1 ( $\text{-COO-}$ ),  $\delta$  132.3 ( $\text{-CH}_2=$ ),  $\delta$  128.8 ( $\text{HC=}$ ),  $\delta$  51.6 ( $\text{-CH}_3$ ). (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid methyl ester;  $\delta$  165.8 ( $\text{-COO-}$ ),  $\delta$  164.4 ( $\text{C=}$  terpene),  $\delta$  110.7 ( $\text{CH=}$ ),  $\delta$  50.9 ( $\text{-CH}_3$ ),  $\delta$  44.6, 40.4, ( $\text{-CH}$  aliphatic terpene),  $\delta$  38.1, 25.2, 22.9 ( $\text{-CH}_2$  aliphatic terpene),  $\delta$  26.4, 21.3 ( $\text{-CH}_3$  aliphatic terpene). GC/MS (Component, *m/z*, abundance): (methyl prop-2-enoate, 86, 1.8%); (6,6-(dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid methyl ester, 194, 1.4%); (dimethyl fumarate, 144, 48.4%); (raw material that no reacted, 48.4%).

*Cross-metathesis products of  $\beta$ -pinene with DEM.* <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm): (6,6-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid ethyl ester;  $\delta$  5.6, 5.5 (*m*,  $\text{H}^2\text{-C}=\text{C}$ ),  $\delta$  4.1–4.0 (*m*,  $\text{-O-CH}_2$ ),  $\delta$  2.7–1.7 (*m*,  $\text{-CH}_2$  aliphatic terpene),  $\delta$  2.5–2.4, 1.9 (*m*,  $\text{-CH}$  aliphatic terpene),  $\delta$  1.3, 0.7 (*m*,  $\text{-CH}_3$  aliphatic terpene). Ethyl

prop-2-enoate;  $\delta$  6.4, 6.3 (*d, d*,  $H^f-C=C$ ),  $\delta$  6.1-6.0 (*m*,  $H^e-C=C$ ),  $\delta$  5.8, 5.7 (*d, d*,  $H^h-C=C$ ),  $\delta$  4.2-4.1 (*m*,  $-O-CH_2$ ),  $\delta$  1.3-1.2 (*m*,  $-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): (6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid ethyl ester;  $\delta$  167.0, 166.2 ( $C=O$ ),  $\delta$  164.8 ( $C=$  terpene),  $\delta$  112.9, 112.4 ( $CH=$ ),  $\delta$  60.1, 58.8 ( $-CH_2$ ),  $\delta$  53.4, 46.4, 41.7 ( $-CH$  aliphatic terpene),  $\delta$  40.1, 22.1, 25.7 ( $-CH_2$  aliphatic terpene),  $\delta$  33.9, 26.9 ( $-CH_3$  aliphatic terpene),  $\delta$  13.9 ( $-CH_3$ ). Ethyl prop-2-enoate;  $\delta$  166.1 ( $-COO-$ ),  $\delta$  129.9 ( $-CH_2=$ ),  $\delta$  128.4 ( $HC=$ ),  $\delta$  60.8 ( $-CH_2$ ),  $\delta$  13.9 ( $-CH_3$ ). GC/MS (Component, *m/z*, abundance): (Ethyl prop-2-enoate, 100, 20.8%); ((6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ylidene)-acetic acid ethyl ester, 208, 22.2%); (diethyl fumarate, 172, 24.0%); (raw material that no reacted, 33 %).

### 3.4. Procedure for the Cross-metathesis of *cis*-3-Methylpent-2-ene with Diethyl Maleate

Cross-metathesis reaction of *cis*-3-methylpent-2-ene (1 mL, 8.2 mmol) with DEM (1.3 mL, 8.2 mmol) was carried out at a molar ratio [*cis*-3-methylpent-2ene]/[DEM] = 1. The second-generation Hoveyda-Grubbs catalyst (**II**), was added in a molar ratio [ $C=C$ ]/[Ru] = 250. This reaction was carried out under nitrogen atmosphere at 45°C. The reaction was terminated by the addition of a small amount of ethyl vinyl ether (0.3 mL, 3.0 mmol). The products were characterized by  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR and GC/MS techniques.

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): Ethyl but-2-enoate;  $\delta$  7.0-6.9 (*m*,  $H^b-C=C$ , *trans*),  $\delta$  6.5, 6.4 (*d, d*,  $H^b-C=C$ , *cis*),  $\delta$  6.0, 5.9 (*s, s*,  $H^a-C=C$ , *cis*),  $\delta$  5.9, 5.8 (*q, q*,  $H^a-C=C$ , *trans*),  $\delta$  4.2-4.1 (*m*,  $-CH_2$ ),  $\delta$  1.4-1.3 (*d*,  $-CH_3^c$ ),  $\delta$  1.3-1.2 (*m*,  $-CH_3$ ). Ethyl-3-methylpent-2-enoate;  $\delta$  5.7-5.6 (*m*,  $H^d-C=C$ ),  $\delta$  4.1-4.0 (*m*,  $-CH_2$ ),  $\delta$  2.6-2.5 (*q, q*,  $-CH_2^e$ ),  $\delta$  2.1-1.8 (*m*,  $-CH_3^g$ ),  $\delta$  1.4-1.3 (*d*,  $-CH_3^c$ ),  $\delta$  1.3-1.2 (*m*,  $-CH_3$ ),  $\delta$  1.1-1.0 (*m*,  $-CH_3^f$ ).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): Ethyl but-2-enoate;  $\delta$  166.8 ( $C=O$ ),  $\delta$  144.26 ( $-CH_2$ ),  $\delta$  144.2, 122.6 ( $-CH=CH-$ ),  $\delta$  62.8 ( $-CH_2-O$ ),  $\delta$  17.7, 15.1 ( $-CH_3$ ). Ethyl-3-methylpent-2-enoate;  $\delta$  168.5 ( $C=O$ ),  $\delta$  156.1 ( $C=$ ),  $\delta$  114.2 ( $-CH=$ ),  $\delta$  59.9 ( $-CH_2-O$ ),  $\delta$  24.4, 15.1, 12.4 ( $-CH_3$ ). GC/MS (Component, *m/z*, abundance): (*cis*-3-Methylpent-2-ene, 84, 11%); (*trans*-3-Methylpent-2-ene, 84, 6%); 5.05 (ethyl but-2-enoate, 114, 27%); (ethyl-3-methylpent-2-enoate, 142, 36 %); (diethyl maleate, 172, 10%); (diethyl fumarate, 172, 10%).

### 3.5. Procedure for the Cross-metathesis Degradation of Natural Rubber

Metathesis degradation of natural rubber (99.9% *cis*-1,4-polyisoprene, NR) (1.5 g, 22 mmol) using DMM and DEM as chain transfer agents (CTA's) was carried out in a glass vial under a dry nitrogen atmosphere at 80°C. The catalyst **I**, **II** or **III** was added in a molar ratio [ $C=C$ ]/[Ru] = 250 and 500. The reactions were conducted in bulk. CTAs were used in a molar ratio of NR to CTA [ $C=C$ ]/[CTA] = 1:1. After terminating the reaction by the addition of a small amount of ethyl vinyl ether, the solution was poured into an excess of methanol. The products were dried under vacuum and characterized by  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR, GPC, GC/MS and MALDI-TOF techniques.

Cross-metathesis products of NR with DEM:  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  7.0-6.8 (*m*,  $H^c-C=C$  isoprene),  $\delta$  5.9-5.8 (*s, s*,  $C=C-H^d$  end group),  $\delta$  5.7 (*s*,  $H^b-C=C$  end group),  $\delta$  5.1 (*s*,  $H^b-C=C$  isoprene),  $\delta$  4.2-4.0 (*m*,  $-CH_2$  end group),  $\delta$  2.0 (*s*,  $-CH_2$  isoprene),  $\delta$  1.6 (*s*,  $-CH_3$  isoprene),  $\delta$  1.3-1.2 (*m*,  $-CH_3$  end group).  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm):  $\delta$  166.1 ( $C=O$ ),  $\delta$  129.9 ( $-CH_2=$ ),  $\delta$  167.0 ( $-COO-$ ),  $\delta$  135.1 ( $C=$  isoprene),  $\delta$  124.9 ( $CH=$  isoprene),  $\delta$  121.8, 115.7 ( $CH=$  end group),  $\delta$  59.5 ( $-CH_2$  end group),  $\delta$  32.1, 26.3 ( $-CH_2$  isoprene),  $\delta$  23.4 ( $-CH_3$  isoprene),  $\delta$  14.2 ( $-CH_3$  end group).

## CONCLUSION

The cross-metathesis, a direct transformation of bicyclic  $\beta$ -pinene, acyclic *cis*-3-methylpent-2-ene and polyterpene natural rubber with diethyl  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds was successfully evaluated using ruthenium alkylidene (**I** and **II**) and ruthenium-vinylidene (**III**) catalysts. The formation of unsaturated esters from  $\beta$ -pinene and DMM by **I** and **III** catalysts showed low yields (< 3.2%), whereas the selectivity for the ester formation increased by 32-43% from DEM in the presence of second-generation Hoveyda-Grubbs (**II**) catalyst. The production of unsaturated esters from cross-metathesis of the trisubstituted terpene *cis*-methylpent-2-ene with DEM using **II** catalyst was evaluated. The formation of ethyl but-2-enoate and ethyl-3-methylpent-2-enoate products was highly selective by 63%.

The cross-metathesis degradation of natural rubber in the presence of DMM and DEM as a chain transfer agent using **I-III** catalyst was described. Catalyst **II** showed high efficiency in the cross-metathesis of natural rubber with DEM providing the formation of oligomers unsaturated esters with molecular weight values around  $M_n = 1,912$  to  $3,367$  ( $m = 10-27$ )  $g\ mol^{-1}$  and yields ranging from 68 to 79%. The low molecular weight of unsaturated ester products was also achieved accompanied by intramolecular cyclization reaction of the polymer chain ( $m = 1$  to 5) with yield ~ 32%.

## CONSENT FOR PUBLICATION

Not applicable.

## AVAILABILITY OF DATA AND MATERIALS

The authors confirm that the data supporting the findings of this study are available within the article and its supplementary materials.

## FUNDING

The above project was supported by CONACYT (contract 214176/14), and PAPIIT-UNAM (IA207418). Manuel Burelo is grateful for the fellowship provided by CONACYT (CVU. 419281).

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest, financial or otherwise.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Manuel Burelo is grateful for the fellowship provided by CONACYT (CVU. 419281). The authors would like to acknowledge Lucero M. Rios Ruiz (IQ-UNAM), Salvador López Morales, Gerardo Cedillo Valverde (IIM-UNAM) for their assistance in MALDI-TOF, GPC and NMR analysis, respectively.

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary material is available on the publisher's web site along with the published article.

## REFERENCES

- [1] Roesle, P.; Dürr, C.J.; Möller, H.M.; Cavallo, L.; Caporaso, L.; Mecking, S. Mechanistic features of isomerizing alkoxycarbonylation of methyl oleate. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(42), 17696-17703. [PMID: 23072478]
- [2] Goldbach, V.; Roesle, P.; Mecking, S. Catalytic isomerizing  $\omega$ -functionalization of fatty acids. *ACS Catal.*, **2015**, *5*(10), 5951-5972. [http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.5b01508]
- [3] Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M.A.R.; Metzger, J.O.; Schäfer, H.J. Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, *50*(17), 3854-3871. [http://dx.doi.org/10.1002/anie.201002767] [PMID: 21472903]
- [4] El Houssame, S.; El Firdoussi, L.; Allaoud, S.; Karim, A.; Castanet, Y.; Mortreux, A. Palladium-catalyzed alkoxycarbonylation of allylic natural terpene functionalized olefins. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2001**, *168*(1-2), 15-23. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00381-2]
- [5] Stempfle, F.; Ortmann, P.; Mecking, S. Long-chain aliphatic polymers to bridge the gap between semicrystalline polyolefins and traditional polycondensates. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(7), 4597-4641. [http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00705] [PMID: 27023340]
- [6] Cole-Hamilton, D.J. Nature's polyethylene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2010**, *49*(46), 8564-8566. [http://dx.doi.org/10.1002/anie.201002593] [PMID: 20839197]
- [7] Jiménez-Rodríguez, C.; Eastham, G.R.; Cole-Hamilton, D.J. Dicarboxylic acid esters from the carbonylation of unsaturated esters under mild conditions. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*(10), 878-881. [http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2005.06.005]
- [8] Walther, G.; Deutsch, J.; Martin, A.; Baumann, F.E.; Fridag, D.; Franke, R.; Köckritz, A.  $\alpha,\omega$ -Functionalized C19 monomers. *ChemSusChem*, **2011**, *4*(8), 1052-1054. [http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100187] [PMID: 21656697]
- [9] Walther, G.; Martin, A.; Köckritz, A. Direct transesterification/isomerization/methoxycarbonylation of various plant oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2013**, *90*(1), 141-145.
- [10] Ho, T.T.T.; Jacobs, T.; Meier, M.A.R. A design-of-experiments approach for the optimization and understanding of the cross-metathesis reaction of methyl ricinoleate with methyl acrylate. *ChemSusChem*, **2009**, *2*(8), 749-754. [http://dx.doi.org/10.1002/cssc.200900091] [PMID: 19569170]
- [11] Behr, A.; Toepell, S. Comparison of reactivity in the cross metathesis of allyl acetate-derivatives with oleochemical compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2015**, *92*(4), 603-611. [http://dx.doi.org/10.1007/s11746-015-2614-7]
- [12] Rybak, A.; Meier, M.A.R. Cross-metathesis of oleyl alcohol with methyl acrylate: Optimization of reaction conditions and comparison of their environmental impact. *Green Chem.*, **2008**, *10*(10), 1099-1104. [http://dx.doi.org/10.1039/b808930b]
- [13] Rybak, A.; Meier, M.A.R. Cross-Metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: Renewable raw materials for the chemical industry. *Green Chem.*, **2007**, *9*(12), 1356-1361.
- [14] Warwel, S.; Demes, C.; Steinke, G. Polyesters by lipase-catalyzed polycondensation of unsaturated and epoxidized long-chain  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acid methyl esters with diols. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, *39*(10), 1601-1609.
- [15] Zhu, Y.; Patel, J.; Mujcinovic, S.; Jackson, W.R.; Robinson, A.J. Preparation of terminal oxygenates from renewable natural oils by a one-pot metathesis-isomerisation-methoxycarbonylation-transesterification reaction sequence. *Green Chem.*, **2006**, *8*(8), 746-749. [http://dx.doi.org/10.1039/B604767J]
- [16] Scheller, U.; Zimmer, T.; Becher, D.; Schauer, F.; Schunck, W.H. Oxygenation cascade in conversion of  $n$ -alkanes to  $\alpha,\omega$ -dioic acids catalyzed by Cytochrome P450 52A3. *J. Biol. Chem.*, **1998**, *273*(49), 32528-32534. [http://dx.doi.org/10.1074/jbc.273.49.32528] [PMID: 9829987]
- [17] Aldred, E.M.; Buck, C.; Vall, K. Chapter 22 - Terpenes In: *Pharmacology: a handbook for complementary healthcare professionals*; Aldred, E. M., Ed.; Churchill Livingstone Elsevier **2009**; London, pp. 167-174.
- [18] Breitmaier, E. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*, Wiley-VCH GmbH & CoGaA, **2006**.
- [19] Kalck, P.; Urrutigoity, M.; Dechy-Cabaret, O. Hydroxy- and alkoxycarbonylation of alkenes and alkynes In: *Catalytic Carbonylation Reactions*; Beller, M., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2006**, Vol. 18, pp. 97-123.
- [20] Lenoble, G.; Urrutigoity, M.; Kalck, P. Dihydromyrcenol carbonylation catalyzed by palladium-tin precursors: Selectivity of the reaction drawn by the experimental conditions and the co-reactants. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *643-644*, 12-18. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01245-1]
- [21] Chenal, T.; Ciprés, I.; Jenck, J.; Kalck, P.; Peres, Y. Carbon monoxide as a building block in organic synthesis. Part II. One-step synthesis of esters by alkoxycarbonylation of naturally occurring allylbenzenes, propenylbenzenes and monoterpenes. *J. Mol. Catal.*, **1993**, *78*(3), 351-366. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-5102(93)87064-F]
- [22] Gusevskaya, E.V.; dos Santos, E.N.; Augusti, R.; Dias, A.O.; Robles-Dutenhefer, P.a.; Foca, C.M.; Barros, H.J.V. Metal complex catalyzed functionalization of naturally occurring monoterpenes: Oxidation, hydroformylation, alkoxycarbonylation In: *Studies in Surface Science and Catalysis*; Corma, A.; Melo, F.V.; Mendioroz, S.; Fierro, J.L., Ed.; Elsevier Science; **2000**; Vol 130, pp. 563-568.
- [23] Naigre, R.; Chenal, T.; Ciprés, I.; Kalck, P.; Daran, J.C.; Vaissermann, J. Carbon monoxide as a building block in organic synthesis. Part V. Involvement of palladium-hydride species in carbonylation reactions of monoterpenes. X-Ray crystal structure of  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CHCHPh}]_4[\text{PdCl}_6][\text{SnCl}_6]$ . *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*(1-2), 91-102. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-328X(94)87106-X]
- [24] Benedek, C.; Prókai, L.; Törös, S.; Heil, B. Diastereoselective hydroalkoxy-carbonylation of terpenes and vinyl-estrone. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2001**, *165*(1-2), 15-21. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00378-2]
- [25] Behr, A.; Johnen, L.; Wintzer, A.; Willstumpf, A.; Dinges, M. First methoxycarbonylation of the renewable  $\beta$ -myrcene: High selectivity through reduced isomerisation. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*(6), 1573-1578. [http://dx.doi.org/10.1039/c3cy20734j]
- [26] Busch, H.; Stempfle, F.; Heß, S.; Grau, E.; Mecking, S. Selective isomerization-carbonylation of a terpene trisubstituted double bond. *Green Chem.*, **2014**, *16*(10), 4541-4545. [http://dx.doi.org/10.1039/C4GC01233J]
- [27] Da Rocha, L.L.; Dias, A.; de, O.; Dos Santos, E.N.; Augusti, R.; Gusevskaya, E. Palladium/tin catalyzed alkoxycarbonylation of naturally occurring bicyclic monoterpenes. *J. Mol. Catal. Chem.*, **1998**, *132*(2-3), 213-221. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00248-3]
- [28] Gusevskaya, E.V. Organometallic catalysis: Some contributions to organic synthesis. *Quim. Nova*, **2003**, *26*(2), 242-248. [http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000200017]
- [29] Gusevskaya, E.; Gonsalves, J.A. Palladium(II) catalyzed oxidation of naturally occurring terpenes with dioxygen. *J. Mol. Catal. Chem.*, **1997**, *121*(2-3), 131-137. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00006-X]
- [30] Dragojlovic, V.; Gao, D. Bin; Chow, Y.L. Multigram scale cobalt catalyzed photochemical methoxycarbonylation of alkenes. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2001**, *171*(1-2), 43-51. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00102-9]
- [31] Bruneau, C.; Fischmeister, C. Alkene metathesis for transformation of renewables. *Top. Organomet. Chem.*, **2019**, *63*, 77-102. [http://dx.doi.org/10.1007/3418\_2018\_18]
- [32] Behr, A.; Johnen, L.; Wintzer, A.; Gümüş Çetin, A.; Neubert, P.; Domke, L. Ruthenium-catalyzed cross metathesis of  $\beta$ -myrcene and its derivatives with methyl acrylate. *ChemCatChem*, **2016**, *8*(3), 515-522. [http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201500993]
- [33] Bruneau, C.; Fischmeister, C.; Mandelli, D.; Carvalho, W.A.; Dos Santos, E.N.; Dixneuf, P.H.; Fernandes, L.S. Transformations of terpenes and terpenoids via carbon-carbon double bond metathesis. *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*(16), 3989-4004. [http://dx.doi.org/10.1039/C8CY01152D]
- [34] Dixneuf, P.H.; Bruneau, C.; Fischmeister, C. Alkene metathesis catalysis: A key for transformations of unsaturated plant oils and renewable derivatives. *Oil Gas Sci. Technol.*, **2016**, *71*(2), 1-21. [http://dx.doi.org/10.2516/ogst/2015033]
- [35] Tanabe, Y.; Makita, A.; Funakoshi, S.; Hamasaki, R.; Kawakusu, T. Practical synthesis of (Z)-civetone utilizing Ti-dieckmann. *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*(5), 507-510. [http://dx.doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<507::AID-ADSC507>3.0.CO;2-U]
- [36] Wang, Z.J.; Jackson, W.R.; Robinson, A.J. An efficient protocol for the cross-metathesis of sterically demanding olefins. *Org. Lett.*, **2013**, *15*(12), 3006-3009. [http://dx.doi.org/10.1021/ol401194h] [PMID: 23721303]
- [37] Bilel, H.; Hamdi, N.; Zagrouba, F.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. Cross-metathesis transformations of terpenoids in dialkyl carbonate solvents. *Green Chem.*, **2011**, *13*(6), 1448-1452. [http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15024c]
- [38] Borré, E.; Dinh, T.; Cajo, F.; Crévisy, C.; Mauduit, M. Terpenic compounds as renewable sources of raw materials for cross-metathesis. *Synthesis*, **2011**, *13*, 2125-2130.
- [39] Marmo, J.C.; Wagener, K.B. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) depolymerization. Synthesis of mass-exact telechelic polybutadiene oligomers. *Macromolecules*, **1993**, *26*(8), 2137-2138. [http://dx.doi.org/10.1021/ma00060a051]
- [40] Marmo, J.C.; Wagener, K.B. ADMET Depolymerization. Synthesis of perfectly difunctional ( $f=2.0$ ) telechelic polybutadiene oligomers. *Macromolecules*, **1995**, *28*(8), 2602-2606. [http://dx.doi.org/10.1021/ma00112a002]
- [41] Schulz, M.D.; Ford, R.R.; Wagener, K.B. Insertion metathesis depolymerization. *Polym. Chem.*, **2013**, *4*(13), 3656-3658. [http://dx.doi.org/10.1039/c3py00531c]
- [42] Reyes-Gómez, S.; Montiel, R.; Tlenkopatchev, M.A. *J. Mex. Chem. Soc.*, **2018**, *61*(1), 1-15.
- [43] Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.A. Cross-metathesis of dimethyl maleate and ethylene catalyzed by second generation ruthenium carbene complexes:

- B3LYP and MPW1K comparison study. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*(24–25), 5189–5196.  
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.07.039>]
- [44] Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis of renewable products: Degradation of natural rubber via cross-metathesis with  $\beta$ -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polym. Bull.*, **2011**, *66*(8), 1029–1038.  
[<http://dx.doi.org/10.1007/s00289-010-0330-x>]
- [45] Acevedo, A.; Fomine, S.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis of terpenes using the second generation Grubbs Ru-alkylidene catalysts: Computational modeling. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *765*, 17–22.  
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.04.032>]
- [46] Martínez, A.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis transformations of natural products: Cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts. *Molecules*, **2012**, *17*(5), 6001–6010.  
[<http://dx.doi.org/10.3390/molecules17056001>] [PMID: 22609789]
- [47] Fomine, S.; Tlenkopatchev, M.A. Computational modeling of renewable molecules. Ruthenium alkylidene-mediated metathesis of trialkyl-substituted olefins. *Organometallics*, **2010**, *29*(7), 1580–1587.  
[<http://dx.doi.org/10.1021/om900848q>]
- [48] Sadaka, F.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J.F. Telechelic oligomers obtained by metathetic degradation of both polyisoprene and styrene-butadiene rubbers. Applications for recycling waste tyre rubber. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, *98*(3), 736–742.  
[<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.018>]
- [49] Tlenkopatchev, M.A.; Barcenas, A.; Fomine, S. Computational study of metathesis degradation of rubber, 2a distribution of cyclic oligomers via intermolecular metathesis degradation of natural rubber. *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, *10*(7), 441–446.  
[[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3919\(20010601\)10:5<441::AID-MATS441>3.0.CO;2-#](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3919(20010601)10:5<441::AID-MATS441>3.0.CO;2-#)]
- [50] Martínez, A.; Clark-Tapia, R.; Gutierrez, S.; Tlenkopatchev, M. Synthesis and characterization of new ruthenium vinylidene complexes. *Lett. Org. Chem.*, **2014**, *11*(10), 748–754.  
[<http://dx.doi.org/10.2174/157017861110141117143729>]

# Degradation of recalcitrant polyurethane and xenobiotic additives by a selected landfill microbial community and its biodegradative potential revealed by proximity ligation-based metagenomic analysis

Itzel Gaytán<sup>1</sup>, Ayixon Sánchez-Reyes<sup>1</sup>, Manuel Burelo<sup>2</sup>, Martín Vargas-Suárez<sup>1</sup>, Ivan Liachko<sup>3</sup>, Maximilian Press<sup>3</sup>, Shawn Sullivan<sup>3</sup>, M. Javier Cruz-Gómez<sup>4</sup>, Herminia Loza-Tavera<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Biochemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico, <sup>2</sup>Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico, <sup>3</sup>Phase Genomics, United States, <sup>4</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico

*Submitted to Journal:*  
Frontiers in Microbiology

*Specialty Section:*  
Microbiotechnology, Ecotoxicology and Bioremediation

*Article type:*  
Original Research Article

*Manuscript ID:*  
500577

*Received on:*  
25 Sep 2019

*Frontiers website link:*  
[www.frontiersin.org](http://www.frontiersin.org)

---

### *Conflict of interest statement*

The authors declare a potential conflict of interest and state it below

IL, MP, and SS are employees and shareholders of Phase Genomics, a company commercializing proximity ligation technology.

### *Author contribution statement*

IG, AS-R, MB, MV-S, IL, JC-G, HL-T contributed conception and design of the study; IG and MB conducted the analytical techniques and interpreted the results along with JC-G and HL-T; IL, MP, and SS performed metagenomics experiments; AS-R and HL-T analyzed the metagenomic data; IG, AS-R, MB, MV-S, and HL-T wrote the manuscript. All authors contributed to manuscript revision, read and approved the submitted version.

### *Keywords*

Biodegradation, microbial community, polyether-polyurethane-acrylate, xenobiotic additives, metagenomics, Hi-C proximity-ligation, community structure, Biodegradative potential

### *Abstract*

Word count: 305

Polyurethanes (PU) are the sixth more produced plastics with around 18-million tons in 2016, but since they are not recyclable, they are burned or landfilled, generating damages to human health and ecosystems. To elucidate the mechanisms that landfill microbial communities perform to attack recalcitrant PU plastics, we studied the degradative activity of the BP8 microbial community selected from a municipal landfill by its capability to grow in a water PU dispersion (WPUD) that contains a polyether-polyurethane-acrylate (PE-PU-A) copolymer and xenobiotic additives (N-methyl 2-pyrrolidone, isopropanol and glycol ethers) as the only carbon source. We performed chemical and physical analyses of the biodegradation process by using Nuclear Magnetic Resonance, FTIR spectroscopy, Thermogravimetry, Differential scanning calorimetry, Gel permeation chromatography, and Gas chromatography coupled to mass spectrometry techniques to identify the changes the BP8 microbial community generates to the additives and copolymer during 25 days of cultivation, and we also performed a proximity ligation-based metagenomic analysis for revealing the community structure and its genetically-encoded potential biodegradative capacity. The additives present in the WPUD were consumed early whereas the copolymer was cleaved over the 25-days of incubation. The analysis of the biodegradation process and the identified biodegradation products showed that BP8 cleaves esters, C-C, and the recalcitrant aromatic urethanes and ether groups by hydrolytic and oxidative mechanisms, both in the soft and the hard segments of the copolymer. The proximity ligation-based metagenomic analysis allowed the reconstruction of five genomes, three of them from novel species, and the identification of genes encoding enzymes for additives and PU biodegradation and putative enzymes and metabolic pathways accounting for the biodegradative activity of the BP8 community over the additives and PE-PU-A copolymer. This is the first study revealing the biodegradative metabolic potential of a landfill microbial community that thrives within a WPUD system and shows potential for bioremediation of polyurethane- and xenobiotic additives-contaminated sites.

### *Contribution to the field*

Polyurethanes (PU) plastic production was 18 Mtons in 2016. Most PU wastes are burned, generating toxic compounds, or landfilled. In landfills, PU, particularly polyether-PU (PE-PU), are very resistant to biodegradation, causing strong negative impacts to the environment. The landfill microbial communities and the degradative enzymatic pathways involved in PE-PU biodegradation are unknown. In this work we used chemical, physical and a novel metagenomic analyses to examine the biodegradation of polyether-polyurethane-acrylate (PE-PU-A) and its companion xenobiotics additives, the species composition and biodegradative genetic potential of the selected BP8 landfill microbial community. Our results demonstrate that BP8 community degrades the additives and cleaves the different bonds of the PE-PU-A copolymer, including the recalcitrant ether and urethane groups; and its metagenome deconvolution unveils five bacterial genomes, three from novel species. We also identified several additives- and PU- degradative enzymes, which we could assign to particular species of the BP8 community, and proposed other putative enzymes and metabolic pathways that could be involved in these biodegradation processes. This new knowledge could be exploited for developing eco-friendly bioremediation strategies to mitigate plastics pollution by increasing PU-degrading ability of communities, by overexpressing additives- or PU-degrading proteins, or for developing new biocatalyzers for novel industrial applications.

### *Funding statement*



Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México, Grants IN217114 and IN223317.

Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Grant 5000-9117

### *Ethics statements*

#### *Studies involving animal subjects*

Generated Statement: No animal studies are presented in this manuscript.

#### *Studies involving human subjects*

Generated Statement: No human studies are presented in this manuscript.

#### *Inclusion of identifiable human data*

Generated Statement: No potentially identifiable human images or data is presented in this study.

#### *Data availability statement*

Generated Statement: The datasets generated for this study can be found in the GenBank under Bioproject Accession number: PRJNA488119.

In review

# Degradation of recalcitrant polyurethane and xenobiotic additives by a selected landfill microbial community and its biodegradative potential revealed by proximity ligation-based metagenomic analysis

1           Itzel Gaytán<sup>1†</sup>, Ayixon Sánchez-Reyes<sup>1†</sup>, Manuel Burelo<sup>2</sup>, Martín Vargas-Suárez<sup>1</sup>, Ivan  
2           Liachko<sup>3</sup>, Maximilian Press<sup>3</sup>, Shawn Sullivan<sup>3</sup>, M. Javier Cruz-Gómez<sup>4</sup> and  
3           Herminia Loza-Tavera<sup>1\*</sup>

4  
5           <sup>1</sup>Departamento de Bioquímica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,  
6           Ciudad de México, MÉXICO.

7           <sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de  
8           México, Ciudad de México, MÉXICO.

9           <sup>3</sup>Phase Genomics Inc, Seattle, WA, USA.

10          <sup>4</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de  
11          México, Ciudad de México, MÉXICO.

12  
13  
14          †These authors contributed equally: Itzel Gaytán, Ayixon Sánchez-Reyes

15  
16          \*Correspondence:  
17          Herminia Loza-Tavera  
18          hlozat@unam.mx

19  
20          **Keywords: biodegradation, microbial community, polyether-polyurethane-acrylate, xenobiotic**  
21          **additives, metagenomics, Hi-C proximity-ligation, community structure, biodegradative**  
22          **potential**

23          **Word count: 5345**

24          **Number of figures: 7**

25          **Number of tables: 4**

26

## 27 **Abstract**

28 Polyurethanes (PU) are the sixth more produced plastics with around 18-million tons in 2016, but  
29 since they are not recyclable, they are burned or landfilled, generating damages to human health and  
30 ecosystems. To elucidate the mechanisms that landfill microbial communities perform to attack  
31 recalcitrant PU plastics, we studied the degradative activity of the BP8 microbial community selected  
32 from a municipal landfill by its capability to grow in a water PU dispersion (WPUD) that contains a  
33 polyether-polyurethane-acrylate (PE-PU-A) copolymer and xenobiotic additives (N-methyl 2-  
34 pyrrolidone, isopropanol and glycol ethers) as the only carbon source. We performed chemical and  
35 physical analyses of the biodegradation process by using Nuclear Magnetic Resonance, FTIR  
36 spectroscopy, Thermogravimetry, Differential scanning calorimetry, Gel permeation  
37 chromatography, and Gas chromatography coupled to mass spectrometry techniques to identify the  
38 changes the BP8 microbial community generates to the additives and copolymer during 25 days of  
39 cultivation, and we also performed a proximity ligation-based metagenomic analysis for revealing the  
40 community structure and its genetically-encoded potential biodegradative capacity. The additives  
41 present in the WPUD were consumed early whereas the copolymer was cleaved throughout the 25-  
42 days of incubation. The analysis of the biodegradation process and the identified biodegradation  
43 products showed that BP8 cleaves esters, C-C, and the recalcitrant aromatic urethanes and ether  
44 groups by hydrolytic and oxidative mechanisms, both in the soft and the hard segments of the  
45 copolymer. The proximity ligation-based metagenomic analysis allowed the reconstruction of five  
46 genomes, three of them from novel species, and the identification of genes encoding enzymes for  
47 additives and PU biodegradation and putative enzymes and metabolic pathways accounting for the  
48 biodegradative activity of the BP8 community over the additives and PE-PU-A copolymer. This is  
49 the first study revealing the biodegradative metabolic potential of a landfill microbial community that  
50 thrives within a WPUD system and shows potential for bioremediation of polyurethane- and  
51 xenobiotic additives-contaminated sites.

## 52 **Introduction**

53 Plastic pollution represents a pervasive anthropogenic threat for the survival of natural ecosystems.  
54 Worldwide, plastics have become so abundant that they have been proposed as geological markers  
55 for the Anthropocene era (Zalasiewicz et al., 2016). In 2017, a total of 348 million tons of plastics  
56 were manufactured (Plastics Europe, 2018) and their production keeps increasing. Polyurethanes  
57 (PU) are versatile plastics produced as thermoplastics, thermosets, coatings, adhesives, sealants and  
58 elastomers that are incorporated into our daily life in building insulation, refrigerators and freezers,  
59 furniture and bedding, footwear, automotive, clothing, coatings, adhesives, and others. PU was  
60 ranked as the sixth most used polymer worldwide with a production of 18 million tons in 2016  
61 (Cornille et al., 2017). The extensive utilization of PU generates wastes that are mainly disposed in  
62 municipal landfills where, because of its structural complexity will remain as polymeric structures for  
63 decades, or are burned generating toxic substances that negatively impact human health and  
64 ecosystems (Cornille et al., 2017). Furthermore, some PU such as polyether (PE)-PU are more  
65 recalcitrant than others, and additionally, some PU-based liquid formulations contain additives that  
66 include secondary alcohols and glycol ethers that function as solvents or coalescent agents. Glycol  
67 ethers enter the environment in substantial quantities, are toxic for many microbial species (Kawai,  
68 2010; Malla et al., 2018; Varsha et al., 2011) and represent a potential hazard for human health  
69 (Organization for Economic Co-operation and Development, 2003).

70 Over the last three decades, several research groups have isolated microorganisms with capacity to  
71 attack PU (Cregut et al., 2013; Nakajima-Kambe et al., 1995; Osman et al., 2018; Ocegüera-

72 Cervantes et al., 2007; Gamerith et al., 2016; Magnin et al., 2019; Tang et al., 2003) and degrade  
73 xenobiotic additives (Varsha et al., 2011; Cregut et al., 2013; Howard, 2002; Ojo, 2007), and the  
74 abilities from several fungal and bacterial communities have been assessed in compost, soil, or liquid  
75 cultures (Cosgrove et al., 2007; Zafar et al., 2014; Shah et al., 2016; Vargas-Suárez et al., 2019) and  
76 in different activated sludges (Bustard et al., 2001; Loh et al., 2018; Liu et al., 2016; Ferrero et al.,  
77 2018). However, PU biodegradation is still a challenge for environmental and biological disciplines  
78 and little is known about structure or potential degradative enzymatic pathways of microbial  
79 communities capable of PU biodegradation. Metagenomics provides access to the structure and  
80 genetic potential of microbial communities, helping to understand the ecophysiological relationships  
81 governing the dynamics of their populations in the environment. Recently, a new approach has been  
82 developed that allows the reconstruction of individual genomes of microbial species using physical  
83 interactions between sequences within cells (Burton et al., 2014). This approach involves Hi-C  
84 proximity ligation and yields direct evidence of sequences co-occurrence within a genome, which is  
85 used for *de novo* assembly, identification of complete and novel genomes (Press et al., 2017) and for  
86 testing functional and phylogenetic hypotheses, surpassing other methods for clustering contigs by  
87 taxonomic origins (Wu et al., 2014; Breitwieser et al., 2019; Shaiber and Eren, 2019).

88 To characterize the biodegradation process of the recalcitrant plastic PE-PU by microbial  
89 communities, we adopted the commercial water PU dispersion PolyLack® (Sayer Lack, México) that  
90 contains a proprietary aromatic polyether-polyurethane-acrylate (PE-PU-A) copolymer and the  
91 xenobiotic additives N-methyl 2-pyrrolidone (NMP), isopropanol (IP) 2-butoxyethanol (2-BE),  
92 dipropylenglycol butyl ether (DPGB), and dipropylenglycol methyl ether (DPGM). In this work,  
93 we provide comprehensive chemical and physical evidences for the capacity of a selected landfill  
94 microbial community to degrade an aromatic PE-PU-A copolymer and the aforementioned  
95 xenobiotic additives, and analyze its structure and phenotypic potential by applying the Hi-C  
96 proximity ligation technology. Based on these analyses, we identified a novel microbial landscape  
97 that can deal with PE-PU-A and xenobiotics additives degradation and proposed putative metabolic  
98 pathways and genes that can account for these capabilities. This is one of the few studies that  
99 combine physical and chemical analyses with metagenomics to elucidate possible metabolic  
100 pathways involved in xenobiotics biodegradation, and the first metagenomic analysis of a  
101 polyurethane-degrading enriched landfill community. Understanding these pathways will help to  
102 design environmental biotechnological strategies that contribute to mitigate plastics and xenobiotics  
103 pollution and to achieve a better environmental quality.

## 104 **Materials and Methods**

### 105 **Microbiological techniques**

106 The BP8 community, studied in this work, was selected by inoculating deteriorated pieces of PU  
107 foam collected at El Bordo Poniente municipal landfill, as previously described (Vargas-Suárez et al.,  
108 2019), into a minimal medium (MM) (Nakajima-Kambe et al., 1995) containing PolyLack® (0.3%  
109 v/v), as the sole carbon source (MM-PolyLack). PolyLack® Aqua Brillante (Sayer Lack, Prod. Num.  
110 UB-0800, México) contains a proprietary aromatic PE-PU-A copolymer ( $\leq 30\%$  w/v), and the  
111 additives NMP ( $\leq 6\%$  v/v), 2-BE ( $\leq 5\%$  v/v), IP ( $\leq 3\%$  v/v), DPGB ( $\leq 2\%$  v/v), DPGM ( $\leq 1\%$  v/v), and  
112 silica ( $\leq 3\%$  w/v) (Sayer Lack. Hoja de Datos de Seguridad de Materiales. PolyLack Aqua Brillante,  
113 UB-0800. 09.18.2014. Version 4/0. México). BP8 growth was quantified by dry weight. For that,  
114 flasks with MM-PolyLack (25 ml) were inoculated with fresh cells (3 mg/ml) harvested from pre-  
115 cultures grown in MM-PolyLack for 48 h at 37°C, 220 rpm. At different incubation times, cells of  
116 one flask were harvested, washed three times with phosphate buffer (50 mM, pH 7) and dried to

117 constant weight. Emulsification index (EI<sub>24</sub>) and cell surface hydrophobicity (CSH) were determined  
118 as described (Gaytán et al., 2015). To observe cell-copolymer interactions, cells were fixed with 3%  
119 (v/v) glutaraldehyde in phosphate buffer (100 mM, pH 7.4), at 4°C overnight, washed three times,  
120 dehydrated with serial dilutions of ethanol, coated with gold and analyzed in a JEOL JSM-5900-LV  
121 electron microscope.

### 122 Analytical techniques

123 Nuclear magnetic resonance spectra from dried PolyLack® dissolved in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N (30 mg/ml) were  
124 recorded at 298 K in a Bruker Avance 400 NMR (Billerica, MA, USA) at 400 MHz (<sup>1</sup>H). For most of  
125 the analytical techniques, cell-free supernatants (CFS) were obtained by centrifugation at 17 211 x g  
126 for 10 min, filtered through Whatman grade 41 paper, and dried at 37°C for 5 days. Carbon content  
127 was determined in a Perkin Elmer Elemental Analyzer (2400 CHN/O, Series II, Shelton, CT., USA).  
128 For gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) analysis, 25 ml CFS were extracted  
129 in 6 ml LC-18 cartridges (Supelco) at a flow rate of 2 ml/min, eluted with 2 ml chloroform:methanol  
130 (1:1, v/v) and concentrated to 0.5 ml. Samples were injected in an Agilent GC system (7890B, Santa  
131 Clara, CA, USA) using two 5% phenyl-methylpolysiloxane columns (15 m x 250 µm x 0.25 µm).  
132 Oven was heated from 50°C to 300°C at 20°C/min, Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1  
133 ml/min. The injector temperature was 300°C. For the quantification of additives, pure compounds  
134 (Sigma-Aldrich Chemicals ≥98% purity) were used for standard curves. Identification of  
135 biodegradation products was performed in an Agilent Quadrupole Mass Analyzer (5977A MSD,  
136 Santa Clara, CA, USA) with electronic ionization energy of 1459 EMV and the mass range scanned  
137 at 30-550 amu. Scan rate was 2.8 spec/s. Data acquisition was performed with the Enhanced  
138 MassHunter software system. Compounds were identified based on mass spectra compared to the  
139 NIST database (2002 Library). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses were  
140 performed in a Perkin Elmer spectrometer (Spectrum 400, Waltham, MA, USA) in attenuated total  
141 reflection mode; 64 scans with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> were averaged in the range of 500-4000 cm<sup>-1</sup>,  
142 processed and analyzed (Spectrum v6.3.5.0176 software). Derivative thermogravimetric analyses  
143 (DTG) were performed in a Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer (TGA 4000, Waltham, MA,  
144 USA) on 2.5 mg of dried CFS samples heated 30-500°C at a rate of 20°C/min, under a N<sub>2</sub>  
145 atmosphere. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed analyzing 10 mg of dry CFS in  
146 a Q2000 (TA Instrument, New Castle, DE, USA) at a rate of 10°C/min, under a nitrogen flow of 50  
147 ml/min, at a 20-600°C range. Gel Permeation Chromatography was performed in a Waters 2695  
148 Alliance Separation Module GPC (Milford, MA, USA) at 30°C in tetrahydrofuran, using a universal  
149 column and a flow rate of 0.3 ml/min in CFS. All the analyses were performed at least in three  
150 replicates. Controls were non-inoculated MM-PolyLack supernatants similarly processed.

### 151 Hi-C proximity ligation based metagenomic analysis

152 BP8 community cells cultured for 5 days in 50 ml of MM-PolyLack were harvested and washed three  
153 times with phosphate buffer. Cells were resuspended in 20 ml TBS buffer with 1% (v/v)  
154 formaldehyde (J.T. Baker) (crosslinker) and incubated 30 min with periodic mixing. The crosslinker  
155 was quenched with glycine (0.2 g) (Bio-Rad) for 20 min, thereafter cells were centrifuged,  
156 lyophilized and frozen at -20°C. For DNA extraction, cell pellets (100 µl) were resuspended in 500 µl  
157 of TBS buffer containing 1% (v/v) Triton-X 100 and protease inhibitors (Press et al., 2017). DNA  
158 was digested with Sau3AI and MluCI and biotinylated with DNA Polymerase I Klenow fragment  
159 (New England Biolabs) followed by ligation reactions incubated for 4 h and then overnight at 70°C  
160 to reverse crosslinking. The Hi-C DNA library was constructed by using the HyperPrep Kit (KAPA  
161 Biosystems, Wilmington, MA, USA). A shotgun library was also prepared from DNA extracted from

162 non-crosslinked cells using Nextera DNA Sample Preparation Kit (Illumina). The two libraries were  
163 paired-end sequenced using NextSeq 500 Illumina platform (Illumina, San Diego, CA, USA). *De*  
164 *nov*o metagenome draft assemblies from the raw reads were made using the metaSPAdes assembler  
165 (Nurk et al., 2017). Hi-C reads were then aligned to the contigs obtained from the shotgun library  
166 using the Burrows-Wheeler Alignment tool (Li and Durbin, 2010) requiring exact read matching. The  
167 ProxiMeta algorithm was used to cluster the contigs of the draft metagenome assembly into  
168 individual genomes (Press et al., 2017). Additionally, we performed a community taxonomic  
169 profiling from shotgun reads using MetaPhlAn tool (Segata et al., 2012). Genome completeness,  
170 contamination, and other genomic characteristics were evaluated using CheckM pipeline (Parks et al.,  
171 2015). Phylogenetic analysis was performed using the single copy molecular markers, DNA gyrase  
172 subunit A and ribosomal proteins L3 and S5, selected from each deconvoluted genome and compared  
173 to homologous sequences from GenBank. Alignments were cured with Gblocks tool  
174 ([http://phylogeny.lirmm.fr/phylo.cgi/one\\_task.cgi?task\\_type=gblocks](http://phylogeny.lirmm.fr/phylo.cgi/one_task.cgi?task_type=gblocks)) and WAG plus G  
175 evolutionary models were selected using Smart Model Selection tool (Lefort et al., 2017). Finally,  
176 phylogeny was inferred with the graphical interface of SeaView (Gouy et al., 2010) using the  
177 Maximum Likelihood method. To compare genetic relatedness, Average Nucleotide Identity (ANI)  
178 between the genomes and the closest phylogenetic neighbors was calculated (Yoon et al., 2017).  
179 Open reading frames were identified using MetaGeneMark (Zhu et al., 2010). KO assignments  
180 (KEGG Orthology) and KEGG pathways reconstruction were performed with GhostKOALA server  
181 and KEGG Mapper tool, respectively (Kanehisa et al., 2016). All the xenobiotic degradation  
182 pathways were manually curated to only report those pathways in which most of the enzymes were  
183 encoded in the BP8 metagenome.

## 184 **Results**

### 185 **Growth and interactions of BP8 cells with PolyLack®**

186 The BP8 community cultivated in MM-PolyLack for 25 days exhibited a biphasic growth with a first  
187 phase, from 0-13 days, presenting a growth rate (2-4 days) of  $0.008\text{ h}^{-1}$  and a second phase, from 13-  
188 25 days, with a growth rate (13-20 days) of  $0.005\text{ h}^{-1}$ . Biomass increased from 0.32 to 2.9 mg/ml and  
189 consumed 50.3% of the carbon from the medium at 25 days (Figure 1A). EI<sub>24</sub> initial value was 70%,  
190 it decreased to 24% at 20 days and increased again to 70%. CSH started at 62% and decreased to  
191 25% at the first growth phase, thereafter it increased to 42% and remained constant until 20 days to  
192 increase to 67% at the end of the second phase (Figure 1B). SEM analysis at 10 days of cultivation  
193 revealed multiple-sized (0.5-1.5  $\mu\text{m}$ ) rod-shaped cells aggregated and attached to copolymer particles  
194 (Figure 1C). The changes in CSH and EI<sub>24</sub>, reflect the complex cell-substrate interactions involved in  
195 promoting substrate bioaccessibility and mineralization, as has been observed in bacteria degrading  
196 other xenobiotics (Stelmack et al., 1999; Wick et al., 2002).

### 197 **Chemical and physical changes in PolyLack® components generated by the BP8 community**

198 To characterize the biodegradative activity of the BP8 community on the PolyLack® components, we  
199 performed different analytical techniques. GC-MS analysis of the CFS revealed that BP8 metabolized  
200 the xenobiotic additives, NMP and IP at the first day of cultivation, 2-BE at the fourth day and  
201 DPGM and DPGB were metabolized 85 and 73% respectively at the first day and remained constant  
202 until the end of the experiment (Figure 2A). Since the PE-PU-A copolymer structure is unknown, we  
203 proposed a hypothetical structure (Figure 3), based on <sup>1</sup>H-NMR, the manufacturer's technical sheet  
204 and in the most frequently used chemicals for the synthesis of this copolymer (Gite et al., 2010;  
205 Maurya et al., 2018; Pardini and Amalvy, 2008). Since the first day of cultivation, complex and

206 diverse chemical compounds such as aromatics, nitrogen-containing, ethers, esters, aliphatics,  
 207 alcohols and organic acids, derived from the copolymer breakdown were observed. During the first 3  
 208 days (log phase) the degradation products were low abundant, at 10 days (intermediate lag phase)  
 209 accumulation occurred, and during the second log phase their abundance decreased. Notably,  
 210 isocyanates (2,4-toluene diisocyanate (TDI) and methylene diphenyl diisocyanate (MDI)) derivatives  
 211 were aromatic amines observed maximal at the beginning and diminished throughout the cultivation  
 212 period (Figure 2B, Supplementary Figure S1), suggesting that metabolization of the urethane groups  
 213 is being achieved. FTIR of CFS revealed changes in PE-PU-A functional groups. The signal intensity  
 214 of the C=O stretch from urethane and acrylate carbonyl groups ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) increased at 5 days and  
 215 lately decreased, suggesting hydrolysis and subsequent catabolism of urethanes and acrylates. The  
 216 signal for aromatic groups C=C stretch ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) considerably decreased at 20 days, while the  
 217 signal for aromatic C-C stretch ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) showed variable intensities at different days, and a new  
 218 C-C signal for aromatics ( $1415\text{ cm}^{-1}$ ) appeared at 20 days, indicating the cleavage of the aromatic  
 219 rings. The urethane N-H bending plus C-N stretch signal ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) slightly decreased at 15 days  
 220 and increased at the end of the cultivation time, whereas urethane C-N stretching band ( $1231\text{ cm}^{-1}$ )  
 221 significantly increased, indicating urethane attack. Signals associated with urethane C-O-C stretch ( $1$   
 222  $086\text{ cm}^{-1}$ ,  $1049\text{ cm}^{-1}$ ) and C-O-C symmetric stretch ( $977\text{ cm}^{-1}$ ) decreased during the cultivation  
 223 period, indicating microbial activity on the ether groups. The signal for the acrylate's vinyl group  
 224 C=C-H out of plane ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) decreased at 20 days, indicating the cleavage of the acrylate  
 225 component. Also, the aliphatic chain signals ( $704$  and  $520\text{ cm}^{-1}$ ) decreased during the cultivation  
 226 period (Figure 4A). DTG thermograms exhibited four stages of thermal decomposition corresponding  
 227 to the functional groups of the copolymer. Stages II and IV, for urethane and ether groups  
 228 respectively, reduced their masses at early cultivation times, while stage III, for esters, steadily kept  
 229 reducing its mass during the whole experimental period. Interestingly, stage I, which accounts for  
 230 low molecular weight compounds, in this case biodegradation products, showed a fluctuating  
 231 behavior that increased at 10 days, and decreased afterwards (Figure 4B). DSC analysis of the  
 232 copolymer showed multiple thermal transitions revealing complex microstructures: the glass  
 233 transition temperature ( $T_g$ :  $50.2^\circ\text{C}$ ) reflects the proportion of soft and hard segments; the three  
 234 melting temperatures ( $T_m$ -I:  $70^\circ\text{C}$ ,  $T_m$ -II:  $210.6^\circ\text{C}$ ,  $T_m$ -III:  $398.1^\circ\text{C}$ ) are associated with the hard  
 235 segments of the polymer and the crystallization temperature ( $T_c$ :  $459.6^\circ\text{C}$ ) is attributed to heat-  
 236 directed crystallization of copolymer chains (Cipriani et al., 2013; Sultan et al., 2014) (Figure 4C).  
 237 BP8 biodegradative activity caused  $T_g$  decrease ( $46.2^\circ\text{C}$ ), changes in  $T_m$ s, and strong decrease in  $T_c$   
 238 area, indicating that BP8 disrupts both, the soft and the hard segments (associated with urethane  
 239 groups) (Figure 4C, Supplementary Table S1). GPC analysis showed that the number-average  
 240 molecular weight of the copolymer decreased 35.6% and the PDI increased to values higher than 2, at  
 241 25 days of cultivation with BP8. Abiotic controls of different cultivation times were evaluated and no  
 242 changes were observed (Table 1). All these results indicate that the degradative activity of the BP8  
 243 community generates changes in the soft and hard segments of the copolymer microstructure  
 244 resulting from the attack to the different functional groups, including the more recalcitrant ether and  
 245 urethane groups.

## 246 **Community structure and metagenomic deconvolution of the BP8 community**

247 Analysis of the BP8 community taxonomic profile with MetaPhlAn, by using 17 282 414 reads,  
 248 detected five bacterial orders (abundance), *Rhodobacterales* (83%), *Rhizobiales* (8.9%),  
 249 *Burkholderiales* (6.8%), *Actinomycetales* (0.83%), *Sphingobacteriales* (0.08%), and one viral order  
 250 *Caudovirales* (0.33%). Bacteria included 16 genera, being the most abundant *Paracoccus* (83.9%)  
 251 and *Ochrobactrum* (8.7%) (Figure 5). *De novo* assembly of the shotgun metagenome sequences

252 generated 3 072 contigs with a total length of 17 618 521 bp. Alignment of Hi-C reads to this  
 253 assembly allowed the deconvolution of five genome clusters, three near complete drafts  
 254 (completeness>95%), and two substantially complete drafts (completeness 89 and 71%) (Parks et al.,  
 255 2015) (Table 2). The phylogenetic analysis showed well-supported clades within *Paracoccus*,  
 256 *Chryseobacterium*, *Parapedobacter*, a member of the *Microbacteriaceae* family, and *Ochrobactrum*  
 257 *intermedium* (Figure 6). The deconvoluted genomes of *Paracoccus* sp. BP8 and *O. intermedium*  
 258 BP8.5 showed low novelty scores and high ANI values compared to their closest phylogenetic  
 259 relatives, while *Chryseobacterium* sp. BP8.2, *Parapedobacter* sp. BP8.3 and the *Microbacteriaceae*  
 260 bacterium BP8.4 showed high novelty scores and low ANI values (<95%) indicating they are new  
 261 species. GC content and genomes' sizes were similar to the closest relatives except for the *O.*  
 262 *intermedium* BP8.5 genome size, probably because of the low genome completeness (Table 2,  
 263 Supplementary Table S2).

### 264 **Analysis of the xenobiotic metabolism encoded in the BP8 metagenome**

265 In all the genomes, except in *O. intermedium* BP8.5, the genes and proteins assigned were in the  
 266 range reported for the phylogenetically related members (Table 2, Supplementary Table S2).  
 267 Reconstruction of the metabolic pathways encoded in the BP8 metagenome was performed with 18  
 268 386 ORFs from which 8 637 were annotated into KEGG Orthology groups and the rest was not  
 269 assigned to any orthologous functional category. Analysis of the BP8 xenobiotic metabolism  
 270 identified 215 sequences encoding 59 unique proteins participating in pathways for benzoate  
 271 (ko00362), fluorobenzoate (ko00364), aminobenzoate (ko00627), chlorocyclohexane and  
 272 chlorobenzene (ko00361), and n-alkanes (ko00071) degradation. The most relevant enzymes are  
 273 listed in Table 3. The genes for benzoate metabolism include all the enzymes for benzoate and 4-  
 274 methoxybenzoate activation as well as 4-methoxybenzoate monooxygenase, a O-demethylating  
 275 enzyme that transforms methoxybenzoate to hydroxybenzoate, and for their subsequent  
 276 transformation to  $\beta$ -keto adipate (first 18 EC numbers in Table 3). Two genes encoding  
 277 carboxymethylene butanolidase that cleavages the ring of cyclic ester dienelactone to produce  
 278 maleylacetate, acting on the fluorobenzoate and chlorocyclohexane and chlorobenzene metabolisms,  
 279 were identified. Genes encoding enzymes for the aminobenzoate pathway, such as 4-  
 280 hydroxybenzoate decarboxylase that participates in the transformation of phenol into  
 281 hydroxybenzoate, amidase that transforms benzamide into benzoate, and benzoyl phosphate  
 282 phosphohydrolase that converts benzoyl phosphate into benzoate, were identified. All the genes  
 283 encoding enzymes needed for chlorocyclohexane and chlorobenzene degradation, the specific 2,4-  
 284 dichlorophenol 6-monooxygenase, the enzymes that transform 4-chlorophenol to cis-acetylacrylate  
 285 (EC1.13.11.1, EC5.5.1.1 and EC3.1.1.45), and the 2-haloacid dehalogenase, which eliminates  
 286 halogens from alkanes, were found. Likewise, genes encoding enzymes for n-alkanes degradation  
 287 (Table 3 Alkanes metabolism), as well as all the enzymes for beta-oxidation were also detected.

### 288 **BP8 community phenotypic potential to biodegrade the xenobiotic additives of PolyLack®**

#### 289 *NMP degradation*

290 Genes encoding putative proteins for NMP degradation, with significant similarity (>40%) to the  
 291 enzymes of *Alicyclophilus denitrificans* BQ1 (Solís-González et al., 2018) were identified in several  
 292 BP8 genomes (Table 3). However, only in *Paracoccus* sp. BP8 a gene cluster (RQP05666.1-  
 293 RQP05671.1) comparable to the BQ1 nmp cluster was identified.

#### 294 *Isopropanol degradation*



295 Genes encoding proteins with significant similarity to NAD<sup>+</sup>-dependent secondary ADH with  
296 capability to oxidize IP to acetone were identified in the BP8 metagenome (Kotani et al., 2003), but  
297 not the genes encoding the enzymes for the oxidative transformation of acetone. However, the three  
298 genes encoding acetone carboxylase, that transforms acetone into acetoacetate, were identified, as  
299 well as the enzymes that convert acetoacetate into acetoacetyl-CoA and this to acetyl-CoA are also  
300 encoded in the BP8 metagenome (Figure 7A, Table 3).

### 301 *Glycol ethers degradation*

302 In the BP8 metagenome, homologous genes to PEG-degrading ADHs and ALDHs (Ohta et al., 2006;  
303 Tani et al., 2007), and diverse enzymes that could attack the ether bonds, such as glycolate oxidase  
304 (RQP04511.1, RQP04512.1, RQP04513.1, RQP11464.1, RQP19624.1, RQP19625.1, RQP16322.1,  
305 RQP16256.1), dye decoloring peroxidase (RQP04907.1, RQP09154.1) and superoxide dismutase  
306 (RQP04715.1, RQP13424.1, RQP09887.1, RQP11889.1, RQP18047.1, RQP18034.1, RQP09190.1,  
307 RQP20377.1), as well as genes encoding enzymes involved in glutathione metabolism, which have  
308 been proposed to participate in PEG metabolism (Somyoonsap et al., 2008) were identified (Figure  
309 7B, Table 3).

### 310 **BP8 community phenotypic potential to biodegrade polyurethane**

311 Genes encoding PU-esterases verified for PU degradation (Nomura et al., 1998; Stern and Howard,  
312 200; Ufarté et al., 2017) and confirmed carbamate-hydrolyzing enzymes i.e. arylamidase A (Zhang et  
313 al., 2012), amidase (Yun et al., 2016), urethanase (Liu et al., 2016), and carbaryl hydrolase  
314 (Hashimoto et al., 2006), were searched by standalone BLASTP analyses. Six and five sequences  
315 with similarity to PU-esterases and carbamate hydrolases were retrieved from the BP8 metagenome,  
316 respectively (Table 4). We also identified genes encoding ureases (EC3.5.1.5), suggested to act on  
317 PU degradation (Yang et al., 2015), in *Parapedobacter* sp. BP8 (RQP19536.1, RQP19537.1  
318 RQP19538.1) and *O. intermedium* BP8.5 (RQP17756.1, RQP17448.1, RQP17449.1, RQP17450.1)  
319 genomes.

### 320 **Discussion**

#### 321 **The BP8 microbial community displays a diauxic growth phase that seems not to be based on** 322 **the utilization of different carbon sources**

323 To elucidate the mechanisms that landfill microbial communities perform to degrade the recalcitrant  
324 PE-PU plastic, we studied the degradative activity of the BP8 microbial community that was selected  
325 because of its capability to grow in PolyLack®, a WPUD that contains a proprietary PE-PU-A  
326 copolymer and several xenobiotic additives (NMP, IP, 2-BE, DPGB and DPGM). Chemical and  
327 physical analyses demonstrated that BP8 consumes the additives and breaks the copolymer whereas  
328 Hi-C based metagenomic analysis allowed us to unveil the phenotypic potential to degrade PU and  
329 xenobiotics of five deconvoluted genomes from the community. The diauxic growth of BP8 observed  
330 during 25 days of cultivation in MM-PolyLack suggested that two different metabolic processes were  
331 involved in degrading the components of the WPUD. We hypothesized that the additives were  
332 consumed during the first phase whereas the copolymer was broken during the second one. However,  
333 the biomass increment and the carbon decrease observed in the first growth phase (Figure 1A)  
334 resulted not only from additive consumption, but also from the copolymer breakdown (Figures 2, 4,  
335 Supplementary Figure S1, Table 1, Supplementary Table S1). The simultaneous degradation of  
336 additives and copolymer observed in this analysis do not account for the diauxic behavior of the

337 community, instead a more effective PU-degrading community could be selected after the  
 338 intermediate lag phase, which would account for the second exponential growth phase. Further  
 339 studies to test this possibility are being undertaken.

340 **The BP8 metagenomic analysis allowed to identify known additive- and PU-degrading enzymes**  
 341 **and to propose new activities and metabolic pathways involved in biodegradation**

342 Exploring the BP8 metagenome, genes encoding enzymes presumably involved in the degradation of  
 343 the PolyLack® additives were identified in several of the deconvoluted genomes. Genes for NMP  
 344 degradation, similar to the ones reported for *A. denitrificans* BQ1 (Solís-González et al., 2018) were  
 345 identified in the *Paracoccus* sp. BP8 genome. *Paracoccus* strains able to utilize NMP as carbon  
 346 source have been reported (Cai et al., 2014), but the genes sustaining this capability have not been  
 347 described. IP biodegradation occurs by oxidative pathways in *P. denitrificans* GH3 and *Gordonia* sp.  
 348 TY-5. In these strains, IP is transformed by NAD<sup>+</sup>-dependent secondary ADH into acetone that is  
 349 oxidized by a specific monooxygenase to produce methyl acetate, which is transformed to acetic acid  
 350 and methanol (Kotani et al., 2003, Geng et al., 2015). However, the enzymes for metabolizing  
 351 acetone by these reactions are not encoded in the BP8 metagenome. Instead, genes encoding enzymes  
 352 for acetone carboxylation, to produce acetoacetate (acetone carboxylase), and for its subsequent  
 353 transformation to acetoacetyl-CoA by 3-oxoacid-CoA transferase and thereafter to acetyl-CoA by  
 354 acetyl-CoA C-acetyltransferase (Schühle and Heider, 2012) were identified (Figure 7A, Table 3). The  
 355 possibility that IP degradation occurs by transformation to acetyl-CoA, via acetone in BP8 is  
 356 supported by the observation that in the *Paracoccus* sp. BP8 genome, a gene encoding an ADH  
 357 (RQP05888.1), homologous to the *Gordonia* sp. TY-5 *adh2*, and genes encoding the acetone  
 358 carboxylase subunits (RQP05866.1, RQP05867.1, RQP05889.1) are contiguously located. Adjacent  
 359 to these genes, a sequence encoding a sigma-54-dependent transcriptional regulator (RQP05868.1)  
 360 was observed, suggesting an operon-like organization. This presumptive IP degradative operon has  
 361 not been described in any other bacteria. Degradation of 2-BE, DPGM and DPGB, the glycol ethers  
 362 present in PolyLack®, has not been reported in bacteria. Degradation pathways for PEG and PPG  
 363 reported in *Sphingomonads* species and *Microbacterium* (formerly *Corynebacterium*) sp. No. 7  
 364 (Kawai, 2010; Tachibana et al., 2002; Kawai, 2002; Hu et al., 2008; Ohtsubo et al., 2015) show  
 365 similar reactions where the glycols' hydroxyl terminal groups are sequentially oxidized by specific  
 366 ADHs and ALDHs to produce aldehydes, and thereafter carboxylic acids (Ohta et al., 2006, Tani et  
 367 al., 2007), suggesting a widespread strategy for glycol ethers metabolism in prokaryotes.  
 368 Nevertheless, few enzymes involved in scission of ether bonds, present in these compounds, have  
 369 been identified in bacteria. A glycolic acid oxidase (Yamanaka and Kawai, 1991) and a glycolic acid  
 370 dehydrogenase (Enokibara and Kawai, 1997) have been reported acting on PEG, although several  
 371 other enzymes such as superoxide dismutase, monooxygenase, ether hydrolase, carbon-oxygen lyase,  
 372 peroxidase and laccase have been suggested (Kawai, 2010). Homolog genes for specific ADHs and  
 373 ALDHs were identified in the *Paracoccus* sp. BP8 genome (Table 3). Therefore, we hypothesize that  
 374 2-BE can be oxidized to 2-butoxyacetic acid, DPGM to 2-methoxypropionic acid, which has been  
 375 reported as a metabolite in the degradation of DPGM by rats (Miller et al., 1986), and DPGB to 2-  
 376 butoxypropionic acid (Figure 7B). In *Paracoccus* sp. BP8, and in other genomes of the BP8  
 377 community, genes encoding glycolate oxidase, dye decoloring peroxidase, 4-methoxybenzoate  
 378 monooxygenase and unspecific monooxygenase, which could account for the ether scission of the  
 379 aforementioned carboxylic acids, were identified (Table 3). The cleavage of the carboxylates  
 380 produced by ALDHs would generate the metabolizable intermediaries glyoxylate, butyraldehyde,  
 381 propylene glycol and formaldehyde (Figure 7B). Glyoxylate can be funneled to the glyoxylate  
 382 metabolism, butyraldehyde to the butanoate metabolism, propylene glycol to the pyruvate

383 metabolism, by lactaldehyde and lactate dehydrogenases as suggested in *P. yeii* TT13 (Lim et al.,  
384 2018), and formaldehyde can be channeled to the formate metabolism where glutathione-dependent  
385 enzymes could oxidize it to formate and thereafter to CO<sub>2</sub> (Figure 7B, Table 3). All the enzymes for  
386 the aforesaid metabolic pathways are encoded in the BP8 metagenome. Additionally, in PEG  
387 metabolism, long chains of PEG-carboxylate can be processed by acyl-CoA synthetase and  
388 glutathione-S transferase forming glutathione-conjugates (Somyoonsap et al., 2008). Although these  
389 reactions would not be needed for glycol ethers catabolism, they could be required for the  
390 degradation of long polypropylene glycol moieties that are part of the PE-PU-A copolymer (Figure  
391 3A).

392 By using different analytical techniques, we demonstrate that the BP8 community attacks the main  
393 functional groups of the PE-PU-A copolymer; from the more enzymatically susceptible ester bonds,  
394 present in acrylate and carbamate, to the more recalcitrant C-C from aliphatics and aromatics, C-N  
395 from urethane, and C-O-C from ether bonds of polypropylene glycol (Figures 2, 3, 4). The changes in  
396 the chemical and physical properties of the polymer when incubated with BP8, and the generation of  
397 diverse degradation products, some of them potential metabolic intermediates in the degradation  
398 process, are evidences of the BP8's degradative capability, which is sustained by the diverse  
399 xenobiotic degrading enzymes encoded in its metagenome (Table 3). Some of the biodegradation  
400 products (Figure 2B) seem to be the result of oxidative reactions on C-C bonds flanking TDI, MDI or  
401 the acrylates' styrene ring (Figure 3A, 4), generating aromatic compounds containing hydroxyl,  
402 aldehydes or organic acids. Additionally, the copolymer aromatic compounds could be destabilized  
403 by monooxygenases, which introduces hydroxyl groups to the aromatic rings, and by dioxygenases  
404 that catalyzes reductive dihydroxylation, generating central intermediates that can be cleaved by  
405 dearomatizing dioxygenases producing carboxylic acids (Seo et al., 2009; Ladino-Orzuola et al.,  
406 2016). The enzymes for the complete benzoate metabolism are encoded in the BP8 metagenome and  
407 could account for PE-PU-A aromatic rings catabolism (Table 3). Aliphatic chains from acrylates and  
408 polypropylene glycols can be metabolized by alkane 1-monooxygenases, that activate aliphatic  
409 chains by terminal or subterminal oxidations and by the activities of ADH and ALDH, generating  
410 compounds that can be channeled by beta-oxidation into the fatty acids metabolism (Table 3). If  
411 terminal oxidations are introduced, primary alcohols are generated and transformed into aldehydes,  
412 carboxylic acids and acyl-CoA. If subterminal oxidations of aliphatic chains occur, secondary  
413 alcohols are formed, which upon breakdown, will produce ketones and thereafter esters, which are  
414 hydrolyzed to alcohol and organic acids (Rojo, 2009; Wentzel et al., 2007). Many different esters  
415 compounds were identified in the BP8's degradation products, suggesting that sub-terminal oxidation  
416 of alkanes could be an important route in PU metabolism (Figures 2, 3, 4). The cleavage of ester  
417 bonds by PU-esterases would produce alcohols and organic acids, and the cleavage of urethane  
418 groups by carbamate-hydrolases would produce nitrogen-containing compounds and aromatic  
419 isocyanate derivatives. As we detected these degradation products by GC-MS analysis (Table 3, 4,  
420 Figure 2B), hydrolysis of ester and urethane bonds are accomplished during PE-PU-A degradation by  
421 BP8. The identification of several PU-esterases and carbamate hydrolases encoded in most of the  
422 BP8 genomes support this conclusion (Table 4).

#### 423 **Biodegradative activity in BP8 community seems to be dominated by more abundant species** 424 **but specialized reactions seem to occur in poorly represented species**

425 The metabolic reactions proposed for the degradation of the additives and the PE-PU-A copolymer  
426 present in PolyLack® by the BP8 community are based on the phenotypic potential encoded in its  
427 metagenome. The use of proximity ligation Hi-C technology allowed to define, with high confidence,

428 what genes belong to each of the different species of BP8 (Table 3). In this community, xenobiotic  
429 degradation is a niche dominated by *Paracoccus* sp. BP8 and *Ochrobactrum intermedium* BP8.5, in  
430 whose genomes, key enzymes for different steps of biodegradation are widely represented (Table 3),  
431 which must be the reason for their preponderance in the BP8 community. In addition,  
432 *Microbacteriaceae* bacterium BP8.4 genome encodes enzymes for the metabolism of aromatic  
433 compounds suggesting that metacleaveage ring excision and muconate lactone formation might be  
434 functional. On the other hand, *Chryseobacterium* sp. BP8.2 and *Parapedobacter* sp. BP8.3 genomes,  
435 harbor genes encoding complementary metabolic activities for alkanes oxidation, such as hydrolysis  
436 and oxidation of linear intermediates. The finding of such a diverse genetic repertoire in the BP8  
437 metagenome suggests a remarkable metabolic versatility, with strong hydrolytic and oxidative  
438 capabilities that can play significant roles in the degradation of diverse environmental contaminants.  
439 The abundance and distribution of these catabolic enzymes among the different members of the BP8  
440 community, suggest syntrophic mechanisms driving community behavior. However, incomplete  
441 genome reconstruction in the deconvolution analysis, resulting in potential pathway gaps in certain  
442 genomes, cannot be ruled out, nor can the collapsing of multiple strains into a single cluster. On the  
443 other hand, although *Paracoccus* and *Ochrobactrum* are predominant in the BP8 community by far,  
444 we cannot discard that specific enzymatic activities encoded in genomes of little abundant species  
445 can be crucial for the successful performance of BP8.

### 446 **The BP8 microbial community as a promising source for environmental biotechnology** 447 **strategies**

448 The present work provides deep understanding of the biodegradative activity of a microbial  
449 community capable of PU and xenobiotics degradation by revealing its composition and its  
450 outstanding phenotypic potential, observed in the catalytic capabilities that its members display to  
451 cleave different recalcitrant functional groups. This is one of the few studies integrating analytical  
452 chemistry with metagenomics for proposing metabolic pathways involved in xenobiotics  
453 biodegradation, and the first metagenomic analysis of a PU-degrading selected landfill community.  
454 Moreover, having defined the members of the BP8 community, the potential metabolic pathways  
455 involved in PU and additives degradation, and which species perform specific enzymatic reactions,  
456 the assembling of specific consortia for increased PU-degrading ability, the overexpression of  
457 additives- or PU- degrading proteins to be used in environmental biotechnology strategies for waste  
458 treatment, or the development of new biocatalyzers for novel industrial applications could be  
459 exploited from this community. Altogether, these features place BP8 community as a quite promising  
460 source for developing environmental biotechnology strategies contributing to mitigate anthropogenic  
461 plastics and xenobiotics pollution, for achieving better environmental quality.

### 462 **Data Availability Statement**

463 The datasets generated for this study can be accessed from GenBank under Bioproject Accession  
464 number: PRJNA488119.

### 465 **Author contributions**

466 IG, AS-R, MB, MV-S, IL, HL-T contributed conception and design of the study; IG and MB  
467 conducted the analytical techniques and interpreted the results along with JC-G and HL-T; IL, MP,  
468 and SS performed metagenomics experiments; AS-R and HL-T analyzed the metagenomic data; IG,  
469 AS-R, MB, MV-S, IL, JC-G, and HL-T wrote the manuscript. All authors contributed to manuscript  
470 revision, read and approved the submitted version.

471 **Funding Information**

472 This work was funded by Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación  
 473 Tecnológica, Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional  
 474 Autónoma de México grants IN217114 and IN223317, and Programa de Apoyo a la Investigación y  
 475 el Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, grant 5000-9117. IL,  
 476 MP, and SS were supported in part by NIAID grant 2R44AI122654-02A1

477 **Conflict of Interest Statement**

478 IL, MP, and SS are employees and shareholders of Phase Genomics, a company commercializing  
 479 proximity ligation technology. All other authors declare no competing interests.

480 **Acknowledgements**

481 IG and MB acknowledge Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología for their Ph.D. scholarships.  
 482 ASR acknowledges Dirección General de Asuntos del Personal Académico, UNAM, for his  
 483 scholarship for a postdoctoral position at Facultad de Química, UNAM. We thank USAII-FQ  
 484 analytical support provided by Ch. Marisela Gutiérrez Franco, Ch. Rafael Iván Puente Lee, Ch.  
 485 Víctor Hugo Lemus and Ch. Elvira del Socorro Reynosa in the FTIR, SEM, carbon quantification,  
 486 and thermogravimetry analyses, respectively. The technical support of MSc. Fernando de Jesús Rosas  
 487 Ramírez in the use of the GC-MS equipment is appreciated. Also, we are grateful to Gerardo Cedillo,  
 488 Salvador López and Karla E. Reyes from Institute of Materials Research (IIM-UNAM) for their  
 489 assistance in NMR, GPC and DSC analyses, respectively, and to Taylor Reiter and C. Titus Brown  
 490 for help with metagenomic analysis.

491 This manuscript has been released as a preprint at bioRxiv, first posted online Sep. 8, 2019; doi:  
 492 <http://dx.doi.org/10.1101/760637> (Gaytán et al., 2019).

493 **Supplementary Material**

494 The Supplementary Material for this article can be found online at:

495 **References**

- 496 Asnicar F, Weingart G, Tickle TL, Huttenhower C, Segata N. Compact graphical representation of  
 497 phylogenetic data and metadata with GraPhlAn. *PeerJ*. 2015;3:e1029. doi: org/10.7717/peerj.1029.
- 498 Breitwieser FP, Perteua M, Zimin AV, Salzberg SL. Human contamination in bacterial genomes has  
 499 created thousands of spurious proteins. *Genome Res*. 2019; 29:954-60. doi: 10.1101/gr.245373.118.
- 500 Burton JN, Liachko I, Dunham MJ, Shendure J. Species-level deconvolution of metagenome  
 501 assemblies with Hi-C-based contact probability maps. *G3-Genes Genom Genet*. 2014; 4:1339-46.  
 502 doi: 10.1534/g3.114.011825.
- 503 Bustard MT, Meeyoo V, Wright P. Biodegradation of isopropanol in a three phase fixed bed  
 504 bioreactor: start up and acclimation using a previously-enriched microbial culture. *Environ Technol*.  
 505 2001; 22:1193-201. doi: org/10.1080/09593332208618202.
- 506 Cai S, Cai T, Liu S, Yang Q, He J, Chen L, et al. Biodegradation of N-methylpyrrolidone by  
 507 *Paracoccus* sp. NMD-4 and its degradation pathway. *Int Biodeterior Biodeg*. 2014; 93:70-7. doi:  
 508 10.1016/j.ibiod.2014.04.022.

- 509 Cipriani E, Bracco P, Kurtz SM, Costa L, Zanetti M. In-vivo degradation of poly(carbonate-urethane)  
510 based spine implants. *Polym Degrad Stabil.* 2013; 98:1225-35. doi:  
511 10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.005.
- 512 Cornille A, Auvergne R, Figovsky O, Boutevin B, Caillol S. A perspective approach to sustainable  
513 routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur Polym J.* 2017; 87:535–52. doi:  
514 10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027.
- 515 Cosgrove L, McGeechan PL, Robson GD, Handley PS. Fungal communities associated with  
516 degradation of polyester polyurethane in soil. *Appl Environ Microb.* 2007; 73:5817-24. doi:  
517 10.1128/AEM.01083-07.
- 518 Cregut M, Bedas M, Durand MJ, Thouand G. New insights into polyurethane biodegradation and  
519 realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnol Adv.*  
520 2013; 31:1634-47. doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.08.011.
- 521 Enokibara S, Kawai F. 1997. Purification and characterization of an ether bond-cleaving enzyme  
522 involved in the metabolism of polyethylene glycol. *J Ferment Bioeng.* 1997; 83:549-54. doi:  
523 org/10.1016/S0922-338X(97)81135-X.
- 524 Ferrero P, San-Valero P, Gabaldón C, Martínez-Soria V, Peña-Roja JM. Anaerobic degradation of  
525 glycol ether-ethanol mixtures using EGSB and hybrid reactors: Performance comparison and ether  
526 cleavage pathway. *J Environ Manage.* 2018; 213:159-67. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.02.070.
- 527 Gamerith C, Herrero AE, Pellis A, Ortner A, Vielnascher R, Luschnig D, et al. Improving enzymatic  
528 polyurethane hydrolysis by tuning enzyme sorption. *Polym Degrad Stabil.* 2016; 132: 69-77. doi:  
529 org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.025
- 530 Gaytán I, Mejía MA, Hernández-Gama R, Torres LG, Escalante CA, Muñoz-Colunga A. Effects of  
531 indigenous microbial consortia for enhanced oil recovery in a fragmented calcite rocks system. *J*  
532 *Petrol Sci Eng.* 2015; 128:65-72. doi: org/10.1016/j.petrol.2015.02.028.
- 533 Gaytán I, Sánchez-Reyes A, Burelo M, Vargas-Suárez M, Liachko I, Press M, Sullivan S, Cruz-  
534 Gómez MJ, Loza-Tavera H. Degradation of recalcitrant polyurethane and xenobiotic additives by a  
535 selected landfill microbial community and its biodegradative potential revealed by proximity  
536 ligation-based metagenomic analysis. *BioRxiv* available at <http://dx.doi.org/10.1101/760637>.  
537 (preprint first posted online Sep. 8, 2019).
- 538 Geng Y, Deng Y, Chen F, Jin H, Tao K, Hou T. Biodegradation of isopropanol by a solvent-tolerant  
539 *Paracoccus denitrificans* strain. *Prep Biochem Biotechnol.* 2015; 45:4919. doi:  
540 10.1080/10826068.2014.923452.
- 541 Gite VV, Mahulikar PP, Hundiwale DG. Preparation and properties of polyurethane coatings based  
542 on acrylic polyols and trimer of isophorone diisocyanate. *Prog Org Coat.* 2010; 68:307-12. doi:  
543 10.1016/j.porgcoat.2010.03.008.
- 544 Gouy M, Guindon S, Gascuel O. SeaView version 4: A multiplatform graphical user interface for  
545 sequence alignment and phylogenetic tree building. *Mol Biol Evol.* 2010; 27:221-4. doi:  
546 10.1093/molbev/msp259.
- 547 Hashimoto M, Mizutani A, Tago K, Ohnishi-Kameyama M, Shimojo T, Hayatsu M. Cloning and  
548 nucleotide sequence of carbaryl hydrolase gene (*cahA*) from *Arthrobacter* sp. RC100. *J Biosci*  
549 *Bioeng.* 2006; 101:410-14. doi: 10.1263/jbb.101.410.
- 550 Howard GT. Biodegradation of polyurethane: a review. *Int Biodeterior Biodeg.* 2002; 49:245-52. doi:  
551 org/10.1016/S0964-8305(02)00051-3.

- 552 Hu X, Liu X, Tani A, Kimbara K, Kawai F. Proposed oxidative metabolic pathway for polypropylene  
553 glycol in *Sphingobium* sp. Strain PW-1. Biosci Biotechnol Biochem. 2008; 72:1115-18. doi:  
554 10.1271/bbb.70749
- 555 Kanehisa M, Sato Y, Morishima K. BlastKOALA and GhostKOALA: KEGG Tools for functional  
556 characterization of genome and metagenome sequences. J Mol Biol. 2016; 428:726-31. doi:  
557 10.1016/j.jmb.2015.11.006.
- 558 Kawai F. The biochemistry and molecular biology of xenobiotic polymer degradation by  
559 microorganisms. Biosci Biotechnol Biochem. 2010; 74:1743-59. doi: 10.1271/bbb.100394
- 560 Kawai, F. Microbial degradation of polyethers. Appl Microbiol Biotechnol. 2002; 58:30-8. doi:  
561 10.1007/s00253-001-0850-2.
- 562 Kotani T, Yamamoto T, Yurimoto H, Sakai Y, Kato, N. Propane monooxygenase and NAD<sup>+</sup>-  
563 dependent secondary alcohol dehydrogenase in propane metabolism by *Gordonia* sp. strain TY-5. J  
564 Bacteriol. 2003; 185:7120-8. doi: 10.1128/jb.185.24.7120-7128.
- 565 Ladino-Orzuela G, Gomes E, da Silva R, Salt C, Parsons JR. Metabolic pathways for degradation of  
566 aromatic hydrocarbons by bacteria. Rev Environ Contamination Toxicol. 2016; 237. doi:  
567 10.1007/978-3-319-23573-8\_5.
- 568 Lefort V, Longueville JE, Gascuel O. SMS: Smart Model Selection in PhyML. Mol Biol Evol. 2017;  
569 34:2422-4. doi: 10.1093/molbev/msx149.
- 570 Li H, Durbin R. Fast and accurate long-read alignment with Burrows-Wheeler transform.  
571 Bioinformatics. 2010; 26:589-95. doi: 10.1093/bioinformatics/btp698.
- 572 Lim JY, Hwang I, Ganzorig M, Pokhriyal S, Singh R., Lee K. Complete genome sequence of  
573 *Paracoccus yeei* TT13, isolated from human skin. Genome Announc. 2018; 6:e01514-17. doi:  
574 10.1128/genomeA.01514-17.
- 575 Liu T, Ahn H, Sun W, McGuinness LR, Kerkhof LJ, Häggblom, MM. Identification of a  
576 *Ruminococcaceae* species as the methyl *tert*-butyl ether (MTBE) degrading bacterium in a  
577 methanogenic consortium. Environ Sci Technol. 2016; 50:1455-64. doi: 10.1021/acs.est.5b04731.
- 578 Liu X, Fang F, Xia X, Du G, Chen J. Stability enhancement of urethanase from *Lysinibacillus*  
579 *fusiformis* by site-directed mutagenesis. Sheng Wu Gong Cheng Xue Bao. 2016; 32:1233-42. doi:  
580 10.13345/j.cjb.150527.
- 581 Loh CH, Wu B, Ge L, Pan Cha, Wang R. High-strength N -methyl-2-pyrrolidone-containing process  
582 wastewater treatment using sequencing batch reactor and membrane bioreactor: A feasibility study.  
583 Chemosphere. 2018; 194:534-42. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.013.
- 584 Magnin A, Pollet E, Perrin R, Ullmann Ch, Persillon C, Phalip V, et al. Enzymatic recycling of  
585 thermoplastic polyurethanes: Synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of  
586 building blocks. Waste Manage. 2019; 85:141-50. doi: org/10.1016/j.wasman.2018.12.024
- 587 Malla MA, Dubey A, Yadav S, Kumar A, Hashem A, Abd Allah EF. Understanding and designing  
588 the strategies for the microbe-mediated remediation of environmental contaminants using omics  
589 approaches. Front Microbiol. 2018; 9:1132. doi: 10.3389/fmicb.2018.01132.
- 590 Maurya SD, Kurmvanshi SK, Mohanty S, Nayak SK. A review on acrylate-terminated urethane  
591 oligomers and polymers: synthesis and applications. Polym Plast Technol Eng. 2018; 57:625-56. doi:  
592 org/10.1080/03602559.2017.1332764.

- 593 Miller RR, Langvardt PW, Calhoun LL, Yahrmak MA. Metabolism and disposition of propylene  
594 glycol monomethyl ether (PGME) beta isomer in male rats. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1986; 83:170–  
595 7. doi: 10.1016/0041-008x(86)90334-0.
- 596 Nakajima-Kambe T, Onuma F, Kimpara N, Nakahara T. Isolation and characterization of a bacterium  
597 which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. *FEMS Microbiol Lett.*  
598 1995; 129:39-42. doi: 10.1016/0378-1097(95)00131-N.
- 599 Nomura N, Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nakahara T. Cloning and sequence analysis of a  
600 polyurethane esterase of *Comamonas acidovorans* TB-35. *J Ferment Bioeng.* 1998; 86:339-45. doi:  
601 org/10.1016/S0922-338X(99)89001-1.
- 602 Nurk S, Meleshko D, Korobeynikov A, Pevzner PA. metaSPAdes: a new versatile metagenomic  
603 assembler. *Genome Res.* 2017; 27:824-34. doi: 10.1101/gr.213959.116.
- 604 Ocegüera-Cervantes A, Carrillo-García A, López N, Bolaños-Núñez S, Cruz-Gómez MJ, Wachter C,  
605 et al. Characterization of the polyurethanolytic activity of two *Alicyclophilus* sp. strains able to  
606 degrade polyurethane and N-methylpyrrolidone. *Appl Environ Microbiol.* 2007; 73:6214–23. doi:  
607 10.1128/AEM.01230-07.
- 608 Ohta T, Kawabata T, Nishikawa K, Tani A, Kimbara K, Kawai F. Analysis of amino acid residues  
609 involved in catalysis of polyethylene glycol dehydrogenase from *Sphingopyxis terrae*, using three-  
610 dimensional molecular modeling-based kinetic characterization of mutants. *Appl Environ Microbiol.*  
611 2006; 72:4388-96. doi: 10.1128/AEM.02174-05.
- 612 Ohtsubo Y, Nagata Y, Numata M, Tsuchikane K, Hosoyama A, Yamazoe A, et al. Complete genome  
613 sequence of a polypropylene glycol-degrading strain, *Microbacterium* sp. No. 7. *Genome Announc.*  
614 2015; 3:e01400-15, doi: 10.1128/genomeA.01400-15.
- 615 Ojo OA. Molecular strategies of microbial adaptation to xenobiotics in natural environment.  
616 *Biotechnol Mol Biol Rev.* 2007; 2:1-3.
- 617 Organization for Economic Co-operation and Development. SIDS Initial Assessment Report For  
618 SIAM 17. Propylene glycol ethers. UNEP Publications. 2003.
- 619 Osman M, Satti SM, Luqman A, Hasan F, Shah Z, Shah A. Degradation of polyester polyurethane by  
620 *Aspergillus* sp. strain S45 isolated from soil. *J Polym Environ.* 2018; 26:301-10. doi:  
621 10.1007/s10924-017-0954-0.
- 622 Pardini OR, Amalvy JI. FTIR, 1H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based  
623 polyurethane/acrylic hybrids. *J Appl Polym Sci.* 2008; 107:1207-14. doi: 10.1002/app.27188.
- 624 Parks DH, Imelfort M, Skennerton CT, Hugenholtz P, Tyson GW. CheckM: Assessing the quality of  
625 microbial genomes recovered from isolates, single cells, and metagenomes. *Genome Res.* 2015;  
626 25:1043-55. doi: 10.1101/gr.186072.114.
- 627 Plastics Europe. Plastics – the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and  
628 waste data. Association of Plastics Manufacturers. <http://www.plasticseurope.org> 2018.
- 629 Press MO, Wiser AH, Kronenberg ZN, Langford KW, Shakya M, Lo C-C, et al. Hi-C deconvolution  
630 of a human gut microbiome yields high-quality draft genomes and reveals plasmid-genome  
631 interactions. *BioRxiv* 2017; 198713. doi: org/10.1101/198713.
- 632 Rojo F. Degradation of alkanes by bacteria. *Environment Microbiol.* 2009; 11:2477-90. doi:  
633 10.1111/j.1462-2920.2009.01948.x.



- 634 Schühle K, Heider J. Acetone and butanone metabolism of the denitrifying bacterium *Aromatoleum*  
635 *aromaticum* demonstrates novel biochemical properties of an ATP-dependent aliphatic ketone  
636 carboxylase. J Bact. 2012; 194:131-41. doi: 10.1128/JB.05895-11.
- 637 Segata N, Waldron L, Ballarini A, Narasimhan V, Jousson O, Huttenhower, C. Metagenomic  
638 microbial community profiling using unique clade-specific marker genes. Nature Methods. 2012;  
639 9:811-4. doi: 10.1038/nmeth.2066.
- 640 Seo JS, Keum Y-S, Li QX. Bacterial degradation of aromatic compounds. Int J Environ Res Public  
641 Health. 2009; 6:278-309. doi: 10.3390/ijerph6010278.
- 642 Shah Z, Gulzar M, Hasan F, Shah AA. Degradation of polyester polyurethane by an indigenously  
643 developed consortium of *Pseudomonas* and *Bacillus* species isolated from soil. Polym Degrad Stabil.  
644 2016; 134:349-56. doi: org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.003.
- 645 Shaiber A, Eren AM. Composite metagenome-assembled genomes reduce the quality of public  
646 genome repositories. mBio. 2019; 10:e00725-19. doi: 10.1128/mBio.00725-19.
- 647 Solís-González CJ, Domínguez-Malfavón L, Vargas-Suárez M, Gaytán I, Cevallos MA, Lozano L, et  
648 al. Novel metabolic pathway for N-methylpyrrolidone degradation in *Alicyclophilus* sp. BQ1. Appl  
649 Environ Microbiol. 2018; 84:pii: e02136-17. doi: 10.1128/AEM.02136-17.
- 650 Somyoonsap P, Tani A, Charoenpanich J, Minami T, Kimbara K, Kawai F. Involvement of PEG-  
651 carboxylate dehydrogenase and glutathione S-transferase in PEG metabolism by *Sphingopyxis*  
652 *macrogoltabida* strain 103. Appl Microbiol Biotechnol. 2008; 81:473-84. doi: 10.1007/s00253-008-  
653 1635-7.
- 654 Stelmack PL, Gray MR, Pickard MA. Bacterial adhesion to soil contaminants in the presence of  
655 surfactants. Appl Environ Microbiol. 1999; 65:163-8.
- 656 Stern RV, Howard GT. The polyester polyurethanase gene (*pueA*) from *Pseudomonas chlororaphis*  
657 encodes a lipase. FEMS Microbiol Lett. 2000; 185:163-8. doi: 10.1111/j.1574-6968.2000.tb09056.x.
- 658 Sultan M, Islam A, Gull N, Bhatti H, Safa Y. Structural variation in soft segment of waterborne  
659 polyurethane acrylate nanoemulsions. J Appl Polym Sci. 2014; 132:41706. doi:  
660 org/10.1002/app.41706.
- 661 Tachibana S, Kawai F, Yasuda M. Heterogeneity of dehydrogenases of *Stenotrophomonas*  
662 *maltophilia* showing dye-linked activity with polypropylene glycols. Biosci Biotechnol Biochem.  
663 2002; 66:737-42. doi: 10.1271/bbb.66.737.
- 664 Tang YW, Labow RS, Santerre JP. Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble  
665 biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes. Biomaterials. 2003; 24:2805-19. doi:  
666 10.1016/s0142-9612(03)00081-4.
- 667 Tani A, Charoenpanich J, Mori T, Takeichi M, Kimbara K, Kawai F. Structure and conservation of a  
668 polyethylene glycol-degradative operon in sphingomonads. Microbiology. 2007; 153:338-46. doi:  
669 10.1099/mic.0.2006/000992-0.
- 670 Ufarté L, Laville E, Duquesne S, Morgavi D, Robe P, Klopp C, et al. Discovery of carbamate  
671 degrading enzymes by functional metagenomics. PLoS One. 2017; 12:1-21. doi:  
672 10.1371/journal.pone.0189201.
- 673 Vargas-Suárez M, Fernández-Cruz V, Loza-Tavera H. Biodegradation of polyacrylic and polyester  
674 polyurethane coatings by enriched microbial communities. Appl Microbiol Biotechnol. 2019;  
675 103:3225-36. doi: org/10.1007/s00253-019-09660-y.

- 676 Varsha YM, Naga Deepthi CH, Chenna S. An emphasis on xenobiotic degradation in environmental  
677 clean-up. *J Bioremed Biodegradad*. 2011; S11:001. doi: 10.4172/2155-6199.S11-001.
- 678 Wentzel A, Ellingsen TE, Kotlar HK, Zotchev SB, Throne-Holst M. Bacterial metabolism of long-  
679 chain n-alkanes. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2007; 76:1209-21. doi: 10.1007/s00253-007-1119-1.
- 680 Wick L, Ruiz de Munain A, Springael D, Harms H. Responses of *Mycobacterium* sp. LB501T to the  
681 low bioavailability of solid anthracene. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2002; 8:378-85. doi:  
682 10.1007/s00253-001-0898-z.
- 683 Wu Y-W, Tang Y-H, Tringe SG, Simmons BA, Singer SW. MaxBin: an automated binning method  
684 to recover individual genomes from metagenomes using an expectation-maximization algorithm.  
685 *Microbiome*. 2014; 2:26. doi: 10.1186/2049-2618-2-26.
- 686 Yamanaka H, Kawai F. 1991. Purification and characterization of a glycolic acid (GA) oxidase active  
687 toward diglycolic acid (DGA) produced by DGA-utilizing *Rhodococcus* sp. No. 432. *J Ferment*  
688 *Bioeng*. 1991; 7:83-8. doi: org/10.1016/0922-338X(91)90228-9.
- 689 Yang Y, Kang Z, Zhou J, Chen J, Du G. High-level expression and characterization of recombinant  
690 acid urease for enzymatic degradation of urea in rice wine. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2015;  
691 99:301-08. doi: 10.1007/s00253-014-5916-z.
- 692 Yoon S-H, Ha S, Lim J, Kwon S, Chun J. A large-scale evaluation of algorithms to calculate average  
693 nucleotide identity. *Antonie Van Leeuwenhoek*. 2017; 110:1281-6. doi: 10.1007/s10482-017-0844-4.
- 694 Yun H, Liang B, Qiu J, Zhang L, Zhao Y, Jiang J, et al. Functional characterization of a novel  
695 amidase involved in biotransformation of triclocarban and its dehalogenated congeners in  
696 *Ochrobactrum* sp. TCC-2. *Environ Sci Technol*. 2016; 51:291-300. doi: 10.1021/acs.est.6b04885.
- 697 Zafar U, Nzerem P, Langarica-Fuentes A, Houlden A, Heyworth A, Saiani A, et al. Biodegradation  
698 of polyester polyurethane during commercial composting and analysis of associated fungal  
699 communities. *Bioresource Technol*. 2014; 158:374-7. doi: 10.1016/j.biortech.2014.02.077.
- 700 Zalasiewicz J, Waters CN, Ivar do Sul JA, Corcoran PL, Barnosky AD, Cearreta A, Edgeworth M,  
701 Gałuszka A, Jeandel C, Leinfelder R, McNeill JR, Steffen W, Summerhayes C, Wagreich M,  
702 Williams M, Wolfe AP, Yonan Y. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic  
703 indicator of the Anthropocene. *Anthropocene*, 2016; 13: 4-17. doi:  
704 org/10.1016/j.ancene.2016.01.002.
- 705 Zhang J, Yin J-G, Hang B-J, Cai S, He J, Zhou S-G, et al. Cloning of a novel arylamidase gene from  
706 *Paracoccus* sp. strain FLN-7 that hydrolyzes amide pesticides. *Appl Environ Microbiol*. 2012;  
707 78:4848-55. doi: 10.1128/AEM.00320-12.
- 708 Zhu W, Lomsadze A, Borodovsky M. Ab initio gene identification in metagenomic sequences.  
709 *Nucleic Acids Res*. 2010; 38:e132. doi: 10.1093/nar/gkq275.

710

## 711 TABLES

712 **Table 1. Molecular weight and polydispersity index of the PE-PU-A copolymer during**  
713 **cultivation with the BP8 community.**

714 **Table 2. General features of the deconvoluted genomes from the BP8 metagenome.**

715 **Table 3. Distribution of genes encoding relevant proteins involved in xenobiotics degradation in**  
716 **the BP8 metagenome.**

717 **Table 4. Esterases and carbamate hydrolyzing enzymes encoded in the BP8 metagenome.**

## 718 **FIGURE LEGENDS**

719 **Figure 1. Characteristics of the BP8 community growing in MM-PolyLack. (A)** Growth and  
720 carbon consumption, **(B)** emulsification index (EI<sub>24</sub>) and cell surface hydrophobicity (CSH) at  
721 different cultivation times. **(C)** SEM micrograph of BP8 cells attached to the PE-PU-A copolymer at  
722 10 days of cultivation. Bars represent standard deviation. n=3.

723 **Figure 2. Xenobiotic additives consumed (A) and PE-PU-A biodegradation products generated**  
724 **(B) by the BP8 community.** Cell-free supernatants were extracted at different cultivation times with  
725 chloroform:methanol and analyzed by GC-MS. **(A)** Additives were quantified using standard curves  
726 for each compound and **(B)** biodegradation products by analyzing their areas in independent  
727 chromatograms. n=3. Compounds with mass spectra similarity values over 700 were considered the  
728 same compounds of the Library hits. The numbers in the compounds correspond to signals in the  
729 chromatograms of Supplementary Figure S1.

730 **Figure 3. Proposed chemical structure for the PE-PU-A copolymer present in PolyLack®. (A)**  
731 This structure was proposed based on the **(B)** <sup>1</sup>H-NMR analysis of dried PolyLack®, the information  
732 included in the manufacturer technical manual (SayerLack. Poly Lack Aqua Brillante UB-0800), the  
733 GC-MS analysis (Figure 2), and the most frequent acrylates used in the synthesis of these types of  
734 copolymers (Maurya et al., 2018; Pardini and Amalvy, 2008). Synthesis of PE-PU-A copolymers  
735 starts by the polycondensation of polyols (polypropylene glycol) (y moiety) and diisocyanates (TDI  
736 and MDI) (x and z moieties) followed by end capping with acrylates' mixture (m moiety). From the  
737 most frequently used acrylates we selected methyl methacrylate, butyl acrylate, hydroxy acrylate and  
738 styrene as representatives in this structure. In the <sup>1</sup>H-NMR spectrum, chemical shifts are provided in  
739 parts per million from SiMe<sub>4</sub> as internal reference. Signal 1 is assigned to carbamate groups (NH-  
740 COO); signals a, b, c, 2, 3, 9-11 are assigned to the aromatic protons; signals 4 and 8 correspond to  
741 the protons of methylene (CH<sub>2</sub>) and methyl (CH<sub>3</sub>) groups in MDI and TDI, respectively; signals 5-7  
742 correspond to PPG; signals l correspond to the hydroxyl proton (CH<sub>2</sub>-O) and methylene groups (CH<sub>2</sub>)  
743 in the chain of hydroxy-acrylate; signals f, j, o and p correspond to the acrylic groups (CH-COO,  
744 CH<sub>2</sub>-COO or CH<sub>3</sub>-COO), signals d (CH), e, g, i, k, q, r (CH<sub>2</sub>), h and s (CH<sub>3</sub>) are assigned to  
745 methylene and methyl groups in the acrylate mixtures.

746 **Figure 4. Physical and chemical analyses of the aromatic PE-PU-A copolymer after incubation**  
747 **with the BP8 community. (A)** FTIR spectra. **(B)** DTG analysis. Thermal degradation stages  
748 correspond to the following functional groups: I. Low molecular weight compounds, II. Urethane, III.  
749 Ester, IV. Ether. **(C)** DSC analysis. Glass transition temperature (T<sub>g</sub>) represents the relative amount  
750 of soft and hard segments; melting temperatures, T<sub>m</sub>-I, T<sub>m</sub>-II and T<sub>m</sub>-III are associated with hard  
751 domains, and crystallization temperature (T<sub>c</sub>) represents heat-directed crystallization of copolymer  
752 chains. NI, non-inoculated.

753 **Figure 5. Taxonomic cladogram of BP8 community microbial diversity profiled with**  
754 **MetaPhlAn.** Circles size is proportional to the taxon relative abundance. The most abundant taxa  
755 were *Paracoccus* genus (83.3%) and *Ochrobactrum* genus (8.7%). Families are color-labeled and  
756 predicted species diversity is indicated by capital letters (Asnicar et al., 2015).

757 **Figure 6. Maximum likelihood phylogeny for taxonomic delimitation of the deconvoluted**  
 758 **genomes from the BP8 metagenome.** The analysis was performed with three phylogenetic markers:  
 759 ribosomal protein L3, ribosomal protein S5 and DNA gyrase A subunit, which generated similar  
 760 results. The analysis for ribosomal protein L3 is presented. Branch support values are indicated in the  
 761 corresponding nodes. Bar indicates the number of expected substitutions per site under the WAG + G  
 762 model. A sequence of *Ruminococcus albus* (Firmicutes) was used as outgroup. Key genome clusters  
 763 are highlighted in bold and different Phyla are indicated at the left. Sequences for L3 ribosomal  
 764 proteins of the deconvoluted genomes are accessible in the NCBI GenBank under accession numbers  
 765 RQP07704.1, RQP15098.1, RQP16503.1, RQP08603.1 and RQP16393.1 for clusters 1 to 5,  
 766 respectively.

767 **Figure 7. Potential degradation pathways for isopropanol (A) and glycol ethers (B) encoded in**  
 768 **the BP8 metagenome. (A)** *Paracoccus* sp. BP8 genome encodes ADH enzymes that can oxidize IP  
 769 to acetone, but no genes encoding enzymes for acetone metabolism were found. Instead, the genes  
 770 encoding the three subunits of acetone carboxylase that reductively transforms acetone to  
 771 acetoacetate were found. Acetoacetate can be transformed to acetoacetyl-CoA by 3-oxoacid-CoA  
 772 transferase activity, present in *Paracoccus* sp. BP8 or by acetoacetate-CoA ligase, present in *O.*  
 773 *intermedium* BP8.5. Acetoacetyl CoA is transformed by acetyl-CoA C-acetyltransferase to acetyl  
 774 CoA, that enters the TCA pathway encoded in the BP8 metagenome (See Table 3). **(B)** Degradation  
 775 of 2-BE could be carried out by subsequent oxidations of the hydroxy terminal group by PEG-DH  
 776 and PEG-ALDH, followed by scission of the ether bond by glycolate oxidase or other ether scission  
 777 enzymes to produce glyoxylate and butyraldehyde (Kawai, 2010; Tachibana et al., 2002). Glyoxylate  
 778 would be funneled to the glyoxylate metabolism (red rectangle) and butyraldehyde to the butanoate  
 779 metabolism (yellow rectangle). DPGB and DPGM can also be degraded by initial oxidation of the  
 780 hydroxy terminal groups and further be ether-cleaved by ether scission enzymes. The products of  
 781 these processes would be butyraldehyde and propylene glycol from DPGB and propylene glycol and  
 782 formaldehyde from DPGM. Propylene glycol can be funneled to the pyruvate metabolism (blue  
 783 rectangle) and formaldehyde can be transformed by the methane metabolism (green rectangle). Genes  
 784 encoding homologs for PEG-DH and PEG-ALDH (*pegdh* and *pegc*) from *Sphingophyxis terrae* and  
 785 *S. macrogoltabida*, the three subunits of glycolate oxidase (*glcD*, *glcE*, *glcF*) and other possible ether  
 786 scission enzymes were identified in *Paracoccus* sp. BP8 (See Table 3). Pathways for glyoxylate,  
 787 butanoate, pyruvate and methane metabolisms as well as the TCA pathway (purple ellipse) were fully  
 788 reconstructed from the BP8 metagenome based on KEGG annotated genes, using KEGG Mapper.

**Table 1. Molecular weight and polydispersity index of the PE-PU-A copolymer during cultivation with the BP8 community.**

Culture time (days)	<i>Mn</i> (g/mol)	PDI
Non-inoculated	101 896 ± 8098	2.0 ± 0.3
5	96 798 ± 712	2.2 ± 0.1
10	89 258 ± 5825	2.5 ± 0.3
15	82 577 ± 1168	3.1 ± 0.6
20	79 859 ± 9225	2.4 ± 0.3
25	65 609 ± 990	2.6 ± 0.2

Number-average molecular weight (*Mn*) and polydispersity index (PDI) were calculated by Gel Permeation Chromatography with monodisperse polystyrene calibration standards and using THF as eluent. n=3.

790

791

**Table 2. General features of the deconvoluted genomes from the BP8 metagenome.**

Cluster ID	Genome Size (bp)	Num Contigs	Contig N50	<sup>a</sup> Completeness (%)	<sup>b</sup> Relative Abundance (%)	Novelty Score (%)	GC (%)	Identification	Genes assigned	Proteins assigned
1	4 275 656	282	51 004	89.4	57.7	1.6	67.8	<i>Paracoccus</i> sp. BP8	4 225	4 073
2	2 157 639	388	7 081	95.6	3.7	98.7	47.3	sp. BP8.2	2 253	185
3	5 478 545	1098	6 493	95.5	12.5	99.2	48.1	<i>Parapedobacter</i> sp. BP8.3	5 310	5 173
4	2 790 120	158	39 967	97.7	3.6	94.0	71.3	bacterium BP8.4	2 850	705
5	2 916 513	1146	2 823	71.0	22.5	2.5	58.4	<i>Ochrobactrum intermedium</i> BP8.5	3 472	3 162

<sup>a</sup>Completeness was calculated based on 40 single copy gene markers (Parks et al., 2015). All the genomes' drafts have at least 18 tRNAs and, except for cluster 5, at least one rDNA gene copy.

<sup>b</sup>Relative abundance was normalized according to the reads distribution along the deconvoluted taxon.

<sup>c</sup>For *Microbacteriaceae* bacterium BP8.4 no further classification was possible even that nine single-copy markers were analyzed.

**Table 3. Distribution of genes encoding relevant proteins involved in xenobiotics degradation in the BP8 metagenome.**

Activity	K Number	EC	Name	<i>Paracoccus</i> sp. BP8	<i>Chryseobacterium</i> sp. BP8.2	<i>Parapedobacter</i> sp. BP8.3	Microbacteriaceae bacterium BP8.4	<i>O. intermedium</i> BP8.5
<b>Benzoate and related compounds metabolism</b>								
Benzoate/toluate 1,2-dioxygenase	K05549	1.14.12.10	<i>benA-xylX</i>	1				
	K05550	1.18.1.-	<i>benB-xylY</i>	1	-	-	-	-
	K05784		<i>benC-xylZ</i>	1				
Dihydroxyclohexadiene carboxylate dehydrogenase	K05783	1.3.1.25	<i>benD-xylL</i>	1	-	-	-	-
p-Hydroxybenzoate 3-monooxygenase	K00481	1.14.13.2	<i>pobA</i>	1	-	-	-	1
Catechol 1,2-dioxygenase	K03381	1.13.11.1	<i>catA</i>	1	-	-	-	-
Catechol 2,3-dioxygenase	K07104	1.13.11.2	<i>catE</i>	1	-	-	1	1
Protocatechuate 3,4-dioxygenase	K00448	1.13.11.3	<i>pcaG-pcaH</i>	1	-	-	-	1
	K00449			1	-	-	-	1
Muconate cycloisomerase	K01856	5.5.1.1	<i>catB</i>	1	-	-	1	-
3-Carboxy-cis,cis-muconate cycloisomerase	K01857	5.5.1.2	<i>pcaB</i>	1	-	-	-	1
Muconolactone isomerase	K01856	5.3.3.4	<i>catC</i>	1	-	-	-	-
4-Carboxymuconolactone decarboxylase	K01607	4.1.1.44	<i>pcaC</i>	2	-	-	-	1
Enol-lactone hydrolase	K01055	3.1.1.24	<i>pcaD</i>	3	-	-	-	1
β-ketoadipate:succinyl-CoA transferase,	K01031	2.8.3.6	<i>pcaI-pcaJ</i>	1	-	-	-	2
	K01032			1	-	-	-	1
β-ketoadipyl-CoA thiolase	K00632	2.3.1.16	<i>pcaF</i>	-	1	1	1	1
2-Oxopent-4-enoate hydratase (benzoate)	K02554	4.2.1.80	<i>mhpD</i>	-	-	-	1	-
4-Hydroxy 2-oxovalerate aldolase	K01666	4.1.3.39	<i>mhpE</i>	-	-	-	2	-
Acetaldehyde dehydrogenase	K04073	1.2.1.10	<i>mhpF</i>	-	-	-	2	-
4-Methoxybenzoate monooxygenase (O-demethylating)	K22553	1.14.99.15	CYP199A2	1	-	-	-	-
Carboxymethylene butanolidase	K01061	3.1.1.45	<i>clcD</i>	-	-	-	1	1

Metagenome from a polyurethane-degrading community

4-Hydroxybenzoate decarboxylase	K03186	4.1.1.61	<i>ubiX</i>	2	-	1	-	1
Amidase	K01426	3.5.1.4	<i>amiE</i>	1	-	-	1	1
Benzoyl phosphate phosphohydrolase	K01512	3.6.1.7	<i>acyP</i>	-	-	1	1	-
2,4-Dichlorophenol 6-monooxygenase	K10676	1.14.13.20	<i>tfdB</i>	1	-	-	-	-
2-Haloacid dehalogenase	K01560	3.8.1.2		2	-	-	-	1
<b>Alkanes metabolism</b>								
Alkane 1-monooxygenase	K00496	1.14.15.3	<i>alkB1_B2</i> <i>alkM</i>	2	-	-	-	-
Ferredoxin NAD reductase component	K00529	1.18.1.3	<i>hcaD</i>	2	-	-	-	1
Unspecific monooxygenase	K00493	1.14.14.1		2	-	-	-	1
Long-chain-alkane monooxygenase	K20938	1.14.14.28	<i>LadA</i>	-	-	-	1	-
Alcohol dehydrogenase propanol preferring	K13953	1.1.1.1	<i>adhP</i>	2	-	1	-	1
Aldehyde dehydrogenase (NAD <sup>+</sup> dependent)	K00128	1.2.1.3	ALDH	6	2	-	-	3
Aldehyde dehydrogenase (NADP dependent)	K14519	1.2.1.4	<i>aldH</i>	-	1	-	-	-
Lipocalin family protein	K03098	-	<i>Blc</i>	-	1	1	-	1
Long chain fatty acid transport protein	K06076	-	<i>fadL</i>	1	-	-	-	-
<b>N-methyl 2-pyrrolidone metabolism</b>								
N-methylhydantoin amidohydrolase	K01473	3.5.2.14	<i>nmpA</i>	5	-	-	-	1
	K01474		<i>nmpB</i>	5	-	-	1	-
Aminoacid oxidase	-	-	<i>nmpC</i>	3	-	-	2	1
Succinate-semialdehyde dehydrogenase	K00135	1.2.1.16	<i>nmpF</i>	7	-	1	2	1
<b>Isopropanol metabolism</b>								
<sup>a</sup> Alcohol dehydrogenase propanol preferring	K13953	1.1.1.-	<i>adh1</i>	1	-	-	-	-
Alcohol dehydrogenase	K18369	1.1.1.-	<i>adh2</i>	2	-	-	-	-
<sup>b</sup> Aldehyde dehydrogenase	K00138	1.2.1.-	<i>adh3</i>	1	-	-	1	-
	K10854		<i>acxB</i>	1	-	-	-	-
Acetone carboxylase	K10855	6.4.1.6	<i>acxA</i>	1	-	-	-	1
	K10856		<i>acxC</i>	1	-	-	-	-
3-Oxoacid-CoA transferase	K01028	2.8.3.5		1	1	1	1	-
	K01029			1	1	1	1	-



Acetoacetate-CoA ligase	K01907	6.2.1.16	<i>acsA</i>	-	-	-	-	1
Acetyl-CoA C-acetyltransferase	K00626	2.3.1.9	<i>atoB</i>	10	1	1	3	5
<b>Glycol ethers and polypropylene glycols metabolism</b>								
<sup>c</sup> Alcohol dehydrogenase,	.	1.1.1.-	<i>pegdh</i>	3	-	-	-	3
<sup>d</sup> Aldehyde dehydrogenase	-	1.2.1.3	<i>pegC</i>	3	-	-	1	-
	K00104		<i>glcD</i>	1	-	-	-	2
Glycolate oxidase	K11472	1.1.3.15	<i>glcE</i>	1	-	-	-	1
	K11473		<i>glcF</i>	1	-	-	1	1
Superoxide dismutase	K04564	1.15.1.1	SOD2	-	1	3	1	1
	K04565		SOD1	1	1	-	-	-
Dye decoloring peroxidase	K15733	1.11.1.19	<i>DyP</i>	1	-	-	1	-
Glutathione S-transferase	K00799	2.5.1.18	<i>gst</i>	11	-	-	-	8
Acyl Co-A synthetase	K01897	6.2.1.3	<i>ACSL</i>	2	3	2	2	1
S-(hydroxymethyl) glutathione dehydrogenase	K00121	1.1.1.284	<i>frmA</i>	3	-	-	-	2
S-formylglutathione hydrolase	K01070	3.1.2.12	<i>fghA</i>	1	-	-	-	1

792

<sup>a</sup> *Adh1* was identified by BLAST analysis using the *adh1* sequence (Acc. num. BAD03962.1) reported for *Gordonia* sp. TY-5 (Kotani et al., 2003) as query (Query cover  $\geq$  99%; E-value  $\leq$  4E-42; Identity 34%). The gene accession number in the BP8 metagenome is RQP06405.1.

793

<sup>b</sup> *Adh3* genes were identified by BLAST analysis using the *adh3* sequence (Acc. num. BAD03965.1) reported for *Gordonia* sp. TY-5 (Kotani et al., 2003) as query (Query cover  $\geq$  97%; E-value  $\leq$  1E-97; Identity  $\geq$  38.8%). The gene accession numbers in the BP8 metagenome are RQP06404.1 and RQP13157.1. These genes were classified as aldehyde dehydrogenases by KEGG, similarly as described in (Kotani et al., 2003).

794

<sup>c</sup> *Pegdh* genes were identified by BLAST analysis using the polyethylene glycol dehydrogenase sequence (*pegdh*) from *Sphingopyxis terrae* (Acc. num. BAB61732) (Ohta et al., 2006) as query (Query cover  $\geq$  97%; E-value  $\leq$  2.0E-122; Identity  $\geq$  38.5%). The gene accession numbers in the BP8 metagenome are RQP05609.1, RQP06903.1, RQP07092.1, RQP19606.1, RQP18819.1, RQP20974.1.

795

<sup>d</sup> *Pegc* genes were identified by BLAST using polyethylene glycol aldehyde dehydrogenase sequence from *Sphingopyxis macrogoltabida* (Acc. num. BAF98449.1) (Tani et al., 2007) as query (Query cover  $\geq$  98%; E-value  $\leq$  1.0E-80; Identity  $\geq$  38%; Similarity  $\geq$  56%). The gene accession numbers in the BP8 metagenome are RQP06197.1, RQP04172.1, RQP06015.1, RQP13157.1. Only RQP06197.1 was identified as K00128 by KEGG.

796

797

798

799

800

801

**Table 4. Esterases and carbamate hydrolyzing enzymes encoded in the BP8 metagenome.**

Enzyme Query Organism (Accession number)	E.C. num.	Amino acids in the query	Hit in the BP8 metagenome	E value/ <sup>a</sup> Identity/ Similarity	Amino acids in the hit	Reference
Polyurethane esterase <i>Delftia acidovorans</i> (BAA76305)	3.1.1.6	548	<i>Parapedobacter</i> sp. BP8.3 (RQP17780.1)	1.0E-07/ 32%/ 48%	640	(Nomura et al., 1998)
Polyurethanase esterase A <i>Pseudomonas chlororaphis</i> (AAD22743)	3.1.1.-	617	<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP07762.1)	4.0E-16/ 34%/ 50%	783	(Stern and Howard, 2000)
			<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP06646.1)	2.0E-14/ 33%/ 46%	980	
			<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP04598.1)	7.0E-12/ 30%/ 43%	854	
			<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP06839.1)	5.0E-12/ 32%/ 43%	612	
Esterase CE_Ubrb uncultured bacterium (SIP63154)	3.1.1.-	295	<i>Microbacteriaceae</i> bacterium BP8.4 (RQP12977.1)	8.0E-05/ 35%/ 48%	309	(Ufarté et al., 2017)
Arylamidase A <i>Paracoccus huijuniae</i> (AEX92978)	3.4.11.2	465	<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP04489.1)	6.0E-25/ 41%/ 52%	471	(Zhang et al., 2012)
Amidase <i>Ochrobactrum</i> sp. TCC-2 (ANB41810)	3.5.1.4	474	<i>Microbacteriaceae</i> bacterium BP8.4 (RQP11486.1)	2.0E-47/ 35%/49%	475	(Yun et al., 2016)
			<i>O. intermedium</i> BP8.5 (RQP19215.1)	6.0E-24/ 39%/50%	326	
Urethanase <i>Lysinibacillus fusiformis</i> (KU353448)	3.5.1.4	472	<i>Microbacteriaceae</i> bacterium BP8.4 (RQP12064.1)	1.0E-60/ 32%/ 48%	499	(Liu et al., 2016)
Carbaryl hydrolase <i>cahA</i> <i>Arthrobacter</i> sp. RC100 (BAC15598)	3.6.3.5	506	<i>Paracoccus</i> sp. BP8 (RQP06118.1)	1.0E-15/ 35%/ 48%	326	(Hashimoto et al., 2006)

<sup>a</sup>Only genes with identity  $\geq$  30% are presented.

Figure 1.TIFF

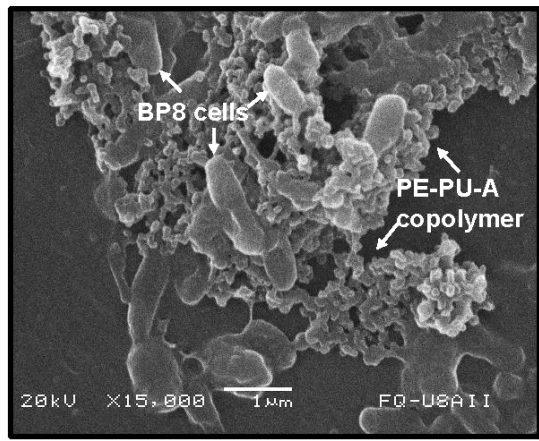
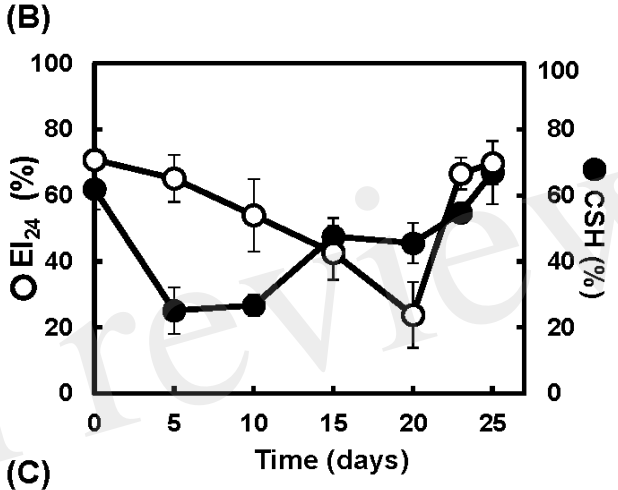
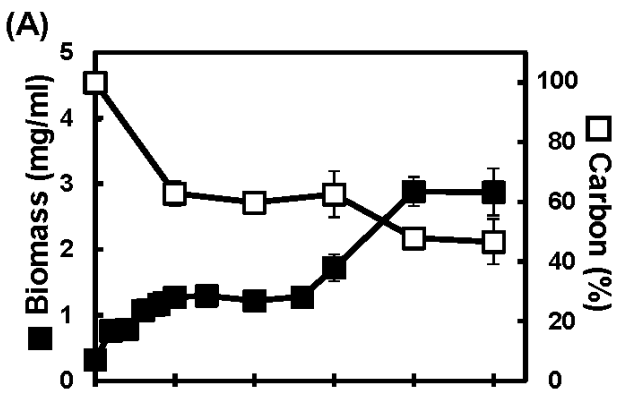
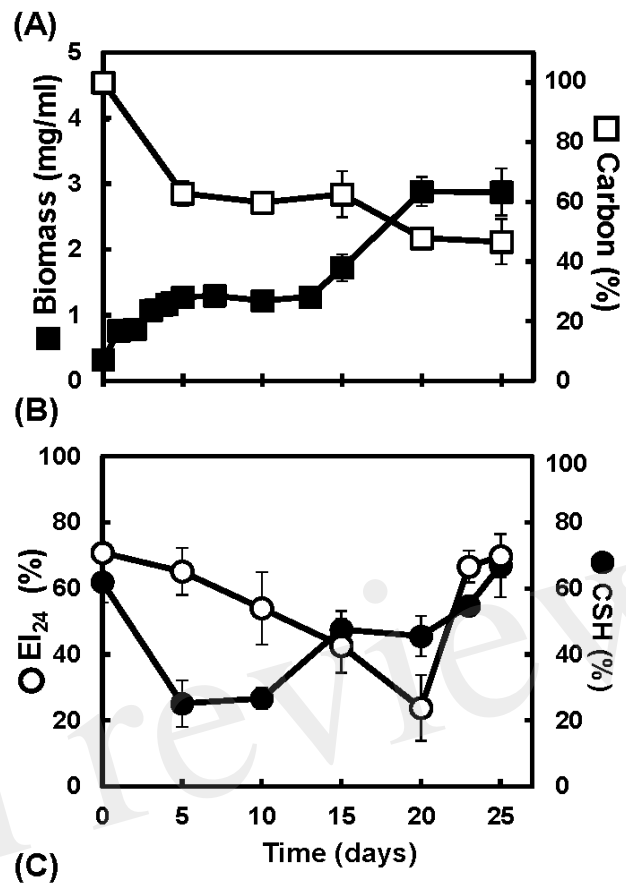


Figure 2.TIFF

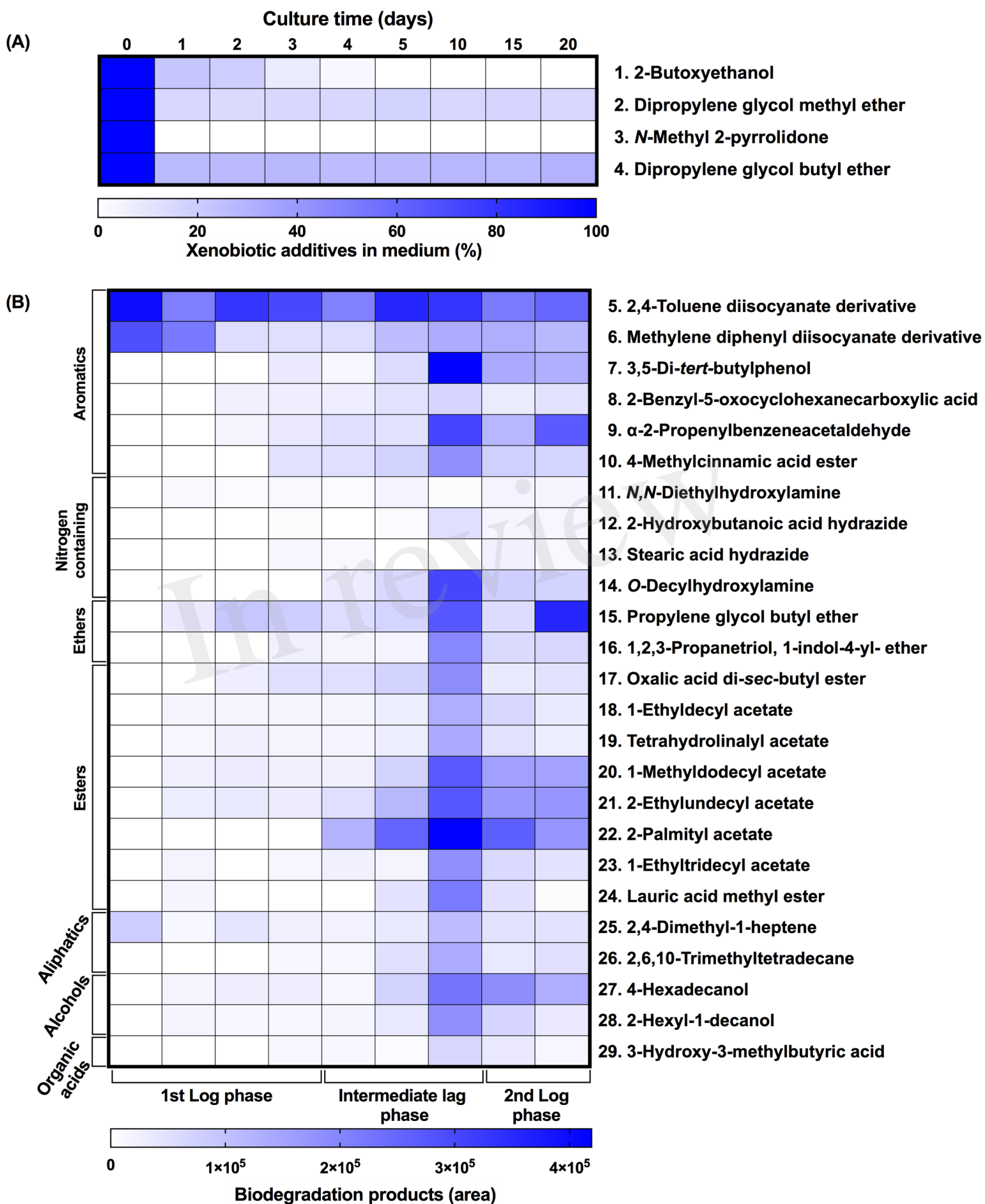


Figure 3.TIFF

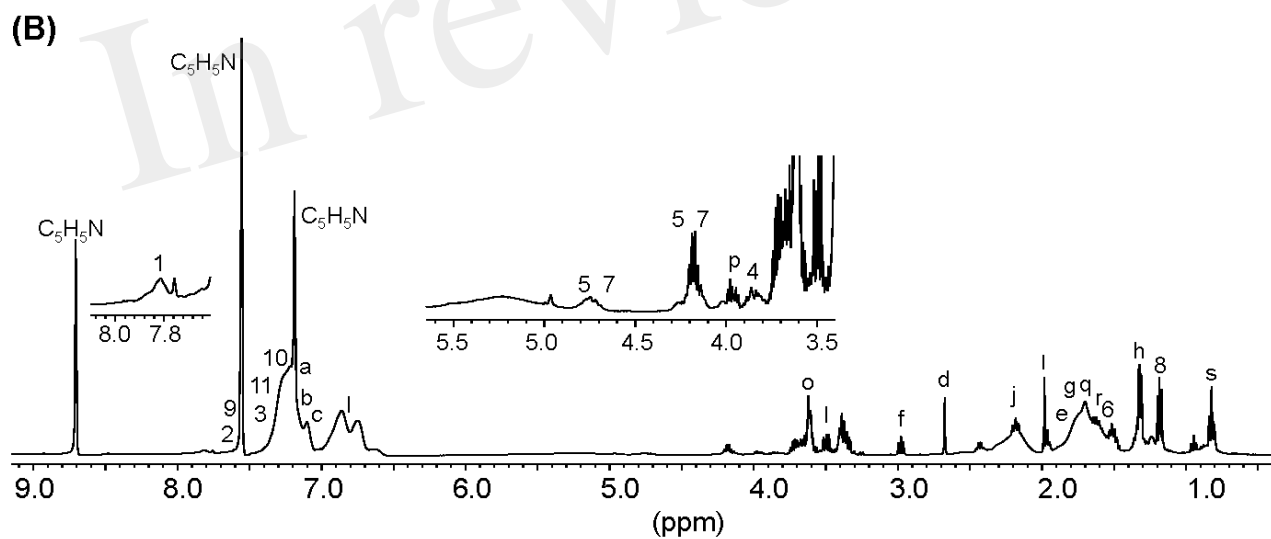
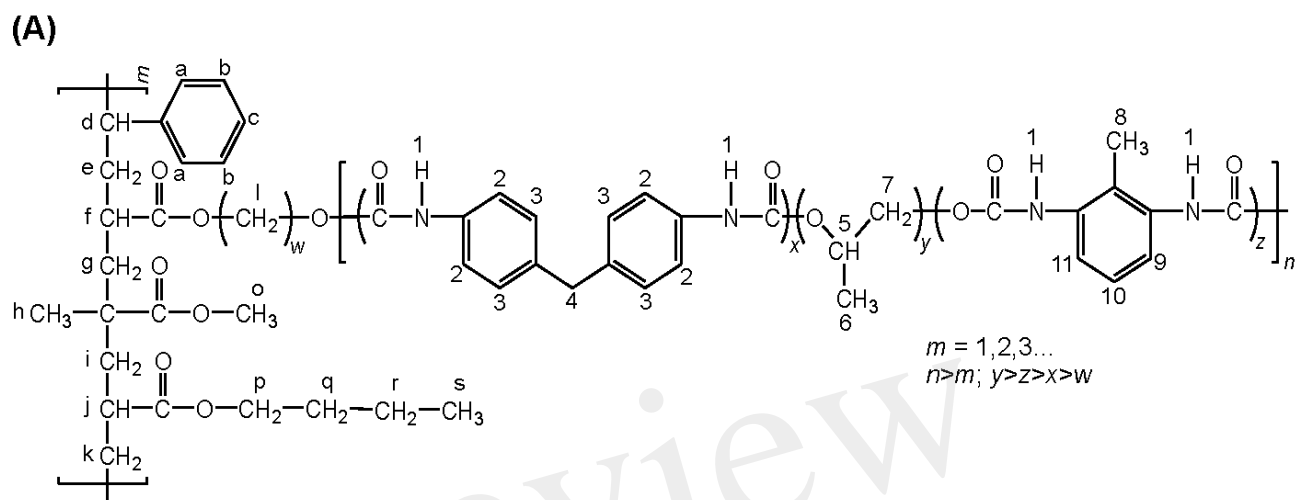


Figure 4.TIFF

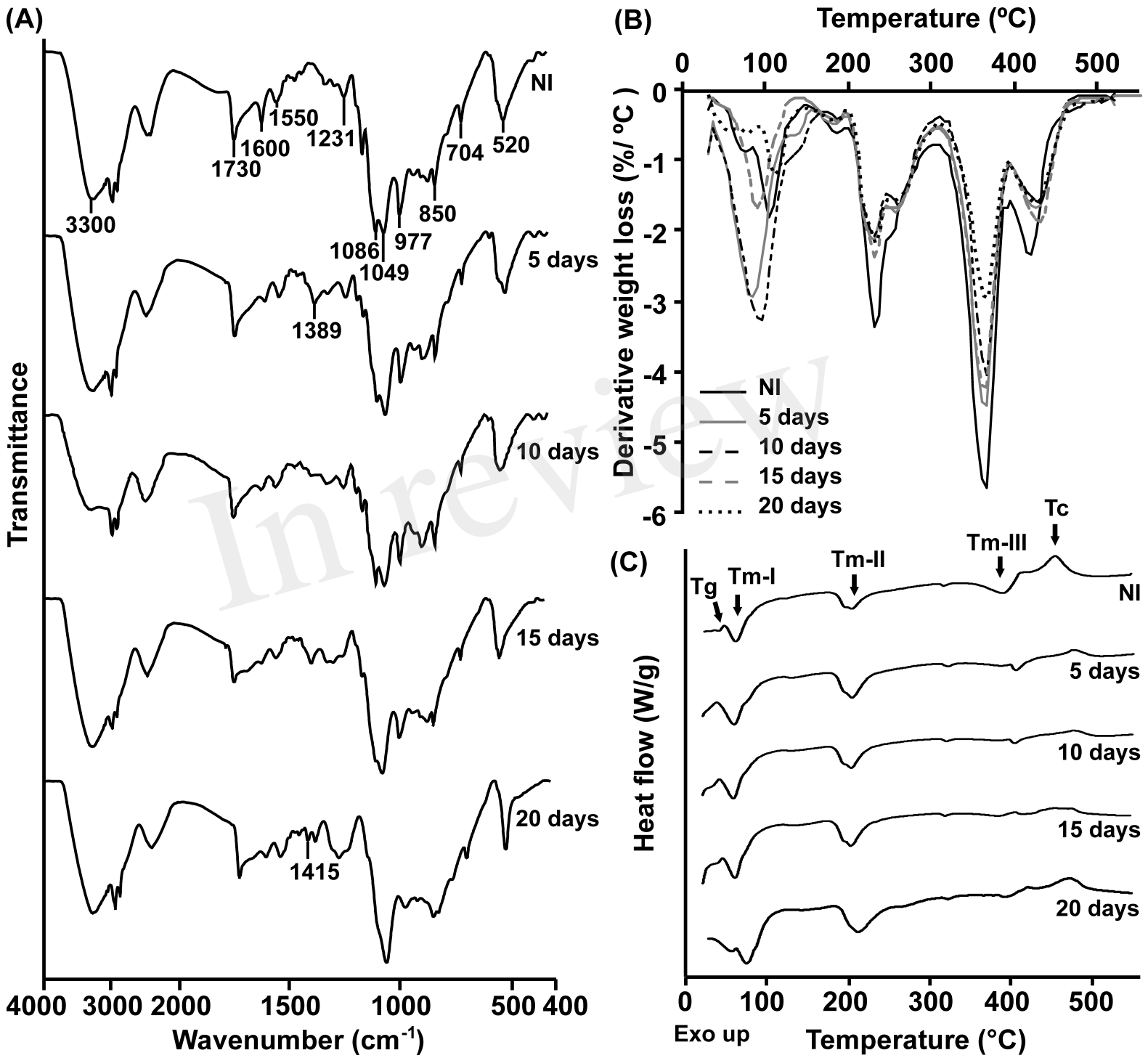


Figure 5.TIF

- A:s Yualikevirus unclassified
- B:s Sphingobacterium unclassified
- C:s Leifsonia unclassified
- D:s Leucobacter unclassified
- E:s Propionibacterium acnes
- F:s Paracoccus unclassified
- G:s Paracoccus denitrificans
- H:s Brevundimonas diminuta
- I:s Ochrobactrum intermedium
- J:s Ochrobactrum unclassified
- K:s Afipia unclassified
- L:s Afipia broomeae
- M:s Rhizobium lupini
- N:s Agrobacterium unclassified
- O:s Alicyciphilus unclassified
- P:s Thiomonas unclassified
- Q:s Achromobacter unclassified
- R:s Achromobacter piechaudii
- S:s Pusillimonas unclassified
- T:s Bordetella unclassified
- U:s Ralstonia unclassified

- F ALCALIGENACEAE
- F BRADYRHIZOBIACEAE
- F BRUCELLACEAE
- F BURKHOLDERIACEAE
- F BURKHOLDERIALES NONAME
- F CAULOBACTERACEAE
- F COMAMONADACEAE
- F MICROBACTERIACEAE
- F PROPIONIBACTERIACEAE
- F RHIZOBIACEAE
- F RHODOBACTERACEAE
- F SIPHOVIRIDAE
- F SPHINGOBACTERIACEAE

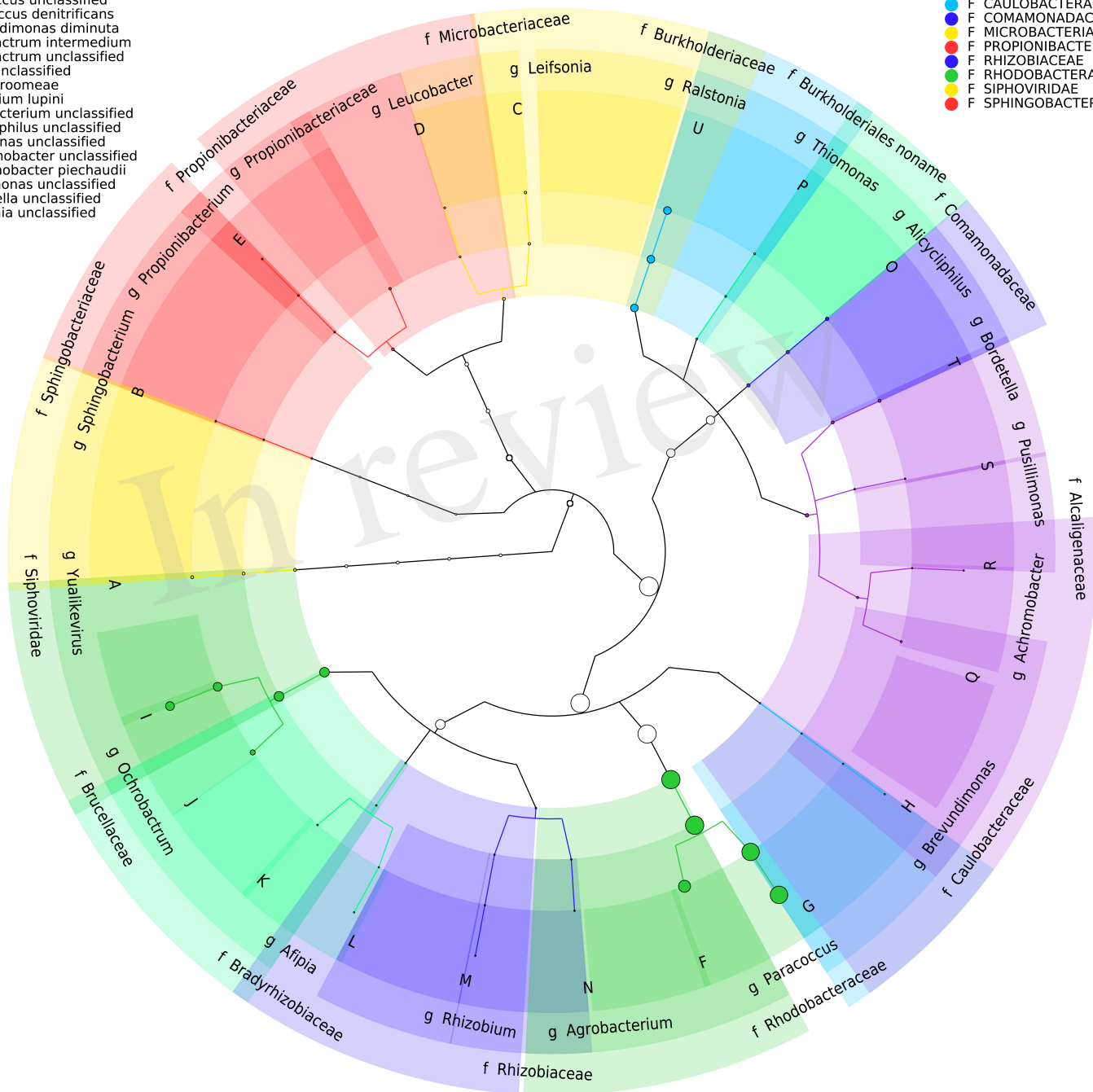


Figure 6.TIFF

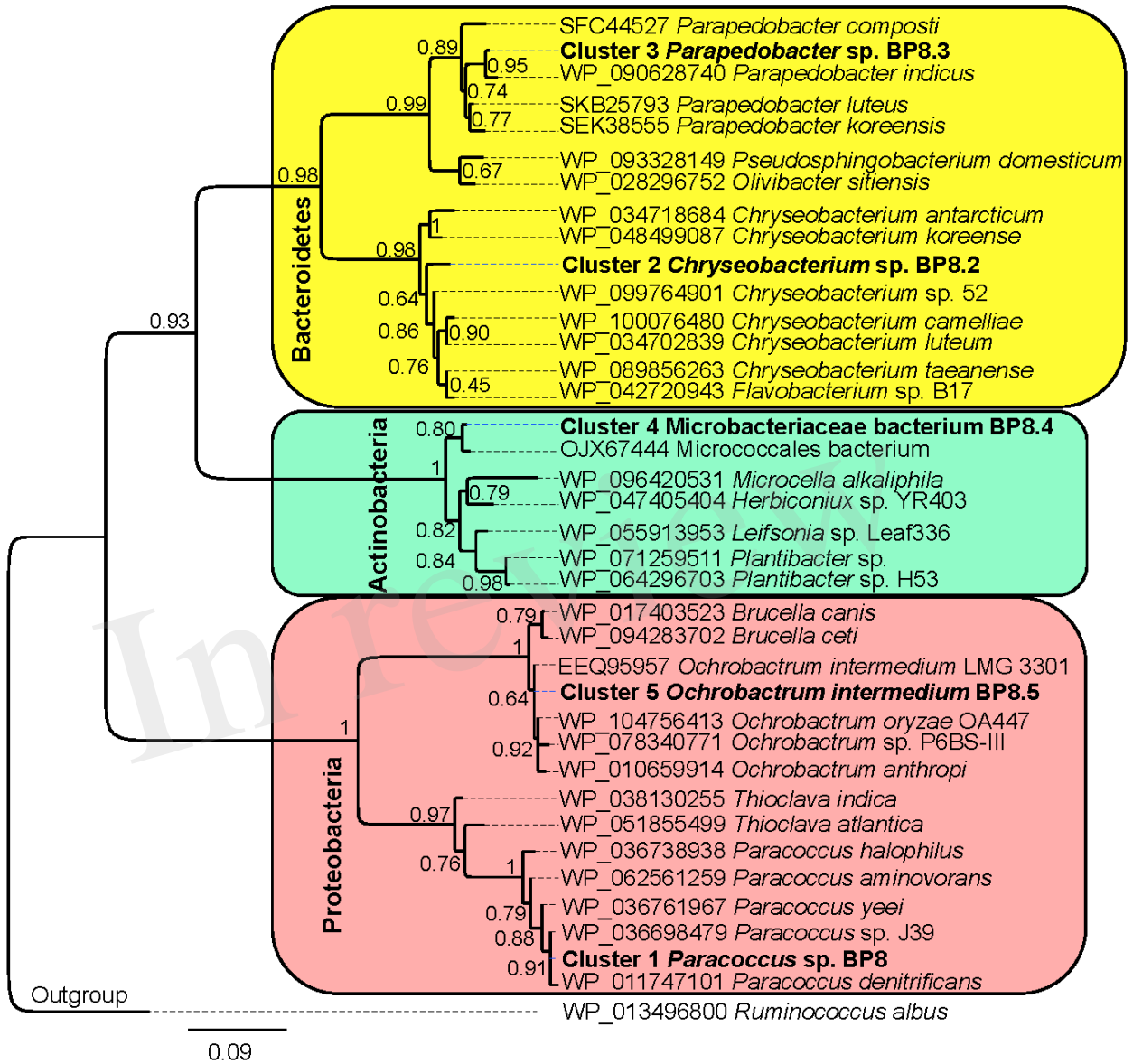




Figure 7.TIFF

