



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE POLIÉSTERES BIODEGRADABLES DE ALTO RENDIMIENTO VÍA
METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

LIC. LESTER ALEJANDRO ARIAS FELIPE

DIRECTORA DE TESIS

DRA. SELINA GUTIÉRREZ FLORES
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE POLIÉSTERES BIODEGRADABLES DE ALTO RENDIMIENTO VÍA
METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP)**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

LIC. LESTER ALEJANDRO ARIAS FELIPE



Posgrado
Ciencias
Químicas

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2023.

Jurado Asignado:

Presidente:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal:	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz	ENES-Morelia, UNAM
Secretario:	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Laboratorio 110: Química Sustentable, Unidad de Posgrado de la Facultad de Química,
UNAM

Directora de Tesis



Dra. Selenia Gutiérrez Flores

Mis agradecimientos para:

- La UNAM y la Facultad de Química por sus enseñanzas de la ciencia y de la investigación científica durante estos dos años de estudio en el Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.
- La Dra. Selena Gutiérrez Flores, directora de esta tesis: por brindarme la oportunidad de unirme a su grupo de investigación, y a su vez, por asesórame durante todo el periodo de investigación con su capacidad y conocimiento científico.
- El CONACYT y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, a través de la beca de Maestría con el CVU: 1106261.
- Los sinodales Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. Ronan Marie Le Lagadec, Dra. Arlette Arizbe Santiago de la Cruz y Dr. Emilio Bucio Carrillo por sus necesarias contribuciones durante la etapa final de la elaboración de esta tesis.
- Los Dr. Jorge A. Cruz Morales y Dra. Amelia Farrés por su apoyo y sus invaluable aportes durante el desarrollo experimental de esta tesis.
- La USAII-UNAM y los técnicos: Q. Miguel Canseco Martínez, M. en C. Eliezer Hernández Mecinas, M. en C. Salvador López Morales, y Dr. Joel Vargas Ortega; por su apoyo técnicos durante las caracterizaciones realizadas.
- Todos mis profesores de Maestría por sus necesarias enseñanzas: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez, Dr. David Díaz, Dr. Emilio Bucio Carrillo, Dr. Francisco Javier Pérez Flores, Dr. Mikhail Zolotukhin, Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, Dr. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez y Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez.

DEDICATORIA

A mi madre y esposa con mucho amor y cariño le dedico todo mi esfuerzo y trabajo puesto para el desarrollo de esta tesis.

ÍNDICE GENERAL

I. JUSTIFICACIÓN	1
II. HIPÓTESIS.....	3
III. OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	5
1.1. Generalidades de la metátesis	5
1.1.1. Reacciones de metátesis.....	8
1.2. Catalizadores de la metátesis de olefinas	9
1.2.1. Catalizadores de rutenio: Ru-alquil-vinilideno, Ru-alquilideno y Ru-vinilideno ...	12
1.3. Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo.....	17
1.4. Polímeros biodegradables	21
1.5. Biodegradabilidad: Rol de las enzimas de biodegradación	24
1.5.1. Enzimas cutinasas.....	26
CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL	29
2.1. Disolventes y Reactivos.....	29
2.2. Equipos.....	30
2.3. Procedimientos experimentales.....	31
2.3.1. Síntesis de monómeros	31
2.3.2. Síntesis de homopolímeros	32
2.3.3. Síntesis de copoliésteres biodegradables	33
2.3.4. Preparación de membranas	33
2.3.5. Modificación de copoliésteres biodegradables	34
2.3.6. Hinchamiento de copoliésteres biodegradables	34
2.3.7. Biodegradación de los copoliésteres modificados	35

CAPÍTULO 3: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	37
3.1. Síntesis de monómero NDA	37
3.2. Síntesis de polímeros	41
3.2.1. Síntesis de homopolímeros	43
3.2.2. Síntesis de copoliésteres biodegradables	53
3.3. Biodegradación de los copoliésteres modificados	71
CONCLUSIONES.....	76
SUGERENCIAS.....	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción general de la metátesis de olefinas.	5
Esquema 2. Mecanismo de Chauvin para la metátesis de olefinas. En el ciclo catalítico, camino hacia los productos, se forman anillos con cuatro átomos: tres carbonos y un metal.	7
Esquema 3. Reacción general de la metátesis cruzada.....	8
Esquema 4. Reacción general de la metátesis por cierre de anillo.....	8
Esquema 5. Reacción general de la metátesis por apertura de anillo.....	9
Esquema 6. Reacción general de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo.	9
Esquema 7. Reacción general de la polimerización vía metátesis de dienos acíclicos..	9
Esquema 8. Síntesis de catalizadores de alquilidenos y aquil-vinilidenos de rutenio...	12
Esquema 9. Ciclo catalítico general de los catalizadores de Ru-alquilideno.....	14
Esquema 10. Síntesis de catalizadores vinilidenos de rutenio utilizando los complejos simples de rutenio y derivados de fenil acetileno, a: complejos vinilideno de rutenio de primera generación sintetizados por nuestro grupo, y b: complejos alquilidenos de rutenio de segunda generación sintetizados por el grupo de Japón.	17
Esquema 11. Mecanismo de la triada catalítica <i>Ser-His-Asp</i> involucrada en la degradación de ésteres.....	277
Esquema 12. Reacción Diels-Alder entre AM (dienófilo) y CPD (dieno) para la obtención de NDA (representación de la mezcla de sus dos estereoisómeros).....	38
Esquema 13. Polimerización los monómeros NDA (A) y HDL (B) usando catalizador de Grubbs de segunda generación (G2).....	43

Esquema 14. Copolimerización vía ROMP de los monómeros NDA y HDL para la obtención de una nueva familia de copoliésteres biodegradables poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5)..... 54

Esquema 15. Reacción de modificación de la serie de copoliésteres biodegradables: poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5)..... 60

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactividad de los catalizadores de metátesis con diferentes centros metálicos, hacia diversos grupos funcionales.	11
Tabla 2. Disolventes recomendados y no recomendados para la reacción de metátesis de olefinas.....	19
Tabla 3. Algunas aplicaciones de la metátesis de olefinas.....	20
Tabla 4. Algunos ejemplos de polímeros biodegradables y no degradables.	21
Tabla 5. Poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables disponibles comercialmente.	24
Tabla 6. Algunas enzimas utilizadas para la degradación de diversos polímeros.	26
Tabla 7. Datos iniciales de masa (g) para el estudio de biodegradación de las membranas poliméricas de la serie copoliésteres biodegradables. Duración del ensayo 30 días.	36
Tabla 8. Solubilidad de los polímeros poli-NDA y poli-HDL en diversos disolventes orgánicos a 25 °C.....	45
Tabla 9. Propiedades mecánicas de los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL, determinadas por el ensayo de tensión, acorde con la Norma ASTM D1708.	51
Tabla 10. Síntesis vía ROMP de una nueva familia de poliésteres biodegradables.	55
Tabla 11. Solubilidad de la familia de copoliésteres biodegradables, a 25 °C.....	56
Tabla 12. Composición de la familia de copoliésteres biodegradables (% de segmentos de NDA/HDL).	57
Tabla 13. Temperatura de pérdida en peso, temperatura de descomposición (T_{d10}) y porcentaje de residuos para la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m y poli(1:5) _m	63

Tabla 14. Propiedades mecánicas de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m; determinados por el ensayo de tensión según la Norma ASTM D1708. 66

Tabla 15. Resultados de porcentaje de hinchamiento, densidad de entrecruzamiento y Mc de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m..... 70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Investigaciones realizadas en el periodo de 1998 – 2022. La búsqueda se realizó en “SciFinder”, y se filtró por “ <i>olefin metathesis</i> ”.....	6
Figura 2. Primeros catalizadores a) catalizador de Schrock y b) catalizador de Grubbs de primera generación.	7
Figura 3. Catalizadores alquilidenos de metales de transición de primera generación.	11
Figura 4. Catalizadores alquilidenos de rutenio sintetizados a partir del complejo básico de carbeno de rutenio (G1) desarrollado por Grubbs y colaboradores.	15
Figura 5. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) de la mezcla de estereoisómeros <i>exo-endo</i> del NDA.	39
Figura 6. Espectro ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) de la mezcla de estereoisómeros <i>exo-endo</i> del NDA.	39
Figura 7. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del monómero <i>exo/endo</i> NDA.	41
Figura 8. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6) del polímero poli-NDA.	46
Figura 9. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del poli-NDA.	48
Figura 10. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) del polímero poli-HDL.	48
Figura 11. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del polímero poli-HDL.	49
Figura 12. Termogramas determinados por TGA de los homopolímeros poli-HDL y poli-NDA.	50
Figura 13. Patrón de difracción de rayos X del poli-NDA en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$	52
Figura 14. Patrón de difracción de rayos X del poli-HDL en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$	52

Figura 15. Espectros ¹ H-RMN de la familia de copoliésteres biodegradables; poli(1:1) (THF-d ₈), poli(1:2) (THF-d ₈), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5) (CDCl ₃).....	58
Figura 16. Espectro IR-FT obtenidos para la familia de copoliésteres biodegradables sin modificar por tratamiento térmico.....	59
Figura 17. Espectro IR-FT obtenidos para la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m y poli(1:5) _m	61
Figura 18. Termogramas de TGA de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m y poli(1:5) _m ; en intervalo de 25 a 800 °C.....	62
Figura 19. Copoliéster biodegradable poli(1:1) _{APTES} reportado por Zárate et. al. ⁶	64
Figura 20. Comparativa de la temperatura de descomposición (T _{d10}) de la familia de copoliésteres biodegradables modificados [poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m , y poli(1:5) _m] y el poli(1:1) _{APTES} , con los poliésteres comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.65	
Figura 21. Comparativa del módulo de Young de la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m y poli(1:5) _m con poli(1:1) _{APTES} y poliésteres biodegradables comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.....	67
Figura 22. Comparativa de máxima deformación de la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m , poli(1:4) _m y poli(1:5) _m con poli(1:1) _{APTES} y poliésteres biodegradables comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.....	68
Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los copoliésteres biodegradables poli(1:1) _m , poli(1:2) _m , poli(1:3) _m y poli(1:4) _m en un intervalo de 7°<2θ<70°.	69
Figura 24. Patrón de difracción de rayos X del copoliéster biodegradable poli(1:5) _m en un intervalo de 7°<2θ<70°.....	69

Figura 25. Porcentaje de pérdida en masa para la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m, y el poli-HDL; debido a la acción de la enzima *ANCUT-1*, durante 30 días..... 72

Figura 26. Fotografías de las películas de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m, y el poli-HDL; sometidas a la biodegradación con la enzima cutinaza *ANCUT-1*..... 73

Figura 27. Imágenes SEM de las películas antes (A) y después (B) del proceso de biodegradación para los polímeros poli-HDL y poli(1:5)_m..... 74

ABREVIATURAS

IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
NDA	Anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico
HDL	ω -6-hexadencenlactona
CM	Metátesis Cruzada
RCM	Metátesis por Cierre de Anillo
ROM	Metátesis por Apertura de Anillo
ROMP	Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo
ROMP-ED	Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo impulsada por entropía
ADMET	Polimerización vía Metátesis de Dienos Acíclicos
poli-HDL	poli(ω -6-hexadencenlactona)
poli-NDA	poli(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)
poli(1:1)	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/1
poli(1:2)	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/2
poli(1:3)	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/3
poli(1:4)	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/4

poli(1:5)	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/5
poli(1: <i>x</i>) _{<i>m</i>}	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)], donde: 1 es la relación molar de NDA; <i>x</i> corresponde a las diferentes relaciones molares de HDL; <i>m</i> incumbe a los copoliésteres modificados térmicamente
poli(1:1) _{APTES}	poli[(anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>endo/exo</i> -2,3-dicarboxílico)- <i>co</i> -(ω -6-hexadencenlactona)] entrecruzado con 3-aminopropil)triethoxisilano, relación molar de monómeros NDA/HDL = 1/1
G1	Catalizador de Grubbs de primera generación
G2	Catalizador de Grubbs de segunda generación
G3	Catalizador de Grubbs de tercera generación
GH1	Catalizador de Hoveyda-Grubbs de primera generación
GH2	Catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación
Ph ₃	Ligante trifenilfosfina
PCy ₃	Ligante triciclohexil fosfina
NHC	Ligante <i>N</i> -heterocíclico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR-FT	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de Rayos X

GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
AM	Anhídrido maleico
DCPD	Diciclopentadieno
CPD	Ciclopentadieno
THF	Tetrahidrofurano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMAc	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
PDL	Pentadecalactona
EB	Brasilato de etileno
PDI	Índice de polidispersidad
poli-NB	Poli(norborneno)
APTES	Agente entrecruzante (3-aminopropil)triétoxisilano

RESUMEN

La presente investigación se enfocó en la síntesis de poliésteres biodegradables por polimerización por apertura de anillo mediante la metátesis de olefinas (ROMP), a partir de la ω -6-hexadecenolactona (HDL) y el anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo/exo*-2,3-dicarboxílico (NDA). El estudio comprendió la síntesis de una nueva familia de copoliésteres biodegradables de relaciones molares NDA:HDL de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, los cuales se entrecruzaron sin el uso de agentes entrecruzantes debido a que éstos son mayoritariamente tóxicos. Los resultados mostraron que es posible obtener una nueva familia de copoliésteres biodegradables con buenas propiedades termomecánicas. La temperatura de descomposición (T_{d10}) osciló en un intervalo de 257 a 384 °C, con orden creciente con el aumento del monómero HDL. Respecto a las propiedades mecánicas, el módulo elástico cambió en un intervalo de 29.6 a 3.5 MPa, también con el aumento de HDL; y la deformación máxima, para el polímero de relación molar de NDA:HDL de 1:1 fue de 546 % [poli(1:1)_m], en tanto que, para el polímero de relación molar 1:5 [poli(1:5)_m] alcanzó 820 %. Los copoliésteres biodegradables poli(1:1)_m hasta poli(1:4)_m se caracterizaron por ser totalmente amorfos, sin embargo, poli(1:5)_m mostró un porcentaje de cristalinidad de 10.8 %. Asimismo, se realizó un estudio de biodegradación empleando la enzima cutinasa *ANCUT-1*. Los resultados mostraron que los copoliésteres amorfos se biodegradaron de un 66.7 %, para el poli(1:1)_m, hasta un máximo de 72.7 %, para el poli(1:4)_m. En el caso del material del poli(1:5)_m, sólo se registró una pérdida en masa de aproximadamente del 7 %, debido a la aparición de regiones cristalinas las cuales aportan una mayor resistencia a la reacción de hidrólisis (regiones recalcitrantes). En la presente investigación se logró sintetizar una nueva familia de copoliésteres entrecruzados (sin el uso de agentes entrecruzante tóxicos) biodegradables, con propiedades termomecánicas comparables con los poliésteres biodegradables disponibles comercialmente.

I. JUSTIFICACIÓN

La producción mundial de plásticos derivados del petróleo ha aumentado considerablemente en los últimos setenta años. Particularmente, en el periodo del 2018 al 2021 la producción anual incrementó, de 365.5 Mt a 390.7 Mt, debido a la pandemia del SARS-CoV-2. Del total de la producción anual, se estima como promedio en el mismo periodo, que después de su uso, se reciclan 30 Mt, aunque esta cifra ha ido aumentando ligeramente, y para el 2021 llegó a 32 Mt (8.3 % del total de producción anual) de plásticos reciclados.¹ Otro aspecto para tener en cuenta es la producción anual de plásticos bio-basados (plásticos obtenidos a partir de una fuente biológica). En los últimos años, su producción se ha incrementado hasta alcanzar, en el 2021, un total de 5.9 Mt (1.5 % del total de producción anual). A pesar de los intentos a nivel global de reciclar o crear nuevos materiales que sustituyan el uso de los polímeros derivados de petróleo, todavía es insuficiente ya que el 90.2 % de la producción anual se debe a los plásticos derivados de petróleo. En Norteamérica, anualmente se produce el 18 % del total de plásticos no degradables. Específicamente, en México, se producen 7 Mt, de las cuales, se desechan de 3.73 Mt cada año después de su uso.^{1,2} Por lo tanto, no cabe duda de que la acumulación de los residuos poliméricos representa una grave amenaza para el equilibrio de los ecosistemas.

Una alternativa adecuada a la contaminación por plástico es la introducción de polímeros biodegradables. Estos materiales pueden ser obtenidos a partir de fuentes derivadas del petróleo con funciones hidrolizables como: éster, amida y uretano. Los materiales poliméricos con función hidrolizable tipo éster son los más estudiados, debido a su importante diversidad y su versatilidad sintética.³

Existen diversas rutas que conducen al desarrollo de poliésteres biodegradables, entre ellas se encuentra la metátesis de olefinas.⁴ Dentro de las reacciones de metátesis que permiten la obtención de una gran diversidad de productos sintéticos, la polimerización por apertura de anillo vía metátesis de olefinas (ROMP) es una de las más estudiadas, ya que permite obtener materiales poliméricos con propiedades físicas y químicas superiores a los obtenidos por otras rutas sintéticas.⁵⁻¹² Generalmente, las reacciones

de metátesis utilizan catalizadores a base de Ru debido su alta tolerancia a los grupos funcionales, permitiendo una mayor libertad en la elección de la funcionalidad que se puede incorporar en la estructura del monómero. Así, la obtención de polímeros altamente oxigenados como los poliésteres, mediante la ROMP y catalizadores a base de Ru, es altamente viable.^{7,13,14}

A pesar de todas las ventajas ecológicas de los poliésteres biodegradables, aún existe la necesidad de una investigación continua para abordar los desafíos y las limitaciones asociadas con éstos. Por ejemplo, ha sido ampliamente estudiado que los poliésteres poseen una gran lista de desventajas, como bajas propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. Para superar estos inconvenientes, se han utilizado varios métodos de mejora como la copolimerización, el entrecruzamiento, la formación de compositos y la mezcla con otros polímeros comunes.

El objetivo del presente trabajo fue la síntesis y caracterización de materiales poliméricos biodegradables. Para ello, se copolimerizó un derivado de norborneno que aporta mejoras a las propiedades termomecánicas, y una lactona que le confiere la capacidad de degradación a través de la hidrólisis de los grupos ésteres. Asimismo, las propiedades termomecánicas de estos materiales fueron mejoradas por entrecruzamiento térmico, sin usar agentes entrecruzantes tóxicos. De esta manera, se obtuvieron copoliésteres biodegradables con aplicaciones potenciales en diversos campos industriales, para sustituir a los polímeros derivados del petróleo.

II. HIPÓTESIS

El uso de monómero derivado de norborneno con grupo colgante de anhídrido (anhídrido *cis*-5-norbornen-2,3-dicarboxílico, NDA) permitirá aportar buenas características termomecánicas a los polímeros, así como la posibilidad de entrecruzarse a través de la apertura de grupo anhídrido sin usar agentes entrecruzante tóxicos. Por otro lado, la copolimerización del monómero derivado de norborneno (NDA) con ω -6-hexadecenlactona, permitirá la inclusión de grupos éster en la cadena principal, lo cual ayudará a que los materiales presenten propiedades de biodegradación. Por tanto, el entrecruzamiento de los copoliésteres norborneno-lactona obtenidos, permitirá una mejora y control de las propiedades termomecánicas y de biodegradabilidad; resultando en un nuevo material copolimérico sostenible, atractivo para su aplicación en el campo de la industria.

III. OBJETIVOS

General:

Sintetizar y caracterizar una nueva familia de poliésteres por polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), a partir de ω -6-hexadecenolactona (HDL) y anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo/exo*-2,3-dicarboxílico (NDA), empleando distintas relaciones molares; para posteriormente, entrecruzarlos por tratamiento térmico. Asimismo, realizar un estudio de degradación para determinar su potencial biodegradable.

Particulares:

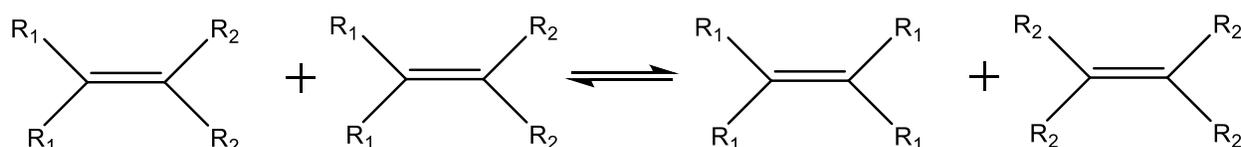
1. Sintetizar vía Diels-Alder el monómero anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo,exo*-2,3-dicarboxílico y caracterizarlo por las técnicas $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ e IR-FT.
2. Obtener por polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) los siguientes homopolímeros: poli(anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo,exo*-2,3-dicarboxílico) y poli(ω -6-hexadecenolactona), empleando el catalizador de Grubbs de la segunda generación; y caracterizar ambos homopolímeros mediante las técnicas: $^1\text{H-RMN}$, IR-FT, GPC, TGA, ensayo de tensión y DRX.
3. Sintetizar poliésteres biodegradables vía ROMP empleando NDA y HDL en diferentes relaciones molares (NDA:HDL = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5), y el catalizador de Grubbs de la segunda generación, y caracterizarlos mediante las técnicas: $^1\text{H-RMN}$, IR-FT, GPC; para posteriormente, entrecruzarlos mediante tratamiento térmico, y caracterizarlos mediante las técnicas: IR-FT, TGA, ensayo de tensión y DRX.
4. Evaluar el potencial de biodegradación de los poliésteres entrecruzados empleando la enzima cutinasa *ANCUT-1*, caracterizando los productos obtenidos por métodos gravimétricos y SEM.

Capítulo 1

CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

1.1. Generalidades de la metátesis

La etimología de la palabra metátesis proviene del griego “*meta*” y “*tíhemi*” que significa transposición o cambio de lugar.¹⁵⁻¹⁷ Según la IUPAC, el término se refiere a un proceso bimolecular que implica formalmente el intercambio de un enlace (o enlaces) entre especies químicas similares que interactúan de modo que las afiliaciones de enlace en los productos sean idénticas (o muy similares) a las de los reactivos.¹⁸ En química de olefinas, la metátesis es una transformación catalizada por carbenos de metales de transición, que actúan sobre los dobles enlaces carbono-carbono y los reorganiza a través de la escisión y el reensamblaje (esquema 1), es decir, en esta reacción de metátesis, $AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$, B es cambiado de posición con C.^{16,19-21} El nombre de metátesis se le dio por primera vez a esta reacción en 1967, por Calderón et. al.²²



Esquema 1. Reacción general de la metátesis de olefinas.

En el año 1964 se publicaron varios artículos de gran importancia sobre la metátesis de olefinas, que dieron paso al mecanismo metal-carbeno aceptado actualmente para la metátesis.¹⁷ La primera investigación fue publicada por Fisher de la Universidad de Munich, Alemania, y trataba sobre un nuevo tipo de enlace metal-carbeno ejemplificado en el metal carbeno del (metilmetoxicarbeno) pentacarbonil tungsteno $(CO)_5W=C(CH_3)(OCH_3)$.²³ El otro estudio, publicado por G. Natta de la *Industrial Chemistry Research Institute* en Milán, Italia describía la metátesis por ROMP del ciclopentadieno empleando trietilaluminio y hexacloruro de tungsteno.²⁴ Por último, se publicó el tercer artículo, elaborado por Banks y Bailey de *Phillips Petroleum*, que hablaban de la disproporción del propileno.²⁵ Por lo tanto, sobre la base en estos artículos Y. Chauvin en el *Institut Français du Pétrole* y su estudiante Jean-Louis Hérrison, concluyeron que la polimerización del ciclopenteno y la disproporción del

propileno, son la misma reacción y entonces involucran el mismo intermediario, el metal carbeno descrito por Fischer. Consiguientemente, propusieron que la metátesis de olefinas es iniciada por un metal carbeno, este reacciona con la olefina para formar un intermediario metal-ciclobutano, el cual se rompe para formar una nueva olefina y nuevo metal carbeno, que propagará la reacción (esquema 2).²⁶

Otros autores como Dr. B. A. Dolgoplosk en Moscú en 1972,²⁷ y Katz en 1975²⁸ realizaron estudios contundentes a favor del mecanismo metal carbeno; demostrando así, los resultados obtenidos por Chauvin, y solucionaban la polémica sobre el mecanismo de reacción de la metátesis de olefinas.¹⁷

Finalmente, a finales de la década de 1990 la metátesis experimentó un vertiginoso desarrollo, gracias a la síntesis de los catalizadores alquilidenos y vinilidenos de rutenio. Estos catalizadores y los avances logrados gracias a ellos se demuestran en las publicaciones desarrolladas durante 1998 y 2022, como se observa en la figura 1.

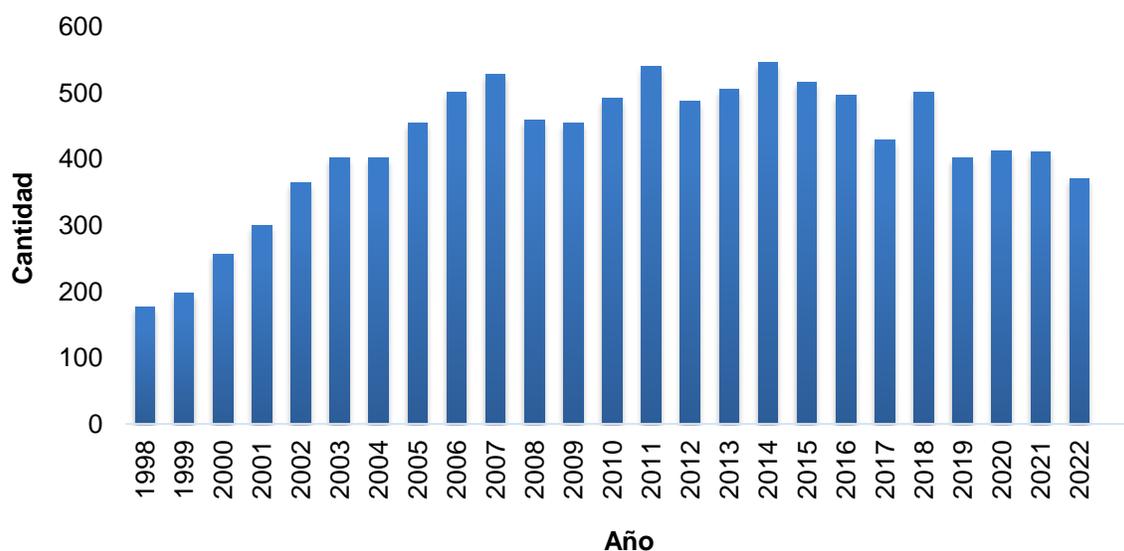
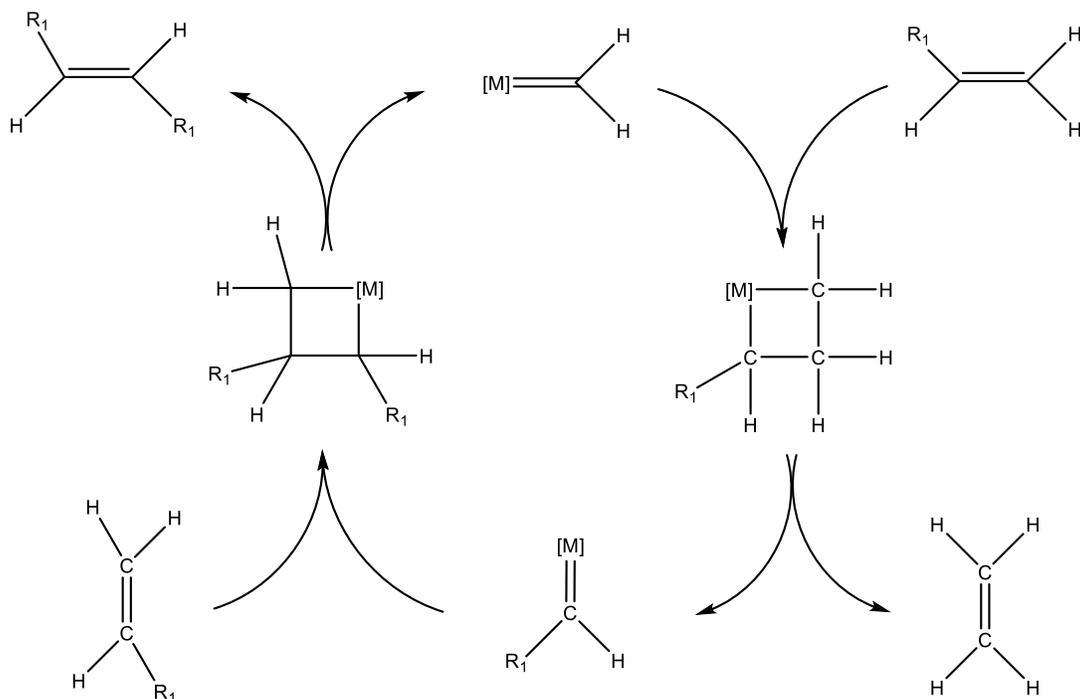


Figura 1. Investigaciones realizadas en el periodo de 1998 – 2022. La búsqueda se realizó en “SciFinder”, y se filtró por “olefin metathesis”.

La metátesis de olefinas fue muy bien descrita por los Profesores Y. Chauvin (Francia), R. H. Grubbs y R. R. Schrock (ambos de EE. UU.) quienes ganaron el Premio Nobel de Química en octubre de 2005 "por el desarrollo del método de metátesis para la síntesis orgánica".¹⁶ Posteriormente, se ampliará la información con base en los estudios

reportados en la literatura de los catalizadores sintetizados por R. H. Grubbs y R. R. Schrock, los cuales respaldan el mecanismo de Chauvin. En la figura 2 se muestran los primeros catalizadores confiables y efectivos para la metátesis de olefinas de ambos autores.



Esquema 2. Mecanismo de Chauvin para la metátesis de olefinas. En el ciclo catalítico, camino hacia los productos, se forman anillos con cuatro átomos: tres carbonos y un metal.

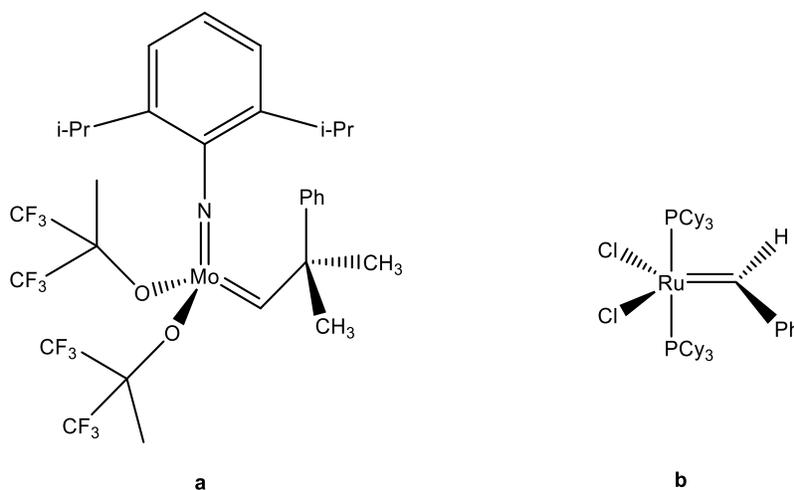
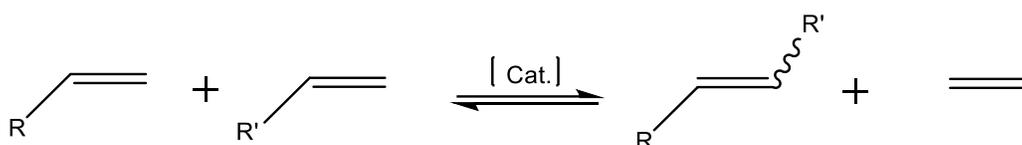


Figura 2. Primeros catalizadores a) catalizador de Schrock y b) catalizador de Grubbs de primera generación.

1.1.1. Reacciones de metátesis

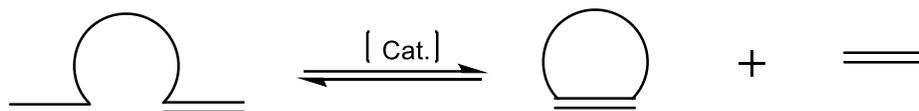
La metátesis de olefinas ha llegado a demostrar que es una reacción versátil. Se ha empleado en diferentes áreas de la química a través de sus diversas vías de reacción, las cuales se explican a continuación:^{12,13,21,29-31}

- i. **Metátesis Cruzada (del inglés *Cross-Metathesis* CM):** Se utiliza principalmente en la química de moléculas pequeñas y procesos industriales, la cual se puede describir formalmente como el intercambio mutuo intermolecular de fragmentos de alquilideno (o carbeno) entre dos olefinas lineales, promovido por el complejo metal-carbeno. La reacción general se muestra en el esquema 3.



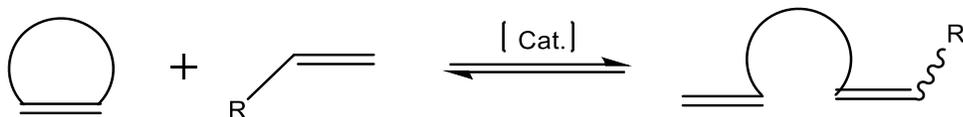
Esquema 3. Reacción general de la metátesis cruzada.

- ii. **Metátesis por Cierre de Anillo (del inglés *Ring-Closing Metathesis* RCM):** Actualmente, es una de las rutas más importantes en la síntesis de compuestos orgánicos cíclicos. Dicha reacción consiste en la metátesis intramolecular de un dieno para formar una olefina cíclica y etileno. Se utiliza para sintetizar compuestos carbocíclicos y heterocíclicos. En el esquema 4 se muestra la reacción general.



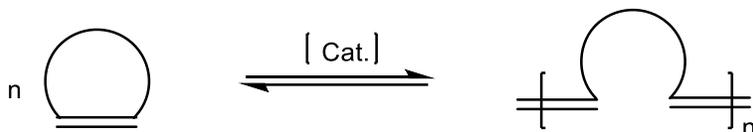
Esquema 4. Reacción general de la metátesis por cierre de anillo.

- iii. **Metátesis por Apertura de Anillo (del inglés *Ring-Opening Metathesis* ROM):** Consiste en la reacción de una olefina cíclica con un segundo alqueno (olefina acíclica), siguiendo el mecanismo de la metátesis cruzada, para obtener un dieno, donde los productos contienen grupos vinilo terminales. La reacción general se muestra en el esquema 5.



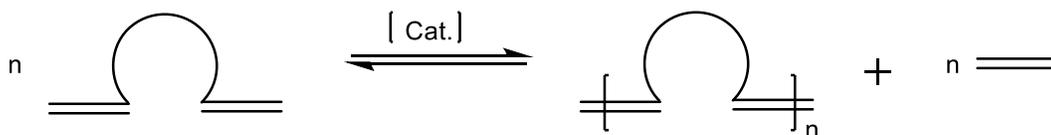
Esquema 5. Reacción general de la metátesis por apertura de anillo.

- iv. **Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo (del inglés *Ring-Opening Metathesis Polymerization ROMP*):** Es un proceso de polimerización por crecimiento de cadena, en el que una olefina cíclica se convierte en un material polimérico (esquema 6). La ROMP se favorece con olefinas cíclicas que posean un grado de tensión >5 kcal/mol, por ejemplo, norborneno y sus derivados. Otro punto a destacar es que cualquier insaturación asociada con el monómero se conserva a medida que se convierte en polímero. Esta es una característica importante que distingue a ROMP de las típicas polimerizaciones por adición de olefinas.



Esquema 6. Reacción general de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo.

- v. **Polimerización vía Metátesis de Dienos Acíclicos (del inglés *Acyclic Diene Metathesis ADMET*):** Se realiza en α,ω -dienos para producir estrictamente polímeros lineales con estructuras de polietileno insaturado, como se muestra en el esquema 7. Esta polimerización de crecimiento escalonado es un proceso térmicamente neutro impulsado por la liberación de una molécula pequeña, etileno.



Esquema 7. Reacción general de la polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.

1.2. Catalizadores de la metátesis de olefinas

En solo unas pocas décadas, los catalizadores de la metátesis de olefinas han evolucionado desde complejos de baja actividad catalítica hasta complejos metálicos de

un solo componente, bien definidos y altamente ajustables. Los catalizadores heterogéneos multicomponentes que fueron utilizados durante el inicio de la metátesis fueron: $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3/\text{Si}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, siendo la temperatura de reacción fuertemente dependiente del metal del catalizador. Por otro lado, los catalizadores homogéneos multicomponentes fueron los más elegidos en los primeros días de reacciones de metátesis. Consistían en un compuesto de metal de transición (por ejemplo: WCl_6 y MoCl_5) y un compuesto organometálico como cocatalizador (por ejemplo: BuLi , Et_3Al , EtAlCl_2 , Me_4Sn , Et_3B y Et_3SiH).^{13,32} Una gran variedad de compuestos de metales de transición ha sido investigados como catalizadores para la metátesis de olefinas. Los más importante se basan en tungsteno, molibdeno, renio y rutenio. Otros sistemas catalíticos basados en titanio, tantalio, osmio e iridio también han sido utilizados, aunque suelen mostrar menores actividades.

Los catalizadores efectivos para una reacción de metátesis dada se rigen en cierta medida por la exotermicidad de la reacción. Cicloolefinas altamente tensionadas pueden reaccionar vía metátesis con una gran cantidad de catalizadores y sistemas catalíticos, sin embargo, la metátesis de olefinas acíclicas puede llevarse a cabo sólo por catalizadores más activos. Los catalizadores basados en metales de transición tardíos tales como rutenio y osmio son menos activos que los catalizadores a base de los metales de transición tempranos como molibdeno y tungsteno; pero comparando ambos, los metales de transición tardíos toleran bastante bien a los grupos funcionales polares, incluso a los compuestos próticos tales como el agua.^{7,13}

Con base a lo anterior, las investigaciones siguientes se concentraron en buscar catalizadores confiables y efectivos para la metátesis de olefinas. El molibdeno y tungsteno parecieron ser los metales más adecuados, por lo que de esta forma fue desarrollada la primera generación de catalizadores complejos alquilidenos, mismos que son mostrados en el figura 3.³³ Esta nueva generación de catalizadores permitió estudiar a detalle la relación estructura-actividad y el mecanismo de la metátesis, logró ampliar el intervalo de tolerancia de los grupos funcionales, y entender la naturaleza de la transferencia de cadena entre el polímero y la olefina.

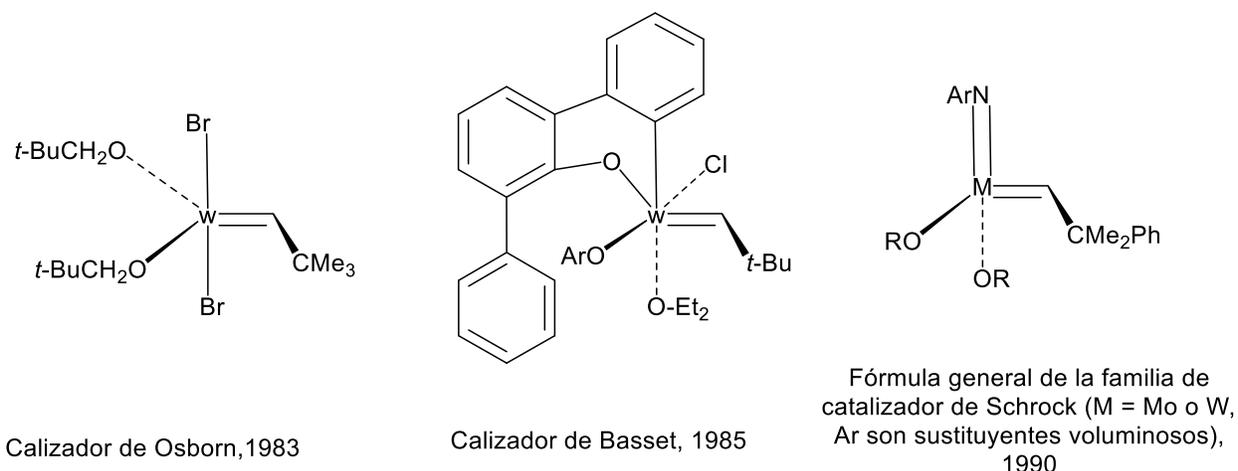


Figura 3. Catalizadores alquilidenos de metales de transición de primera generación.³³

En general, se ha reportado que los catalizadores a base de titanio y tungsteno reaccionan con cetonas y éteres, por lo que estos son preferidos para la síntesis orgánica. A su vez, los catalizadores con centro metálico de molibdeno reaccionan con las olefinas, aunque también reaccionan fuertemente con aldehídos y otros grupos polares o próticos. En caso contrario, los catalizadores de Ru reaccionan preferentemente con los dobles enlaces C=C, por lo que primordialmente reaccionarán con las olefinas y luego con otros grupos funcionales.^{31,34} En la tabla 1 se puede observar la reactividad de diferentes grupos funcionales con centros metálicos de los catalizadores de metátesis.

Tabla 1. Reactividad de los catalizadores de metátesis con diferentes centros metálicos, hacia diversos grupos funcionales.⁵

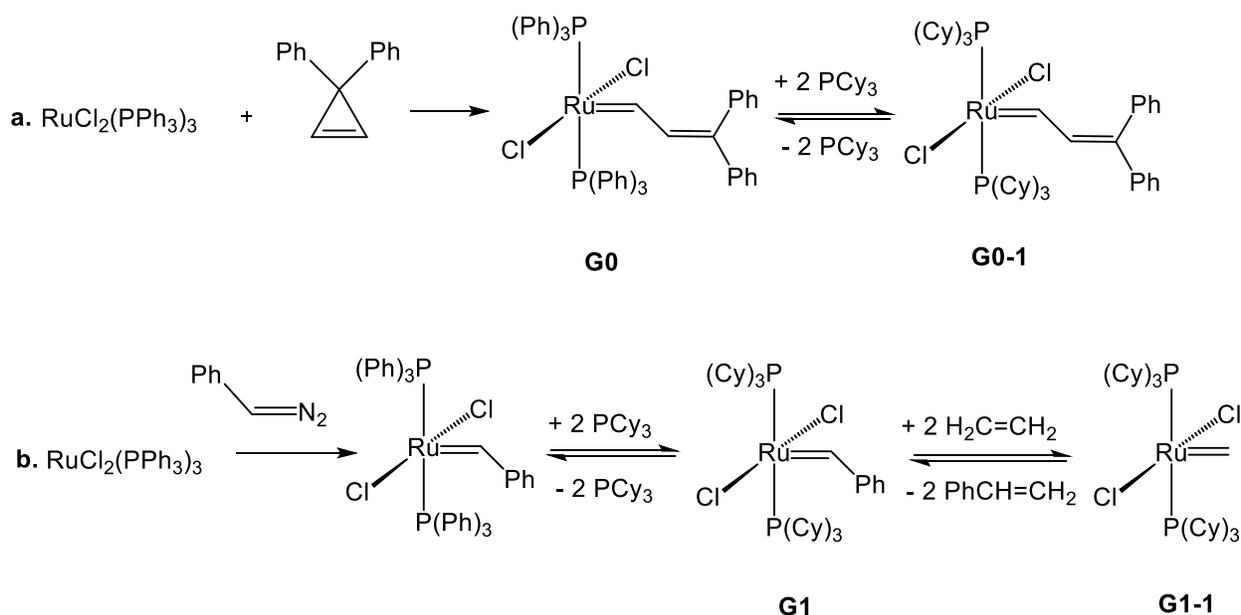
Ti / Ta	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoholes	Alcoholes	Alcoholes	Ácidos
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos
Ésteres/amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Ésteres/amidas	Ésteres/amidas	Ésteres/amidas

↑
Incremento de reactividad

Con base en todo lo anterior, para la década de 1990 se logró un gran avance en la química de las olefinas, cuando Grubbs y colaboradores sintetizaron el primer catalizador bien definido a base de rutenio (figura 2b).³¹ Este iniciador en comparación con sus antecedentes se caracteriza por ser relativamente estable al aire, tener alta selectividad y capacidad para iniciar la metátesis en presencia de agua, alcoholes y ácidos carboxílicos; por lo tanto a partir de esos años fueron sintetizados toda una nueva serie de catalizadores a base de este metal.

1.2.1. Catalizadores de rutenio: Ru-alkilvinilideno, Ru-alkilideno y Ru-vinilideno

Los catalizadores de Grubbs pueden ser sintetizados a partir de sales de rutenio, empleando 3,3-difenil ciclopropeno como fuente de carbenos, obteniéndose así, el catalizador de alquil-vinilideno de Ru (**G0**), el cual polimeriza efectivamente el norborneno en presencia o ausencia de disolventes próticos. Su actividad está limitada a la ROMP de olefinas altamente tensionadas. Sin embargo, para cambiar dicha situación fue sintetizado un nuevo catalizador (**G0-1**), realizando un cambio de ligantes trifenil fosfina (Ph_3) por triciclohexil fosfina (PCy_3) (esquema 8a).



Esquema 8. Síntesis de catalizadores de alquilidenos y alquilvinilidenos de rutenio.

Una de las limitantes para el uso de los catalizadores **G0-1**, fue su baja disponibilidad, ocasionada por la dificultad para sintetizar 3,3-difenil ciclopropano; obligando a los investigadores a buscar nuevas rutas de síntesis. Fue entonces, para 1995, que se reportó la síntesis del catalizador de primera generación de Grubbs (**G1**), empleado fenil diazometano como fuente de carbenos (esquema 8b). Esta ruta de síntesis, aunque aumentó la producción por semana a 15 kg, todavía presentó inconvenientes debido a la naturaleza peligrosa de los diazocompuestos.^{7,13,14,31}

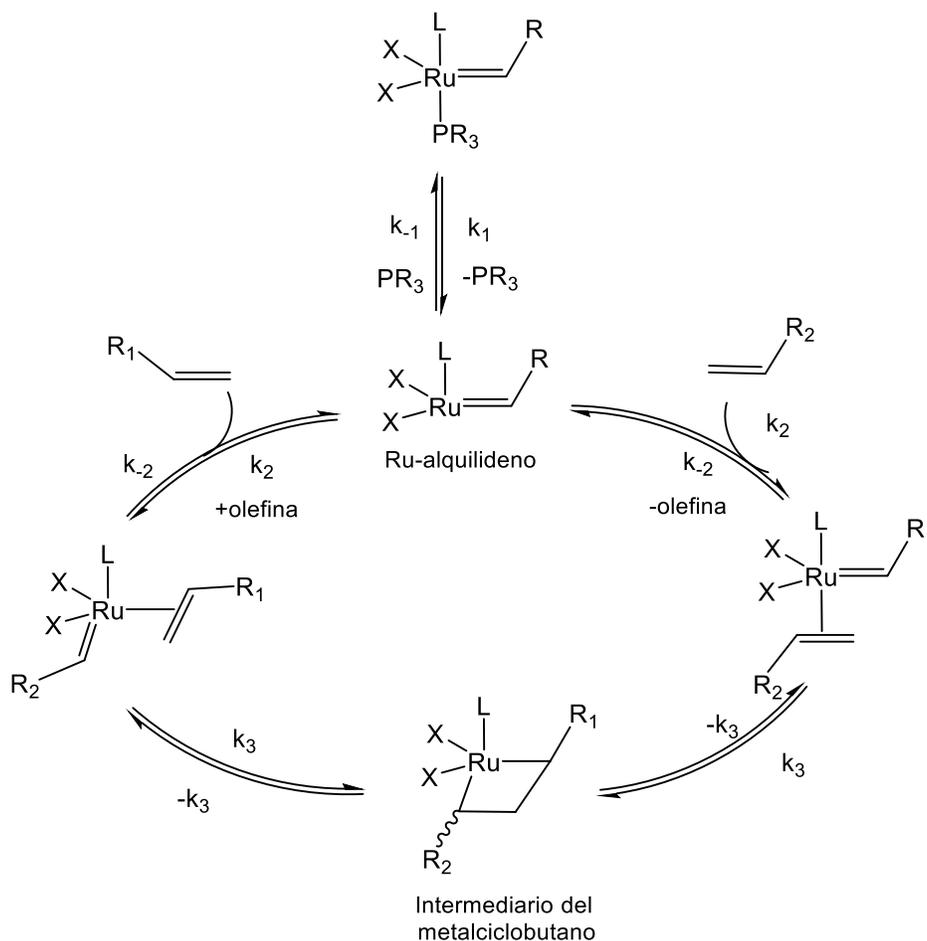
El catalizador de **G1**, un complejo alquilideno de Ru formado por un carbeno bencilideno y dos ligantes PCy₃ mostró un gran avance, mejorando la eficiencia de los catalizadores de metátesis. Fue el primer catalizador que se utilizó ampliamente en síntesis orgánica.¹²

Investigaciones realizadas por S. Fomine y M. A. Tlenkopatchev,³⁵ demuestran que manteniendo constante los ligantes de los catalizadores y variando el grupo unido al carbeno, la reactividad de los catalizadores va a estar dada por el factor estérico, ya que a menor impedimento estérico menor energía de activación y energía de reacción. Por ello, el catalizador **G1-1** se caracteriza por ser más reactivo que sus análogos catalizadores de alquilideno de rutenio, ya que está formado por carbeno metilideno, y por lo tanto su energía de activación es baja en comparación con su análogo carbeno bencilideno.

Los catalizadores de metátesis a base de complejos alquilidenos de rutenio se han estudiado ampliamente desde el punto de vista del mecanismo de reacción. Primero, un ligante fosfina (PR₃) debe disociarse dando como resultado un intermediario de catorce electrones, que reacciona con la olefina, y entra en el ciclo catalítico; como se puede observar en el esquema 9.¹³

El avance en las mejoras de los catalizadores a base de rutenio se dieron gracias a la comprensión del mecanismo, estableciendo que el catalizador activo de rutenio alquilideno es idéntico después del primer ciclo, independientemente de la naturaleza del precatalizador de rutenio; por lo que se llegó a la conclusión que modificando la fosfina solo afectaría la cinética de iniciación sin afectar los diferentes pasos restantes del ciclo catalítico. Otros aspectos considerados en las mejoras de los catalizadores fueron el

impedimento estérico y las propiedades electrónicas de los ligantes. Así, con todos los demás factores iguales, los ligantes más voluminosos se disociarán más rápidamente que aquellos menos voluminosos. Pero sin importar el impedimento estérico, un ligante donador débil se disocia más rápido que un ligante donante fuerte.⁷



Esquema 9. Ciclo catalítico general de los catalizadores de Ru-alquilideno.^{7,13}

Considerando lo anterior, al catalizador de **G1** le siguió un análogo de segunda generación más activo (**G2**), en el que un ligante carbeno *N*-heterocíclico (NHC) (fuerte donador de electrones) reemplazó al ligante PCy₃. Posteriormente, fue sintetizado el catalizador de Grubbs tercera generación (**G3**) aún más activo, y catalizadores Hoveyda-Grubbs (**GH1** y **GH2**) con una actividad similar a **G1** y **G2**, pero mucho más estables.

A lo largo de las décadas pasadas fueron varios los catalizadores que se han introducido, con modificación estructural para mejorar la tasa de iniciación del catalizador, número de rotación (TON: representa el rendimiento máximo de productos que se puede obtener de

un centro catalítico),³⁶ estereoselectividad o tiempo de vida; y la mayoría de ellos tienen el complejo básico de carbeno de rutenio desarrollado por Grubbs y colaboradores. En la figura 4 se muestran los ejemplos más comunes de los catalizadores a base de Ru que partieron del complejo básico de carbeno de rutenio (**G1**) elaborado por Grubbs et al.⁷

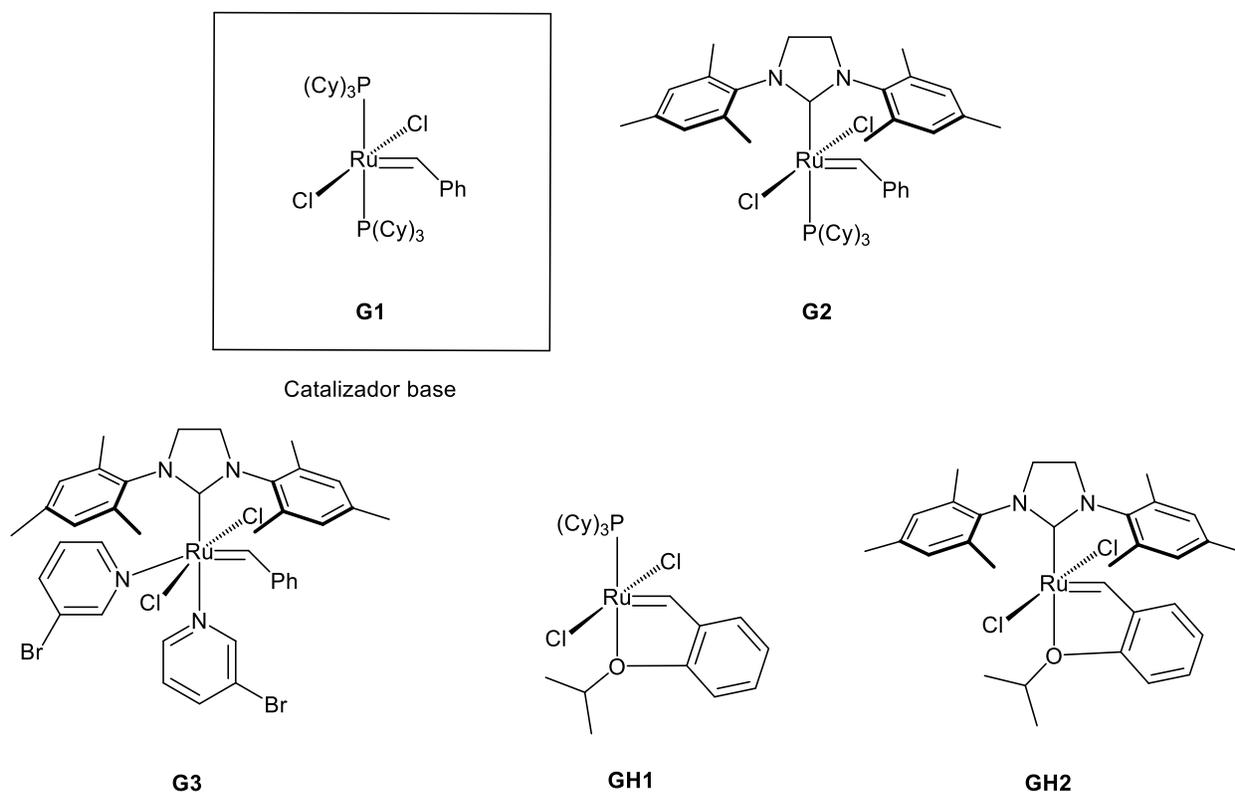


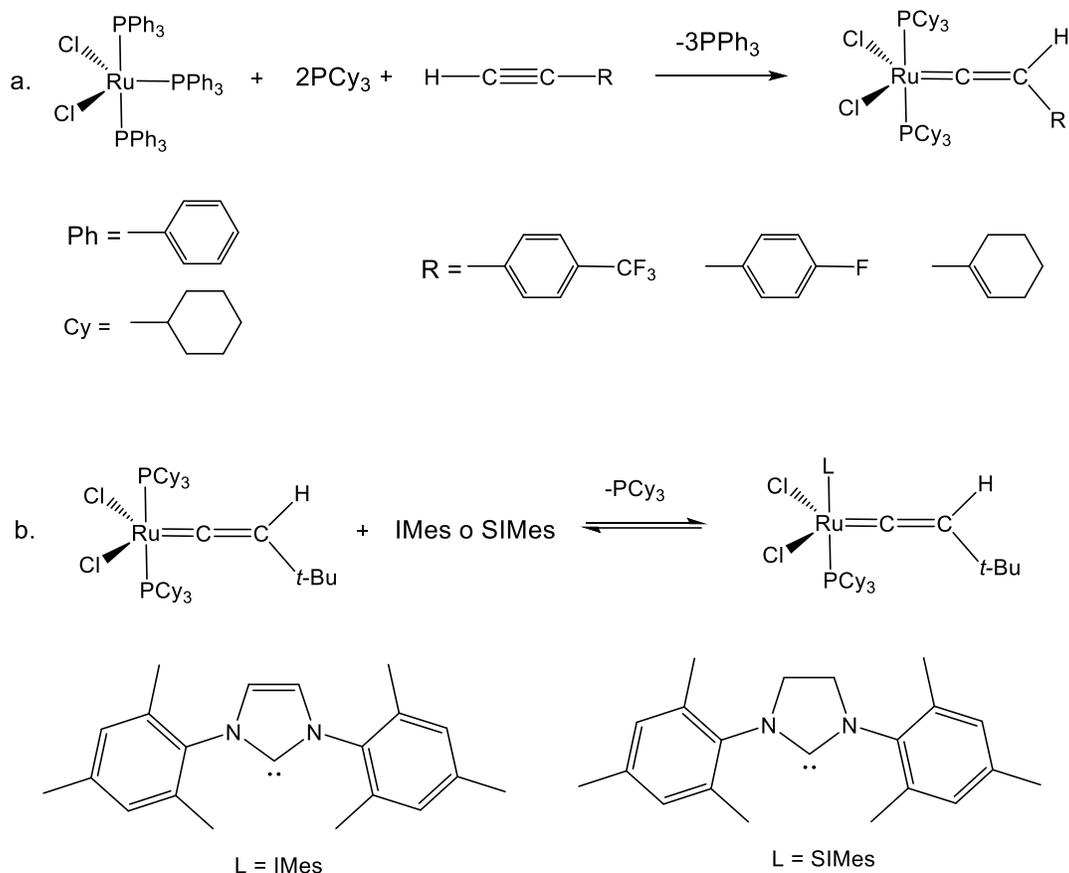
Figura 4. Catalizadores alquidenos de rutenio sintetizados a partir del complejo básico de carbeno de rutenio (**G1**) desarrollado por Grubbs y colaboradores.

Con base en la literatura, la actividad de los diferentes catalizadores de Grubbs hacia la ROMP,^{7,12,37,38} puede ser descrita de la siguiente forma: los tiempos de gelificación son $G1 > G2 \gg G3$, esto nos indica que el tiempo de equilibrio es significativamente más corto con el catalizador G3 que con el G2 o G1. En cuanto al peso molecular, el valor más alto se observó para el catalizador G2, lo que es coherente con el inicio lento y la rápida propagación de este sistema, y los catalizadores G1 y G3 proporcionan un polímero de menor peso molecular. Por lo tanto, el catalizador G1 como el G3 tienen una velocidad de iniciación más favorable para la polimerización que el catalizador G2, sin embargo, la velocidad de reacción general es más lenta para el catalizador G1 que para los

catalizadores G2 o G3. La diferencia principal entre la velocidad de iniciación de G1 y G2 se debe a que G1 tiene dos posibilidades para disociarse (dos ligantes PCy₃) al contrario de G2 que tiene una sola posibilidad (un solo ligante PCy₃); sin embargo, G2 tiene mayor velocidad de propagación. Esta alta propagación de G2 en comparación con G1, se debe a la estabilización electrónica de las especies intermediarias del catalizador por el ligante NHC más básico. Por lo tanto, conociendo entonces las particularidades de los catalizadores alquilideno de rutenio y que la elección del catalizador para las reacciones de metátesis depende de la estructura del monómero y de las condiciones de reacción, el catalizador de G2 con ligante de carbeno NHC fuertemente donador σ se prefiere para la metátesis de olefinas sustituidas altamente funcionalizadas.^{35,39}

Aunado a los diversos catalizadores de Grubbs también se encuentran los catalizadores GH1 y GH2. Hoveyda et. al. reportaron una nueva clase de catalizadores a base de rutenio que se derivaron de complejos tipo Grubbs,^{40,41} que consistieron en reemplazar el ligante PCy₃ por un ligante éter de bencilideno bidentado, como según la figura 4. Esta modificación estructural le confirió al sistema una excelente estabilidad térmica, y tolerancia al oxígeno y la humedad. Durante los últimos años, ha existido un gran número de modificaciones del catalizador que se han llevado a cabo variando propiedades estéricas y/o electrónicas de los ligantes en sistemas Hoveyda-Grubbs.

Por otro lado, tanto en nuestro grupo de investigación⁴²⁻⁴⁴ como en un grupo de investigación en Japón,⁴⁵⁻⁴⁸ han sido desarrollados los complejos vinilidenos de Ru a través de una novedosa ruta de síntesis, basada en el uso de fenil acetileno y derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos (Esquema 10a, complejos vinilidenos de Ru de primera generación). El tratamiento de los complejos de primera generación de vinilidenos de rutenio con 1,3-dimesitil imidazol-2-ilideno (IMes) o su derivado saturado (SIMes) conduce a un desplazamiento rápido de uno de los PCy₃ para dar los complejos que se muestran en el Esquema 10b (complejos vinilidenos de Ru de segunda generación). Los complejos de vinilidenos de rutenio de primera y segunda generación tienen una actividad similar a G1⁴⁴ y G2⁴⁷ respectivamente; y han demostrado ser eficientes en la degradación de hules^{17,43} y la polimerización de derivados de norborneno.^{47,49}



Esquema 10. Síntesis de catalizadores vinilidenos de rutenio utilizando los complejos simples de rutenio y derivados de fenil acetileno, **a:** complejos vinilideno de rutenio de primera generación sintetizados por nuestro grupo, y **b:** complejos alquilidenos de rutenio de segunda generación sintetizados por el grupo de Japón.

1.3. Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo

La ROMP es un método capaz de formar polímeros funcionalmente diversos.^{7,12,50} Dependiendo del uso de un iniciador y monómero adecuados, la polimerización es controlada y viviente, lo que permite la preparación precisa de diversas arquitecturas poliméricas con distribuciones de peso molecular estrechas.

La reacción de ROMP está gobernada termodinámicamente por la Ecuación de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde las ganancias entálpicas, asociadas con la liberación de energía de tensión en la apertura del anillo, impulsan la reacción hacia adelante, mientras que los impedimentos entrópicos frenan la polimerización. Por esta razón, los candidatos

ideales para ROMP son olefinas cíclicas generalmente ampliamente disponibles con tensión de anillo excesiva (por ejemplo, norborneno o *trans*-cicloocteno tienen altas energías de deformación anular; 27.2 kcal mol⁻¹ y 16.7 kcal mol⁻¹; respectivamente). En el caso de las olefinas cíclicas de baja tensión (típicamente ≥ 14 átomos), los procesos son impulsados por un cambio en la entropía en lugar de cambios entálpicos asociados a la energía de tensión angular; a esta reacción se le hace llamar polimerización vía metátesis por apertura de anillo impulsada por entropía (ROMP-ED). En este proceso existe ausencia de tensión anular, entonces, hay poca diferencia entálpica entre las olefinas y el polímero. Así, la contribución de la entropía de la mezcla se vuelve significativa, y la polimerización es conducida hacia un equilibrio de anillos y cadenas. Cuando se abren los macrociclos, el número de microestados rotacionales y vibratorios aumentan, lo que resulta en un aumento total de la entropía conformacional del sistema; y la polimerización de los macrociclos ocurre fácilmente. Las temperaturas de reacción que se utilizan comúnmente oscilan entre 25 – 50 °C, pero si la solubilidad de los monómeros es un problema, se requieren temperaturas de reacción más altas.

El mecanismo general de la ROMP se basa en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la primera etapa, una especie de carbeno metálico sufre metátesis de olefinas, siendo el monómero, en la mayoría de los casos, una olefina cíclica. El complejo carbeno recién formado luego realiza inserciones repetidas del monómero en el paso de propagación. La constante de velocidad de iniciación k_i debe ser significativamente mayor que k_p para obtener una polimerización controlada, es decir, cada iniciador forma una cadena de polímero. La terminación pretendida, tras la adición de un reactivo apropiado, conduce a la escisión y desactivación del sitio activo y la introducción de un grupo terminal en la cadena polimérica.^{21,51}

Dentro de la ROMP pueden producirse reacciones secundarias no deseadas, dependiendo de la naturaleza del iniciador utilizado. En este proceso, el resto de carbeno en una cadena de polímero en crecimiento podría reaccionar con un doble enlace de otra cadena de polímero o de su propia cadena de polímero, lo que lleva a reacciones de transferencia de cadena que son perjudiciales para la obtención de polímeros con distribuciones de peso molecular estrechas y la precisión de síntesis de polímeros.^{12,50}

Especialmente, con iniciadores a base de rutenio, el alcance de la ROMP se amplía aún más, ya que la iniciación rápida de los catalizadores de rutenio alquilideno demostraron tanto una alta actividad hacia la ROMP como una tolerancia a los grupos funcionales, haciendo posible la ROMP de olefinas cíclicas de tres a cinco miembros con sustituyentes simétricos polares. Estas características hacen que la ROMP iniciada por complejos de rutenio sea una alternativa competitiva a los métodos de polimerización como radicalica viviente.⁷ Una consideración para tener en cuenta sobre los iniciadores de la ROMP es el uso de un disolvente inerte, es decir, no debe desactivarlo, propiciar reacciones secundarias ni mostrar transformación alguna en presencia de ello, debido a que la humedad, trazas de impurezas y aire puede inhibir el catalizador. En la tabla 2 se muestran algunos disolventes recomendados como medio de reacción y otro que se deben de evitar debido a la posible coordinación con el catalizador.⁵

Tabla 2. Disolventes recomendados y no recomendados para la reacción de metátesis de olefinas.⁵

Disolventes recomendados (no coordinantes)	Disolventes tolerables (poco coordinantes)	Disolventes a evitar (fuertemente coordinantes)
Pentano, hexano, heptano	Metanol, alcohol isopropílico	Acetonitrilo
Benceno, tolueno	Acetona	DMSO
Metil-terbutil éter	THF, éter etílico	DMF
Diclorometano, dicloroetano, clorobenceno	Agua, Agua ácida	Piridina
Acetato de etilo, ácido acético, acetato de isopropilo		Aminas libres, agua básica

Desde el descubrimiento de la metátesis, esta se ha convertido en una herramienta poderosa tanto en la química fina de pequeñas moléculas hasta nivel industrial (tabla 3). Pero en los últimos años, ha habido un creciente interés en la síntesis de nuevos polímeros con funcionalidades y arquitecturas inusuales. La ROMP ha surgido como una

herramienta sintética versátil y poderosa que permite la síntesis de nuevos polímeros o copolímeros con peso molecular controlado con precisión, distribución de peso molecular relativamente estrecha, composición (bloque, injerto, copolímeros de gradiente), y diversas funcionalidades.

Tabla 3. Algunas aplicaciones de la metátesis de olefinas.¹⁷

Proceso	Breve Descripción
Síntesis de feromonas ⁵²	La compañía Materia ha registrado ante la EPA (<i>Environmental Protection Agency</i>) la síntesis vía metátesis de tres feromonas de insectos.
Triolefínico Phillips ⁵³	<i>Phillips Petroleum Co.</i> , USA, ha empleado el proceso triolefínico a escala industrial para producir etileno y 2-buteno de alta pureza a partir de propileno.
Norsorex ^{54,55}	El polinorborneno (Norsorex) fue el primer polímero en ser producido industrialmente a partir de norborneno (1967). La producción anual asciende a 45,000 toneladas.
Hüls-Vestenamero ⁵⁶	El polioctenamero (Vestenamero) es producido a partir de cicloocteno.
Polidiciclopentadieno ⁵⁷	El polidiciclopentadieno (PDCP) es producido a partir de dicitopentadieno y se caracteriza por su alta resistencia al impacto. Este material ha sido comercializado con los nombres de Metton y Teleno.

En este punto es importante mencionar que, en la química de los polímeros existen varios factores estructurales y químicos que determinan el comportamiento termomecánico de los materiales. Entre los factores estructurales se pueden mencionar: el peso molecular y su distribución, el entrecruzamiento y la ramificación, y el grado de cristalinidad y la orientación molecular. Además, la mezcla o la copolimerización con otros polímeros/comonómeros o la adición de rellenos a la matriz polimérica son estrategias químicas comunes para ajustar las propiedades termomecánicas de estos sistemas.⁵⁸

Entre las modificaciones más importante que se pueden realizar a los polímeros para mejorar su comportamiento termomecánico se encuentran la copolimerización y el entrecruzamiento. En lo referente a entrecruzamiento, se han empleado métodos químicos (por ejemplo, entrecruzamiento por reacción química de grupos complementarios, entrecruzamiento polímero-polímero, irradiación de alta energía e incorporación de enzimas) y físicos (por ejemplo, interacciones de carga, cristalización y formación de estereocomplejos) para entrecruzar polímeros. La mayoría de los agentes reticulantes (por ejemplo: glutaraldehído, epiclohidrina, glioxal, divinilbenceno, entre otros) empleados convencionalmente son de naturaleza tóxica y desfavorables para su uso.⁵⁹

1.4. Polímeros biodegradables

La creciente preocupación de la sociedad por el impacto medioambiental de los residuos plásticos, junto con el agotamiento de los recursos petrolíferos, hace que sea imperativo desarrollar productos respetuosos con el medio ambiente que puedan sustituir potencialmente a los materiales convencionales a base de petróleo. Para ello, se pueden utilizar polímeros bio-basados, es decir, que se derivan de recursos renovables; o polímeros biodegradables, provenientes de fuentes biológicas o fósiles. En la tabla 4 se muestran varios ejemplos de polímeros biodegradables y no degradables, donde algunos ya se encuentran disponibles comercialmente bajo la marca de GsPla™ (Mitsubishi Chemical Co., Tokyo, Japan), Mater-Bi® (Novamont S.p.A., Novara, Italia), Apexa® (Dupont, Wilmington, DE), Ecoflex® (BASF), Novon® (Warner-Lanbert Co., Morris Plains, NJ), Ingeo™ (Dow-NatureWorks, Minnetonka, MN), entre otros.⁶⁰⁻⁶³

Debido al comportamiento termomecánico inherente y su biodegradabilidad, los poliésteres han mostrado un crecimiento explosivo y sustentan el cambio global hacia la sostenibilidad. De hecho, el potencial de los grupos éster para sufrir escisiones de cadenas hidrolíticas ha llevado a los poliésteres biodegradables a la vanguardia de la ciencia de los polímeros, tanto en la investigación fundamental como a nivel industrial. Aunque el campo de los polímeros biodegradables se ha limitado tradicionalmente a los poliésteres alifáticos, recientemente, la introducción de anillos aromáticos en la

estructura del polímero ha permitido obtener poliésteres alifáticos/aromáticos con propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradación mucho más amplias⁵⁸. Los poliésteres alifáticos biodegradables han sido investigados por muchos autores, pero la información sobre poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables presente hoy en día, todavía es insuficiente.^{60,62,63}

Tabla 4. Algunos ejemplos de polímeros biodegradables y no degradables.

Origen	Biodegradable	No biodegradable
Bio-basado	CA, CAB, CAP, CN, P3HB, PHBHV, PLA, almidón, chitosan	PE (LDPE), PA 11, PA 12, PET, PTT
Parcialmente bio-basado	PBS, PBAT, PLA mezclas, mezclas de almidón	PBT, PET, PTT, PVC, SBR, ABS, PU, resina epoxi
A base de petróleo	PBS, PBSA, PBSL, PBST, PCL, PGA, PTMAT, PVOH	PE (LDPE, HDPE), PP, PS, PVC, ABS, PBT, PET, PS, PA 6, PA 6.6, PU, resina epoxi, hule sintético

ABS, acrilonitrilo-butadieno-estireno; CA, acetato de celulosa; CAB, butirato de acetato de celulosa; CAP, propionato de acetato de celulosa; CN, nitrato de celulosa; HDPE, polietileno de alta densidad; LDPE, polietileno de baja densidad; PA 6, poliamida 6; PA 6.6, poliamida 6.6; PA 11, poliamida derivada del ácido aminoundecanoico; PA 12, poliamida derivada de laurólactama; PBAT, poli(adipato de butileno-co-tereftalato); PBS, poli(butileno succinato); PBSA, poli(butileno succinato-co-adipato); PBSL, poli(succinato de butileno-co-lactida); PBST, poli(butilensuccinato-co-tereftalato); PBT, poli(tereftalato de butileno); PCL, poli(ε-caprolactona); PE, polietileno; PET, poli(tereftalato de etileno); PGA, poli(ácido glicólico), poliglicólido; P3HB, poli(3-hidroxi-butilato); PHBHV, poli(3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-valerato); PLA, poli(ácido láctico), polilactida; PP, polipropileno; PS, poliestireno; PTMAT, poli(adipato de metileno-co-tereftalato); PTT, poli(tereftalato de trimetileno); PVOH, poli(alcohol vinílico); PVC, poli(cloruro de vinilo); PU, poliuretano; SBR, estireno-butadieno caucho.

El descubrimiento de nuevos enfoques sintéticos ha impulsado el desarrollo de nuevos poliésteres biodegradables, con propiedades equivalentes o incluso superiores a las de los polímeros convencionales.⁵⁸

Los poliésteres alifáticos/aromáticos muestran notables propiedades térmicas y mecánicas conferidas por las estructuras aromáticas, mientras que los ésteres alifáticos aseguran una biodegradabilidad adecuada del polímero. Generalmente, se sintetizan condensando dioles alifáticos, ácidos/ésteres dicarboxílicos alifáticos y ácidos/ésteres dicarboxílicos aromáticos. La presencia de fracciones alifáticas a lo largo del esqueleto de la cadena permite su biodegradabilidad, mientras que las fracciones aromáticas le otorgan buenas propiedades térmicas y mecánicas. Los poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables contienen típicamente una gran fracción de grupos éster alifáticos ya que tales grupos son mucho más electrofílicos que sus derivados análogos aromáticos. Por lo tanto, por encima de un umbral, la presencia de grupos aromáticos dentro de la cadena disminuye notablemente o incluso suprime la biodegradabilidad del material resultante⁵⁸. En la tabla 5 se enumeran diferentes materiales comerciales disponibles de poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables.^{60,61}

En nuestro grupo de investigación se han logrado sintetizar copoliésteres alifáticos/aromáticos, a través de los monómeros HDL y NDA usando catalizador de G2. Los dos monómeros usados contienen dobles enlaces que se coordinan fácilmente al centro activo de rutenio en el catalizador G2, ya que ninguno de ellos posee grandes grupos voluminosos que pudieran impedir esta acción. La diferencia radica principalmente en las velocidades de propagación de cada uno, mientras que el monómero NDA abre rápidamente su estructura anular debido a la alta tensión ejercida por el anillo de cinco miembros, el monómero HDL de diecisiete miembros no posee tensión anular, abrirán su estructura más lentamente; aunque se ha demostrado que en la metátesis de macrociclos (monómero HDL) la fuerza motriz de la polimerización vía ROMP no es la liberación de la baja tensión anular, sino la ganancia entrópica del sistema (ΔS), de pasar de un monómero cíclico a una cadena lineal. Los resultados expresados en la investigación confirmaron la mejora en las propiedades termomecánicas del material a través de la copolimerización de los dos monómeros y su entrecruzamiento con un agente químico.⁶

Tabla 5. Poliésteres alifáticos/aromáticos biodegradables disponibles comercialmente.

Material polimérico	Nombre comercial	Aplicación
Poli(adipato de butileno-co-tereftalato), PBAT	Ecoflex®	Películas de embalaje, películas agrícolas, bolsas de compost, aplicaciones recubiertas.
Poli(adipato de butileno-co-tereftalato), PBAT	Enpol G8060	Películas de embalaje, bolsas de plástico, modificador PLA, películas de alta calidad.
Poli(adipato de butileno-co-tereftalato), PBAT	Skygreen™ SG300	Extrusión, película, hoja.
Poli(adipato de butileno-co-tereftalato), PBAT	Origo-Bi® (ex Eastar Bio®)	Bolsas de plástico, sacos de plástico, sobres de plástico
Poli(succinato de etileno-co-tereftalato), PEST	Green Ecopet (fibra/resina de PET reciclado)	Fibras

PET, poli(tereftalato de etileno); PLA, poli(ácido láctico).

1.5. Biodegradabilidad: Rol de las enzimas de biodegradación

La degradación de polímeros se define como los "cambios químicos en un material polimérico que generalmente resultan en cambios indeseables en las propiedades del material en uso". Este proceso es un fenómeno irreversible que tiene lugar a través de la escisión de la cadena principal o de la cadena lateral de las macromoléculas. En condiciones naturales, la degradación del polímero puede ser inducida por procesos como fotólisis, oxidación, radiólisis, activación térmica, hidrólisis o actividad biológica.⁵⁸

La degradación de poliésteres naturales y sintéticos ha sido realizada con efectividad tanto en bacterias como hongos; pero debido a la insolubilidad en agua y la longitud de la cadena, los microorganismos no pueden asimilar poliésteres en su citoplasma, en donde principalmente se llevan a cabo los procesos bioquímicos. En lugar de ello, los microorganismos secretan enzimas extracelulares, que provocan la descomposición de

los materiales poliméricos. La descomposición se lleva a cabo a través de degradación enzimática; dicho proceso está mediado por agua, enzimas y microorganismos, y tiene lugar cuando la enzima cataliza reacciones de escisión en cadena para formar dos o más compuestos. Para desencadenar dicho proceso de degradación, las enzimas deben adsorberse en la superficie del sustrato, dando como resultado un proceso de erosión superficial. Las enzimas se encargan de depolimerizar las cadenas poliméricas hacia especies de menor peso molecular formando oligómeros, dímeros y monómeros que se vuelven solubles en agua; y posteriormente, estas moléculas más pequeñas se absorben dentro de las células microbianas a través de la membrana celular semipermeable, y luego son utilizadas por el microorganismo para producir moléculas más simples como dióxido de carbono, agua y biomasa.^{6,58}

Las enzimas son altamente específicas al sustrato y, por lo tanto, diferentes enzimas son responsables de la depolimerización de varios tipos de poliésteres. Las enzimas hidrolíticas se clasifican en: lipasas, esterasas, proteasas y cutinazas. Estas enzimas pertenecen al grupo de las serina-hidrolasas, las cuales se ha reportado que poseen la misma triada catalítica *Asp-His-Ser* en su sitio activo.⁶⁴⁻⁶⁷ En la tabla 6 se muestran algunas de las enzimas que se han utilizado para la biodegradación de diferentes poliésteres.⁶⁸

Cabe aclarar que las esterasas son específicas para ésteres de cadena corta, mientras que las lipasas hidrolizan sustratos de cadena larga. Las cutinazas se consideran con actividad enzimática entre las lipasas y las esterasas, ya que exhiben características de ambas. Las enzimas provenientes de microorganismo se consideran más ventajosas en comparación con las enzimas obtenidas de animales o plantas, debido a las diversas actividades catalíticas disponibles, mayores rendimientos, facilidad de manipulación genética, tasa de crecimiento rápido en condiciones experimentales más económicas, son más estables y su producción es más segura.

Otra consideración a tener en cuenta en la degradación enzimática es la complejidad del proceso, que resulta de la combinación de las características de los polímeros y muchos factores. Entre estos factores, las propiedades fisicoquímicas inherentes del polímero (es decir, composición monomérica, peso molecular, cristalinidad, reactividad química,

temperatura de fusión), la morfología superficial (es decir, área superficial, forma, tamaño, hidrofilia, permeabilidad al agua y características hidrofóbicas) y los parámetros como el pH, la temperatura, la humedad, la presencia de oxígeno, la salinidad y el suministro de nutrientes también deben tenerse en cuenta al considerar la biodegradación de los polímeros.⁵⁸

Tabla 6. Algunas enzimas utilizadas para la degradación de diversos polímeros.

Enzimas	Microorganismos	Polímeros biodegradados
Lipasas	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus arrhizus</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Sphingobacterium sp.</i> , <i>Cryptococcus sp.</i>	PCL, PLA, PBSA, PET
Esterasas	<i>Thermobifida alba</i> , <i>Leptothrix ap.</i> , <i>Alcanivorax borkumensis</i> , <i>Roseateles</i> <i>depolyerans</i> , <i>Rhodopseudomonas</i> <i>palustris</i> .	PET, PLA, PBSA, PBS.
Cutinasas	<i>Humicola insolens</i> , <i>Cryptococcus so.</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Thermobifida</i> <i>cellulosilytica</i> , <i>Aspergillus nidulans</i>	PCL, PLA, PBS, PBSA, PET.

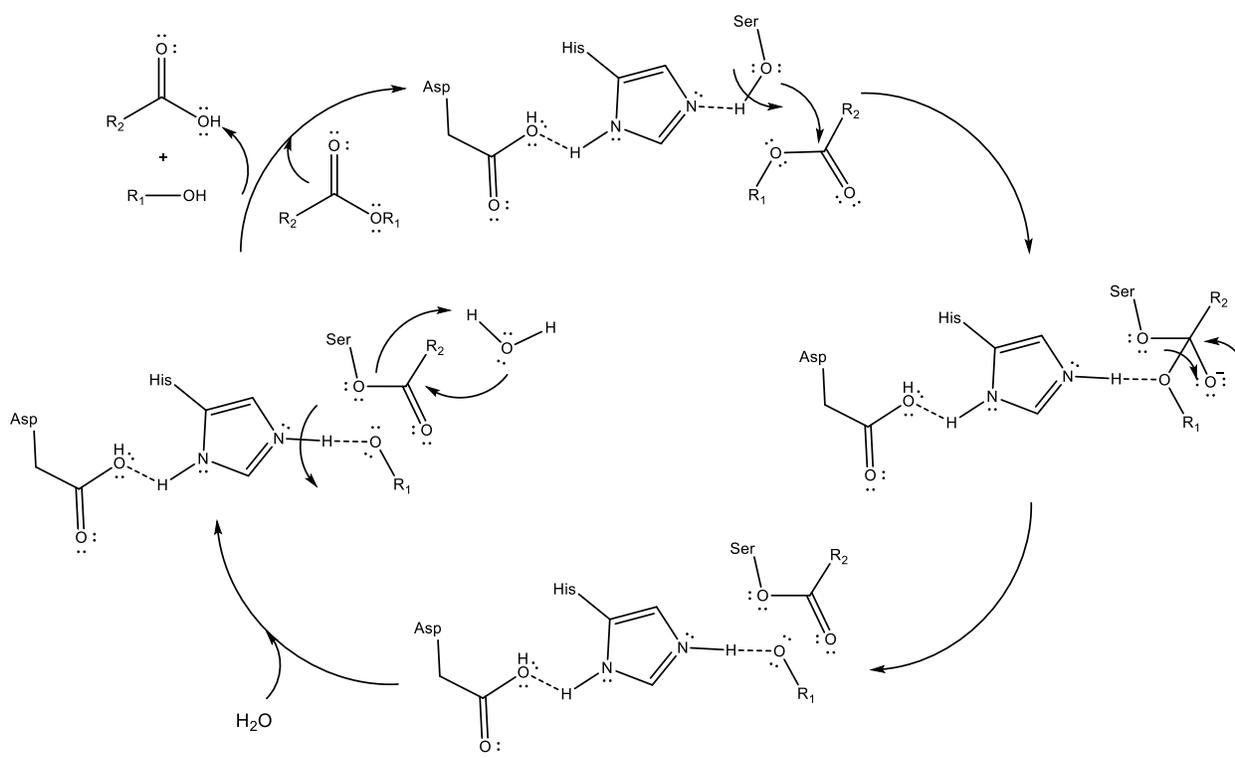
PCL, poli(ϵ -caprolactona); PET, poli(tereftalato de etileno); PLA, poli(ácido láctico); PBS, poli(butilensuccinato); PBSA, poli(butileno succinato-co-adipato).

1.5.1. Enzimas cutinasas

Naturalmente, las cutinasas juegan un papel importante en la patogénesis fúngica. Las cutinasas se encuentran en patógenos fúngicos (hongos o bacterias), que son capaces de degradar el enlace éster (R_1 -COO- R_2), el enlace dominante en la cutina.⁶⁴⁻⁶⁶ La cutina es el polímero cuticular de la capa externa de las plantas, y es un poliéster alifático derivado de monómeros de ácidos grasos omega de 16 carbonos como: ácido 16-hidroxi palmítico, ácido 9,16-hidroxi palmítico y ácido 10,16-hidroxi palmítico; y de ácidos grasos de 18 carbonos como: el ácido 18-hidroxi oleico, el ácido 9,10-epoxi-18-

hidroxiesteárico y el ácido 9,10,18-trihidroxiesteárico.^{69,70} Por lo tanto, la degradación enzimática es la alternativa más prometedora para la degradación de poliésteres.

La cutinasa pertenece a la familia de la serina-esterasas y su tríada catalítica consiste en *Ser-His-Asp/Glu*, que tiene una alta homología con la lipasa. El sitio activo de las cutinazas está formado por un residuo nucleofílico de serina (*Ser*), uno de histidina (*His*) que funciona como base general, y un residuo ácido que poder ser glutámico (*Glu*) o aspártico (*Asp*).⁷¹⁻⁷³ El mecanismo de hidrólisis del sustrato se puede observar en el esquema 11.



Esquema 11. Mecanismo de la tríada catalítica *Ser-His-Asp* involucrada en la degradación de ésteres.⁶

En el mecanismo de hidrólisis primeramente ocurre la activación del fragmento de *His*. Para ello, el anillo imidazol del fragmento de histidina lleva a cabo la formación de un puente de hidrógeno con el grupo carboxilato del fragmento de ácido aspártico, lo cual provoca un momento dipolar en el anillo de imidazol, teniendo como consecuencia el aumento del carácter básico de este. Posteriormente, sucede el ataque nucleofílico hacia el sustrato; en este caso, el fragmento activado de *His* lleva a cabo la formación de un

grupo alcóxico en el fragmento de *Ser*, el cual realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono de los grupos ésteres del sustrato, formando un intermediario tetraédrico enzima-sustrato, lo que da lugar a la ruptura del enlace C-O y así formar al intermediario acilo-enzima. Finalizando, después que ocurre la hidrólisis del sustrato, con ayuda de las moléculas de agua, se lleva a cabo la protonación del fragmento de *His* y el ataque nucleofílico al grupo acilo del intermediario acilo-enzima. Estas dos acciones permiten la liberación de un grupo alcohol y otro ácido proveniente del sustrato éster, y la regeneración de la triada catalítica de los fragmentos. ^{74,75}

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Disolventes y Reactivos

A continuación, se enlistan todos los reactivos y disolventes de partida, los cuales fueron comprados en Sigma-Aldrich y Tecsiquim, y se usaron tal como se recibieron de dichos proveedores.

Reactivos

- Diciclopentadieno (95 %)
- ω -6-hexadecenlactona (≥ 98 %)
- Anhídrido maleico (99 %)
- 2,5-di-*ter*-butilhidroquinona (99 %)
- Dicloro[1,3-*bis*(2-metilfenil)-2-imidazolidinilideno](bencilideno)(triciclohexilfosfina)rutenio(II) (97 %)
- Ácido clorhídrico (98 %)

Disolventes

- 1,2-dicloroetano anhidro
- *n*-hexano R.A.
- *N,N*-dimetilacetamida anhidra (DMAc)
- Cloroformo R.A.
- Metanol R.A.
- Tetrahidrofurano R.A. (THF)
- THF grado HPLC
- *N,N*-dimetilformamida R.A. (DMF)
- Dimetilsulfóxido R.A. (DMSO)
- 1,2,4-triclorobenceno R.A.
- Cloroformo-*d* (CDCl₃)
- DMSO-*d*₆
- THF-*d*₈
- Aceite natural de limón
- Piridina anhidra
- Tolueno R.A.
- Agua destilada

La enzima cutinasa *ANCUT-1* y la sal *tris*(hidroximetil)aminometano (≥ 99.8 %) para preparar el buffer utilizados para la biodegradación, fueron generosamente proporcionados por la Dra. Amelia Farrés de la Facultad de Química de la UNAM. La preparación del buffer consistió en preparar una solución madre de concentración igual

a 1 M. Para ello, se pesaron 6.3 g de la sal *tris*(hidroximetil)aminometano y disolvieron en 25 mL de agua destilada. Posteriormente, se midió el pH y este se corrigió a pH=9 añadiendo gotas de ácido clorhídrico. Finalmente, a partir de la disolución madre, se preparó una disolución de concentración igual a 50 mM, la cual fue usada como medio en la biodegradación.

2.2. Equipos

Durante el desarrollo de la investigación se emplearon diferentes técnicas de caracterización para los monómeros, homopolímeros, copoliésteres biodegradables y productos de la biodegradación, las cuales se mencionan a continuación:

- i. **Resonancia Magnética Nuclear (RMN):** Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN fueron realizados en espectrómetro VARIAN operado a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente. La realización de los análisis fue con base a 20 mg de muestra y disolventes deuterados como DMSO- d_6 , THF- d_8 y CDCl_3 .
- ii. **Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT):** Los espectros se realizaron con un espectrofotómetro *Thermo Scientific* NICOLET 6700 FT-IR equipado con una celda ATR de diamante, obtenidos en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .
- iii. **Ensayo de tensión:** Se empleó un equipo SHIMADAZU AGS-X siguiendo la Norma ASTM D1708. Para la caracterización se prepararon membranas por el método de “*solving casting*”, que posteriormente, fueron cortadas de acuerdo con la norma. El análisis fue realizado a una velocidad de 10 mm/min.
- iv. **Análisis termogravimétrico (TGA):** Se utilizó un equipo TA Instruments TGA50, usando atmosfera de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C.
- v. **Difracción de Rayos X (DRX):** En un difractómetro D-5000, se realizaron todas las muestras utilizando $K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$, en un intervalo de $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.
- vi. **Cromatografía de Permeación en Gel (GPC):** Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo VARIAN 9012, empleando una columna universal. Los pesos moleculares fueron determinados empleando estándares de poliestireno (PS) monodisperso. Para ello, se prepararon disoluciones con una concentración igual a

2 mg/mL de los polímeros, en THF (grado HPLC). Previo a la inyección de las muestras, se filtraron empleando filtros milipore (0.45 μm Φ de poro).

- vii. **Microscopia electrónica de barrido (SEM):** Se utilizó un equipo JEOL JSM-5900. Para la caracterización se prepararon membranas por el método de “*solving casting*”, a temperatura ambiente, y fueron recubiertas con oro. Para la obtención de las imágenes transversales, las membranas fueron cortadas con ayuda de una navaja Cutter. Las imágenes fueron realizadas a 3000x de aumentos con el uso de electrones retrodispersados.

2.3. Procedimientos experimentales

En esta sección, se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis del monómero NDA, los homopolímeros y los copoliésteres biodegradables; así como la preparación de membranas, la determinación del grado de entrecruzamiento y el estudio de biodegradación de copolímeros.

2.3.1. Síntesis de monómeros

Síntesis de NDA: Se preparó según el método reportado por Vargas *et. al.*⁷⁶ Se disolvieron 10 g (102 mmol) de anhídrido maleico (AM) en 35 mL de 1,2,4-triclorobenceno. La reacción se calentó a 180 °C y se mantuvo a reflujo, durante 30 minutos. Posteriormente, se añadió gota a gota una disolución de 6.74 g (102 mmol) de dicitopentadieno (DCPD) en 5 mL de 1,2,4-triclorobenceno, a la disolución de AM. La mezcla de reacción se mantuvo a 200 °C, durante 3 h. Terminada la reacción, se dejó reposar toda la noche; luego se precipitó en 60 mL de *n*-hexano, obteniéndose un sólido de color amarillo pálido, el cual se filtró y lavó con *n*-hexano frío. Finalmente, el sólido se recrystalizó varias veces en *n*-hexano caliente, logrando un producto sólido blanco cristalino. Rendimiento = 85.5 ± 4.2 %. El sólido obtenido fue la mezcla de los estereoisómeros *endo* y *exo* con un intervalo de temperatura de fusión de 130-133 °C. El anhídrido *cis*-5-norbornen-*exo/endo*-2,3-dicarboxílico se confirmó mediante ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.34 (t, 2H), δ (ppm) 6.32 (t, 2H), 3.60 (t, 2H), 3.51 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 3.01 (d, 2H), 1.79 (dt, 1H), 1.67 (dt, 1H), 1.59 (dt, 1H), 1.45 (dt, 1H). ¹³C-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 138.1, 135.6, 52.8, 48.8, 47.1, 46.9, 46.2, 44.2. Por

IR-FT se obtuvo en 3077 cm^{-1} (C=C-H), 2998 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} (C-H), 1844 y 1765 cm^{-1} (C=O).

2.3.2. Síntesis de homopolímeros

La obtención vía ROMP de los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL, se realizó con la siguiente metodología general: se preparó una disolución de 0.7 M del monómero en 1,2-dicloroetano anhidro (para HDL) o en la mezcla 1,2-dicloroetano anhidro/*N,N*-dimetilacetamida anhidro (DMAc) (para NDA), en un matraz, bajo atmósfera de nitrógeno [$\text{N}_{2(g)}$]. En agitación, se adicionó el catalizador de Grubbs de segunda generación (G2) (relación molar monómero:catalizador de 1,000:1) de concentración 0.01 M preparado en 1,2-dicloroetano anhidro. Cumplidas las 2 h de reacción a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, las polimerizaciones se inhibieron añadiendo 0.5 mL de etil vinil éter. Luego, la disolución de poli-NDA se vertió en un exceso de *n*-hexano, y la disolución poli-HDL se vertió en un exceso de metanol; ambas con 100 mg de estabilizador 2,5-di-*ter*-butilhidroquinona y gotas de HCl 1 N (para poli-HDL). Los polímeros resultantes se purificaron solubilizándolos en DMAc o cloroformo, y se precipitaron en *n*-hexano o metanol. Los polímeros obtenidos se secaron en un horno de vacío, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta alcanzar una masa constante.

- i. **poli-NDA:** El monómero NDA mostró una excelente actividad hacia la reacción de ROMP. El polímero obtenido fue un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento de $95.5 \pm 1.6\%$. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm) = 5.72 – 5.10 (m, 2H), 3.62 – 3.46 (m, 2H), 3.06 – 2.96 (m, 1H), 2.93 – 2.79 (m, 1H), 1.92 – 1.19 (m, 2H). IR-FT 3003 cm^{-1} (C=C-H), 2939 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} (C-H), 1854 cm^{-1} y 1731 cm^{-1} (C=O).
- ii. **poli-HDL:** El monómero HDL mostró alta actividad en la polimerización vía ROMP. El material obtenido fue un sólido de color gris claro con un rendimiento de $98.3 \pm 0.5\%$. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.40 – 5.30 (m, 2H), 4.04 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 2.27 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 2.02 – 1.88 (m, 4H), 1.60 (m, $J = 8.2, 4.1\text{ Hz}$, 4H), 1.35 – 1.24 (m, 14H). IR-FT 3007 cm^{-1} (C=C-H), 2918 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} (C-H), y 1731 cm^{-1} (C=O).

2.3.3. Síntesis de copoliésteres biodegradables

En la síntesis de la nueva familia de los copoliésteres biodegradables vía ROMP, se utilizaron diferentes relaciones molares de NDA:HDL = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, para poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5); respectivamente. Para ello, se utilizó una metodología general muy similar a la de los homopolímeros. Se preparó una disolución de 0.7 M, bajo atmósfera de $N_{2(g)}$ de los monómeros a copolimerizar, en 1,2-dicloroetano anhidro o una mezcla de 1,2 dicloroetano:DMAc (10:1) [para el caso de poli(1:1) y poli(1:2)]. Transcurridas las 2 h de reacción a 25 °C, las polimerizaciones se inhibieron añadiendo 0.5 mL de etil vinil éter. Posteriormente, las disoluciones se vertieron en un exceso de *n*-hexano, con 100 mg de estabilizador 2,5-di-*ter*-butilhidroquinona. Los copoliésteres resultantes se purificaron solubilizándolos en THF [para poli(1:1) y poli(1:2)] o cloroformo [para poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5)], y se precipitaron en *n*-hexano. Finalmente, fueron secado a vacío por 12 h. Los copoliésteres obtenidos fueron sólidos elásticos de coloración ligeramente amarilla y transparente; se notó que para el poli(1:1) la coloración era más intensas y menos elásticos que los demás copoliésteres. Entre los copoliésteres poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5) no se observaron visualmente diferencias significativas en cuanto a coloración y elasticidad. Los materiales resultantes mostraron rendimientos superiores al 85 %.

2.3.4. Preparación de membranas

Para la preparación de membranas se utilizó el método “*solving casting*”. Las membranas se prepararon disolviendo 1 g de polímero (poli-NDA o poli-HDL) o copoliéster [poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4), poli(1:5)] en 15 mL de THF. Posteriormente, la mezcla se filtró con algodón y se colocó en una caja Petri con un diámetro de 5 cm. La caja Petri se tapó dejando una abertura pequeña para promover una evaporación muy lenta. Posterior a la evaporación, las membranas fueron secadas a vacío durante 12 h, a temperatura ambiente.

2.3.5. Modificación de copoliésteres biodegradables

Se prepararon membranas por el método de “*solving casting*” de los nuevos copoliésteres poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5). Posteriormente, las membranas fueron entrecruzadas mediante un tratamiento térmico, a 100 °C, por 4 h. Terminado el tiempo, se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante toda la noche. Finalizado el proceso, las membranas fueron separadas de las cajas Petri con metanol, y luego secadas durante 12 h, a 40 °C, obteniéndose la serie de copoliésteres biodegradables modificados denominados como: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m, donde la letra “m” corresponde a la anotación de copoliésteres biodegradables modificados térmicamente.

2.3.6. Hinchamiento de copoliésteres biodegradables

A continuación, se expone el procedimiento para obtener el peso molecular promedio de los segmentos, entre los puntos de entrecruzamiento (\bar{M}_c , g/mol), de los copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m. Los valores de hinchamiento al equilibrio se obtuvieron por inmersión de piezas rectangulares de copoliéster biodegradable de 0.2 g, en tolueno anhidro, a 25 °C, durante 3 días; para así asegurar el estado de equilibrio entre el polímero-disolvente. Posteriormente, las muestras se secaron superficialmente, se pesaron en recipientes cerrados, y se registró la masa final.

Para el cálculo de la relación entre el hinchamiento volumétrico y el grado de entrecruzamiento se emplearon las ecuaciones ec. 2.1 y ec. 2.2, derivadas por Flory y Reyner:^{77,78}

$$-\left[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2\right] = \rho V_0 V_r^{\frac{1}{3}} / \bar{M}_c \quad \text{ec. 2.1}$$

donde:

V_r = fracción volumen de polímero, en la muestra de polímeros hinchado con disolvente.

χ = parámetro de interacción Flory-Huggins entre el polímero y el disolvente.

ρ = densidad del polímero, sin aditivos (g/cm³).

V_0 = volumen molar del disolvente ($\text{cm}^3/\text{g mol}$).

$\overline{M_C}$ = peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento (g/mol).

La densidad de entrecruzamiento $[\frac{v_c}{V_1}(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3})]$, para todos los polímeros modificados se determinó según la Ec.2.2, descrita por Flory-Rehner:⁷⁹

$$\frac{v_c}{V_1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = -2[V_r + \chi V_r^2 + \ln(1 - V_r)] \left[V_0 \left(2V_r^{1/3} - V_r \right) \right]^{-1} \quad \text{ec. 2.2}$$

donde:

v_c = número efectivo de cadena entrecruzadas.

V_1 = volumen de polímero sin hinchar (seco).

V_r = fracción volumen de polímero, en la muestra de polímero hinchado con disolvente.

χ = parámetro de interacción Flory-Huggins entre el polímero y el disolvente.

V_0 = volumen molar del disolvente ($\text{cm}^3/\text{g mol}$).

2.3.7. Biodegradación de los copoliésteres modificados

Para el estudio de biodegradación se usó una disolución acuosa de la enzima cutinasa *ANCUT-1* aislada del hongo *Aspergillus nidulans*; con una concentración de 1,000 unidades por mililitro (U/mL). El estudio de biodegradación se realizó de acuerdo con el diseño de experimento mostrado en la tabla 7. Para ello, se prepararon membranas de poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m; con dimensiones de 1 cm x 1 cm. A las muestras de los copoliésteres se les adicionó enzima en una sola ocasión durante todo el periodo del ensayo (solamente al inicio). Para cada copoliéster, se incluyó una muestra control, es decir, una muestra a la que no se le añadió enzima. Las muestras descritas se trabajaron por duplicado. El estudio de biodegradación se realizó bajo las siguientes condiciones: muestras poliméricas, secas y previamente pesadas, y se colocaron en viales de vidrio de 5 mL. Posteriormente, se les agregó un medio amortiguado con el buffer tris (pH = 9) en una relación polímero:buffer de 1:20, y finalmente, se agregó la misma cantidad de 1,000 U/mL de la enzima cutinasa, que de

buffer. Las muestras se mantuvieron cerradas en atmosfera de aire, sin agitación, a una temperatura constante de 35 °C, por 30 días.

Tabla 7. Datos iniciales de masa (g) para el estudio de biodegradación de las membranas poliméricas de la serie copoliésteres biodegradables. Duración del ensayo fue de 30 días.

Copoliésteres modificados	Muestra control masa inicial [g]	Muestras de copoliésteres, masa inicial [g]
poli(1:1) _m	0.0155	0.0147
		0.0145
poli(1:2) _m	0.0198	0.0184
		0.0191
poli(1:3) _m	0.0218	0.0233
		0.0201
poli(1:4) _m	0.0208	0.0201
		0.0222
poli(1:5) _m	0.0272	0.0295
		0.0285
poli-HDL	0.0315	0.0284
		0.0305

CAPÍTULO 3

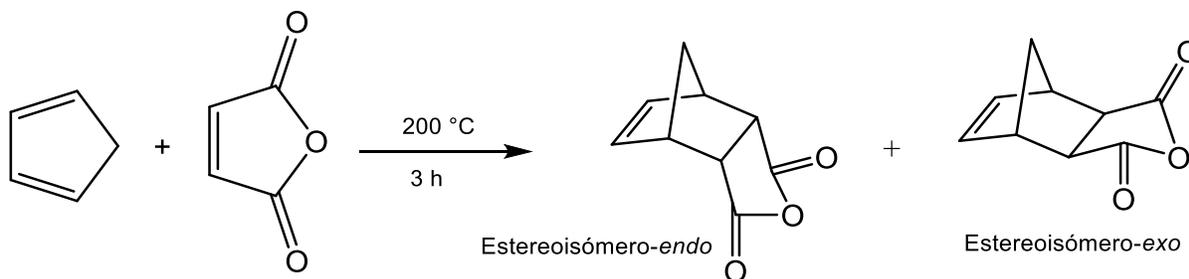
CAPITULO 3: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el aumento de los desechos poliméricos y la falta de métodos de gestión adecuados,¹ disponer de nuevos materiales, con buenas propiedades termomecánicas, biodegradables, biocompatibles y con baja o nula toxicidad de sus productos de degradación; representa un gran reto en la actualidad. En ese sentido, los poliésteres biodegradables surgieron como alternativa a los polímeros convencionales,^{58,60-63,68} debido a que la presencia de los grupos ésteres en su estructura los hacen susceptibles a la hidrólisis enzimática.^{64,67,69-75} A pesar de que los poliésteres se caracterizan por tener excelentes propiedades de biodegradación, especialmente los poliésteres alifáticos, estos a su vez presentan bajas propiedades termomecánicas, las cuales se han reportado que pueden ser mejoradas por copolimerización y/o entrecruzamiento.^{58,59} Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue el diseño, síntesis y caracterización de una nueva familia de poliésteres biodegradables con mejoras en sus propiedades termomecánicas, empleando diferentes relaciones molares de los monómeros de NDA y HDL. La selección de estos monómeros se realizó considerando que el NDA facilita el entrecruzamiento por tratamiento térmico, por lo que se puede prescindir de un agente entrecruzante. Generalmente, los agentes entrecruzantes mejoran las propiedades mecánicas y disminuyen el grado de cristalinidad; pero éstos suelen ser tóxicos. Por otro lado, el uso del monómero HDL mejora considerablemente las propiedades térmicas y a su vez aporta los grupos ésteres, los cuales, mediante la hidrólisis enzimática, propiciarán la biodegradación de los materiales. En el presente capítulo se describe la síntesis y caracterización del monómero NDA, y de los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL. Conocer las propiedades y características de cada homopolímero, será fundamental para alcanzar el objetivo final, la obtención, caracterización y estudio de biodegradación de una nueva familia de poliésteres.

3.1. Síntesis de monómero NDA

Como primer paso del estudio, se realizó la síntesis del monómero NDA, la cual se llevó a cabo mediante la reacción de Diels-Alder (esquema 12), a una temperatura de 200 °C, empleando el dicitropentadieno (DCPD) (el cual se crakeo *in situ*, obteniéndose el dieno ciclopentadieno CPD) y el dienófilo anhídrido maleico (AM). En esta reacción la especie

conocida como dienófilo, provee dos electrones π , mientras que el dieno aporta cuatro electrones π al medio de reacción. Los productos de adición de esta reacción contienen dos nuevos enlaces sigma y un nuevo enlace π , el cual este situado entre los dos dobles enlaces del dieno inicial. Los productos de la reacción se aislaron usando *n*-hexano como disolvente, obteniendo la mezcla de dos estereoisómeros: *endo* (producto cinético) y *exo* (producto termodinámico), con un rendimiento igual a $85.5 \pm 4.2 \%$, y un intervalo de temperatura de fusión de 130 - 133 °C. La ausencia de un proceso de separación fácil y eficiente para estos dos estereoisómeros ha impedido el desarrollo de notables polímeros funcionales a gran escala.



Esquema 12. Reacción Diels-Alder entre AM (dienófilo) y CPD (dieno) para la obtención de NDA (representación de la mezcla de sus dos estereoisómeros).

La obtención del monómero NDA se confirmó por $^1\text{H-RMN}$. En la figura 5 se observa el espectro correspondiente, en donde se muestran los desplazamientos químicos de los dobles enlaces de ambos estereoisómeros,⁸⁰ bien definidos, en las regiones de $\delta = 6.34$ ppm (*exo*) y $\delta = 6.31$ ppm (*endo*). Las señales restantes a $\delta = 3.45, 3.01, 1.67$ y 1.45 ppm (*exo*) y a $\delta = 3.6, 3.51, 1.79, 1.59$ ppm (*endo*), en ambos casos demuestran la formación del anillo de anhídrido de norborneno. El contenido de estereoisómeros *exo/endo* se determinó mediante el espectro $^1\text{H-RMN}$, para ello se utilizaron las integraciones de las señales provenientes de los dobles enlaces olefínicos de cada especie, para dar como resultado un porcentaje de 74 % del isómero *exo* y 26 % del isómero *endo*.

Adicionalmente, la estructura de ambos estereoisómeros fue corroborada por espectroscopia de $^{13}\text{C-RMN}$ (figura 6). Realizando el análisis de las señales características de los dobles enlaces,⁸⁰ para uno y otro estereoisómero, que encontró que en la región de $\delta = 138.1 - 138.0$ ppm aparecen las señales del estereoisómero *exo*,

y en $\delta = 135.6 - 135.5$ ppm las señales del estereoisómero *endo*. Las señales restantes en el espectro a $\delta = 48.8, 46.9$ y 44.2 ppm (*exo*) y a $\delta = 52.8, 47.1$ y 46.2 ppm (*endo*), revelan la formación del anillo de anhídrido de norborneno.

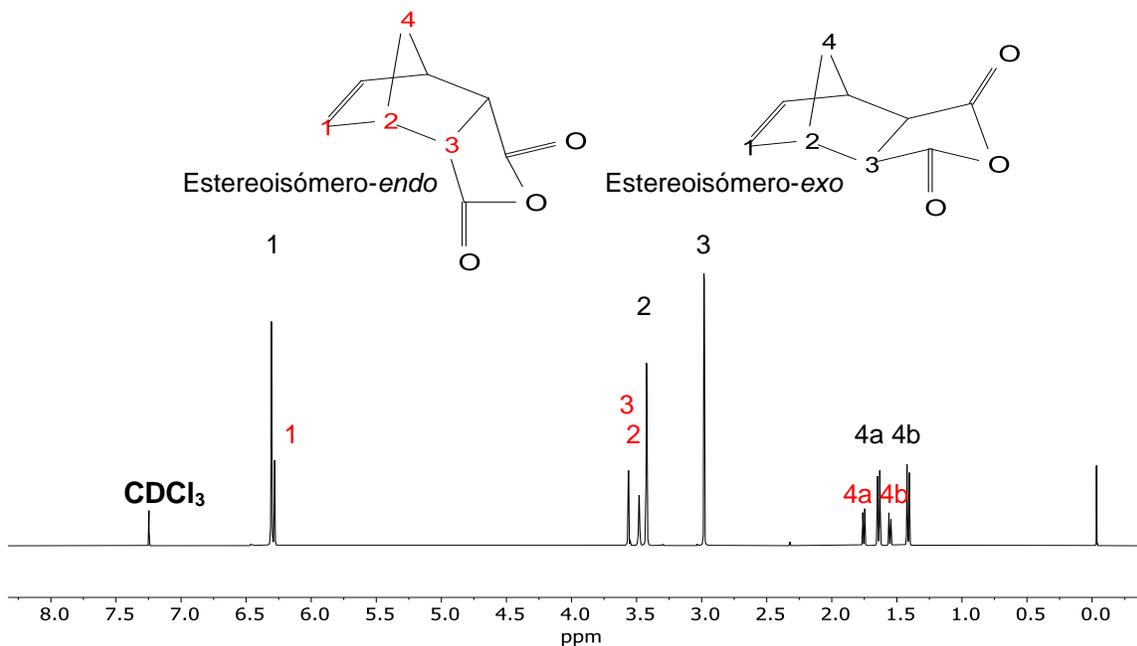


Figura 5. Espectro ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) de la mezcla de estereoisómeros *exo-endo* del NDA.

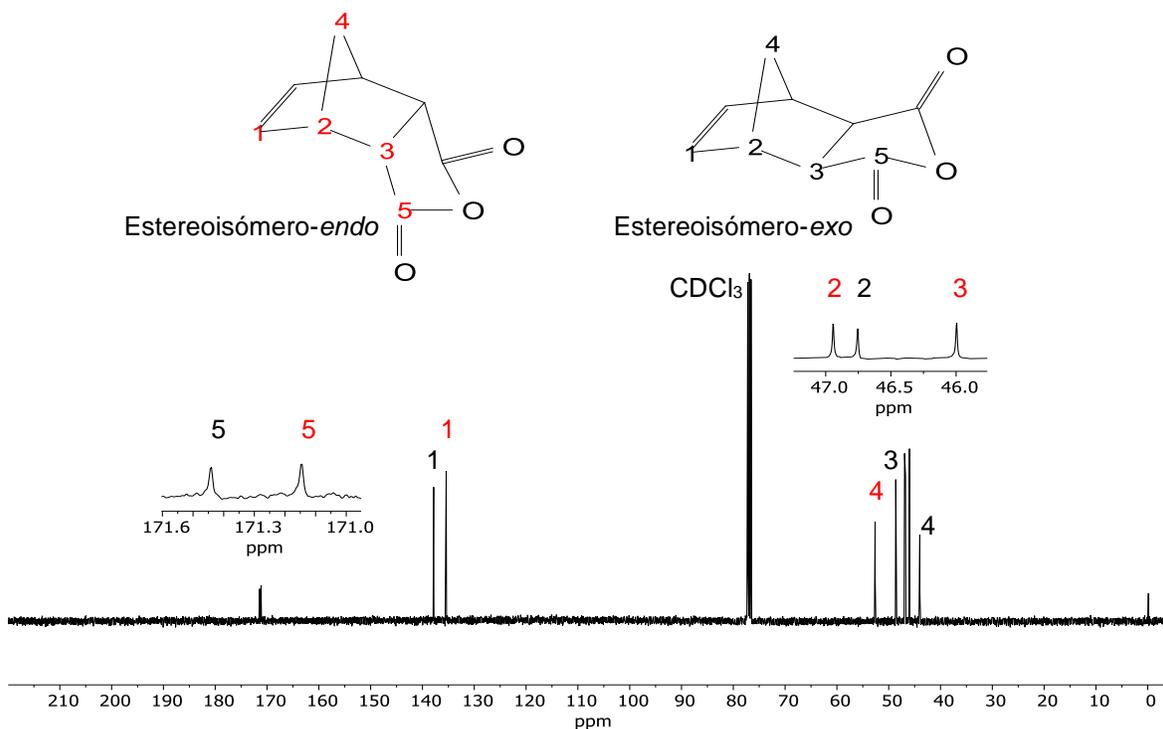


Figura 6. Espectro ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) de la mezcla de estereoisómeros *exo-endo* del NDA.

El estereoisómero *endo* (producto cinético) se obtiene a bajas temperatura y su formación es favorecida aun cuando se presentan impedimentos estéricos entre los carbonos del doble enlace y los oxígenos del grupo cetona. Este estereoisómero se obtiene con relativa facilidad debido a que su estado de transición es inusualmente estable por el traslape favorable entre los orbitales *p* del dieno y el dienófilo. Por otro lado, el estereoisómero *exo* (producto termodinámico) se obtiene a altas temperaturas, y presenta además un menor impedimento estérico, por lo que se obtiene con mayor facilidad que estereoisómero *endo*. Cabe aclarar que la reacción Diels-Alder es un equilibrio reversible y considerando que el producto más estable es menos propenso a esta reversibilidad, la obtención del estereoisómero *exo* es favorecido sobre el estereoisómero *endo*.⁵ La importancia de favorecer el estereoisómero *exo* radica en que los monómeros preparados a partir de anhídridos con alto contenido *exo*, se caracterizan por ser muy favorable hacia la ROMP.⁸¹

La caracterización del monómero NDA empleando FT-IR por reflectancia de ATR se muestra en la figura 7. Las señales características son las siguientes: en 3077 cm^{-1} se observa una banda de baja intensidad correspondiente a la tensión C-H de los carbonos de la insaturación (C=C-H). En 2998 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} se presentan tres bandas de tensión correspondiente al enlace C-H. Asimismo, en 1844 y 1765 cm^{-1} se observan dos señales muy intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo presente en el grupo anhídrido (C=O).

El NDA obtenido en esta investigación arrojó un rendimiento superior al $85.5 \pm 4.2\%$, lo que está acorde con los resultados obtenidos, anteriormente, por nuestro grupo de investigación.^{6,76,82} A pesar de que no se logró obtener solamente el estereoisómero *exo* (que es más favorable hacia la ROMP que el estereoisómero *endo* debido a las interacciones estéricas entre las cadenas de polímero en crecimiento y el monómero entrante),⁸³ se ha demostrado que el empleo de la mezcla de estereoisómeros *endo/exo* del NDA polimeriza con altos porcentajes de conversión usando catalizadores Ru-alquilidenos,^{6,82,84,85} a pesar de polimerizar más lentamente que el estereoisómero *exo* puro.⁸¹

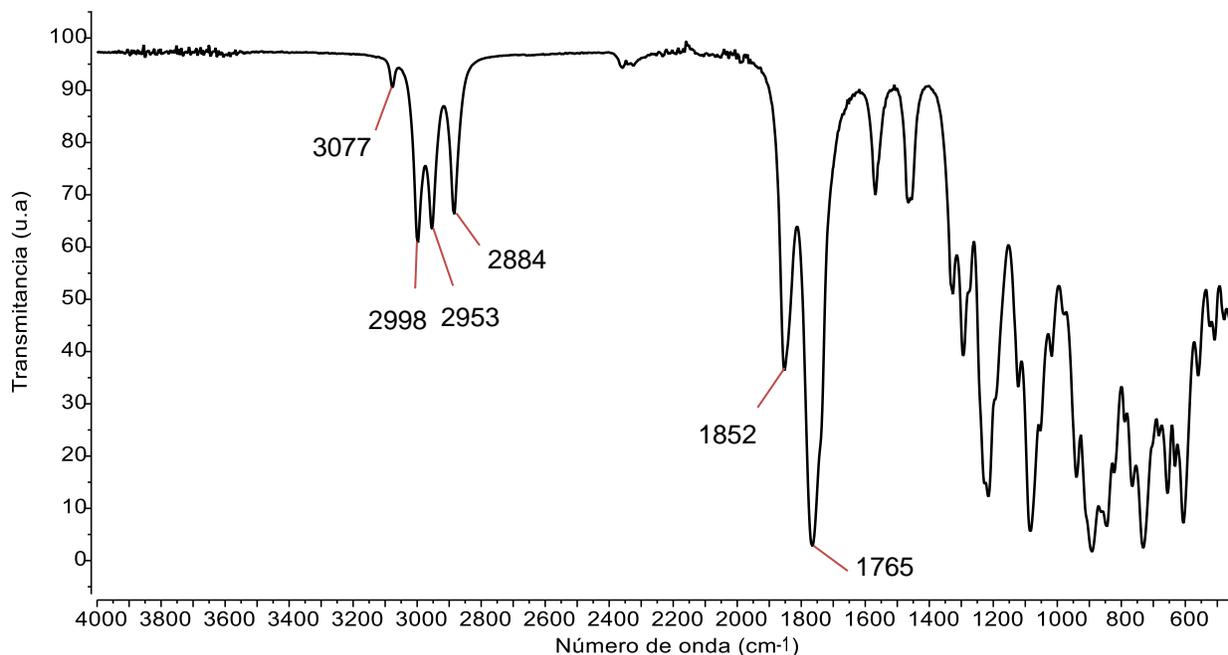


Figura 7. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del monómero *exo/endo* NDA.

3.2. Síntesis de polímeros

Entre todas las poliolefinas, los polímeros de olefina cíclicas como los polinorbornenos, ofrecen excelentes propiedades termomecánicas que se asemejan a los costosos polímeros de alto rendimiento. Por ejemplo, polímeros a base de polinorbornenos se utilizan como fotoprotectores (157 nm), membranas de separación de CO₂ o polímeros termoestables de alta temperatura de transición vítrea (T_g). Las propiedades de estos materiales derivan de su columna vertebral saturada, y de la rigidez en la cadena impuesta por la rotación restringida entre dos monómeros vecinos; además, de ser químicamente inertes.⁸¹ Los derivados de norbornenos que contienen un grupo anhídrido (como el NDA) son materiales funcionales, debido a la reactividad de estos grupos;⁸⁶ y muestran amplias aplicaciones, por lo que son objeto de estudio por la comunidad científica.^{12,21,50,76} El grupo anhídrido se puede transformar fácilmente en ácido carboxílico o carboxilato, y también puede reaccionar con otros grupos funcionales como el grupo amina, lo que amplía aún más su campo de aplicación. En ese sentido, la ROMP ha sido utilizada en la preparación de polinorbornenos que contienen un grupo anhídrido,^{6,9,82,87} a pesar de que la síntesis de tales polímeros es desafiante, debido a la alta polaridad del grupo anhídrido. La copolimerización vía ROMP del NDA, y otro monómero

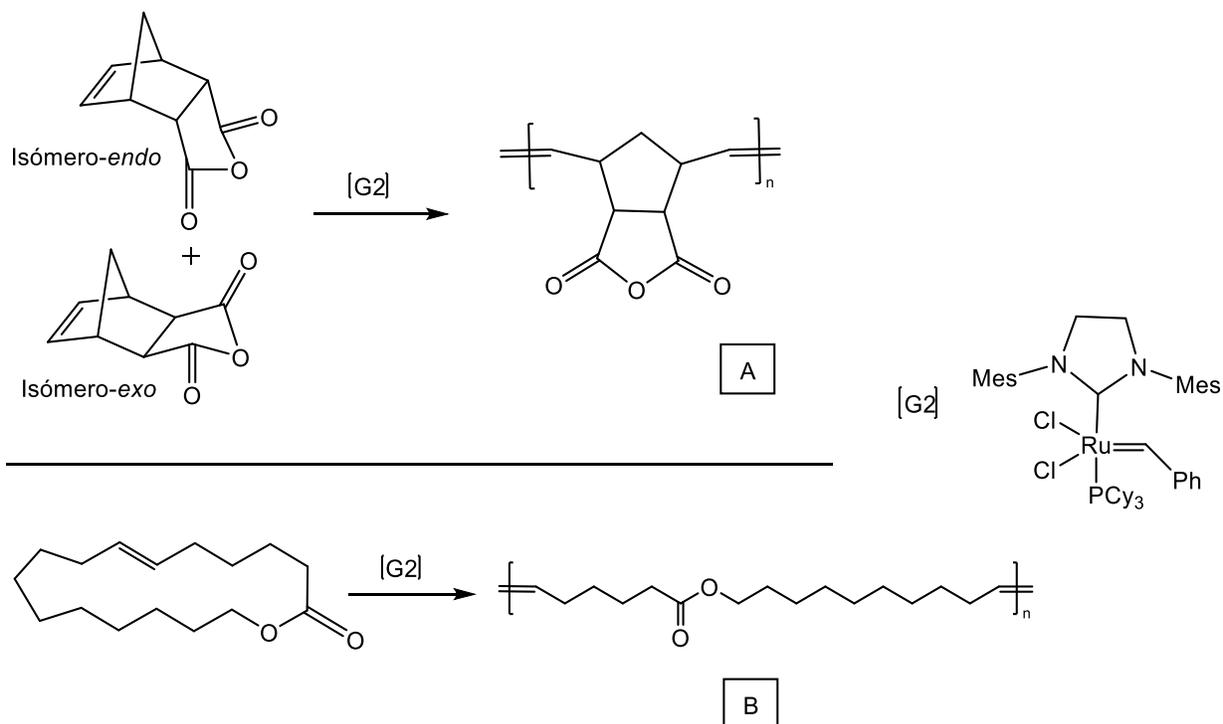
con capacidad de biodegradación, para la obtención de nuevos materiales biodegradables es de vital importancia. La síntesis del NDA está madura en la industria,⁸⁸ y por lo tanto se encuentra disponible comercialmente con buenas propiedades termomecánicas y excelente reactividad del grupo anhídrido. Así, seleccionando adecuadamente un co-monómero, se pueden obtener nuevos materiales biodegradables con importantes aplicaciones industriales.

Por otro lado, los poliésteres alifáticos derivados de materias primas renovables, recientemente, han llamado la atención, debido a sus amplias aplicaciones potenciales, y sostenibilidad. Las macrolactonas se pueden obtener de la cadena completa de ácidos grasos a través de la *self*-metátesis.⁹ Uno de los métodos efectivos para la producción de polímeros a base de macrolactonas es a partir de la ROMP, utilizando catalizadores de Ru-alquilideno (G1 y G2) y Ru-vinilideno. Esta ruta permite la formación de productos de alto peso molecular con excelentes propiedades térmicas, que ha llevado a su uso en una amplia gama de aplicaciones, desde el tipo de productos básicos hasta materiales de ingeniería.^{9,10,62,63,89} Entonces en búsqueda de nuevas soluciones sostenibles a la contaminación por plástico, nuestro grupo de investigación, con base en el monómero HDL logró sintetizar el poli-HDL lineal insaturado con notable propiedad termomecánica;¹⁰ y además estudió que la inclusión de grupos ésteres mediante el HDL favorece la biodegradación en copolímeros.⁶ El gran número de unidades del grupo metileno (-CH₂) en la columna vertebral permite que estos polímeros tener una estructura molecular similar a la del polietileno de alta densidad (HDPE).⁹⁰

Por lo tanto, con base en todo lo descrito anteriormente, en la siguiente sección se presenta la síntesis y caracterización los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL, vía ROMP; así como la de los copoliésteres biodegradables, con base en los monómeros NDA y HDL a diferentes relaciones molares, usando la misma metodología de los homopolímeros. Los copolímeros, una vez sintetizados, serán entrecruzados sin usar un agente entrecruzante, en búsqueda de mejorar sus propiedades termomecánicas, para ampliar su aplicación en la industria.

3.2.1. Síntesis de homopolímeros

La segunda parte de la investigación consistió en realizar la homopolimerización de los monómeros NDA y HDL vía ROMP, según muestra el esquema 13 (reacciones A y B, respectivamente), utilizando el catalizador G2. Ambas reacciones mostraron buena actividad hacia la reacción de ROMP, debido a los altos rendimientos obtenidos: $95.5 \pm 1.6 \%$ para el poli-NDA, y $98.3 \pm 0.5 \%$ para el poli-HDL. Ambos resultados estuvieron de acuerdo con lo reportado.^{6,10,84,91}



Esquema 13. Polimerización los monómeros NDA (A) y HDL (B) usando catalizador de Grubbs de segunda generación (G2).

La habilidad para que un determinado monómero pueda experimentar fácilmente la ROMP, depende de la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS), así como de la concentración de equilibrio del monómero. En la mayoría de las polimerizaciones convencionales de monómeros cíclicos de tres a cinco miembros, la fuerza motriz de la conversión monómero-polímero es el alivio de la tensión del anillo. En este caso, hay una disminución de la entalpía ($\Delta H < 0$) que provoca que los monómeros polimericen fácilmente. La energía libre de Gibbs (ΔG) es principalmente dependiente de ΔH , y la

concentración al equilibrio del monómero es baja. Cabe señalar que, también habrá un acompañamiento de la disminución de la entropía del sistema ($\Delta S < 0$) debido a una pérdida en los grados de libertad de traslación de la creciente cadena polimérica, pero la contribución entálpica prevalece, por lo que ocurre la polimerización.^{92,93} Debido a lo anterior, las polimerizaciones vía ROMP, pueden estar acompañadas por la formación de oligómeros cíclicos, en un bajo porcentaje (1-3 %).²¹

Derivados funcionalizados del norborneno, como el NDA, se caracterizan por ser olefinas cíclicas que poseen un grado de tensión > 5 kcal/mol, lo que favorece la ROMP.⁵¹ En el presente trabajo, la obtención del poli-NDA (esquema 13, *reacción A*) se observó después de 5 min de la adición del catalizador, mediante un aumento de la viscosidad, la cual siguió aumentando hasta la aparición de un precipitado blanco en la mezcla de la reacción, debido a la pobre solubilidad del producto, en 1,2-dicloroetano.⁹⁴ Dicho inconveniente fue solucionado mediante la adición de DMAc, a la mezcla de reacción. Con ello, desapareció el precipitado blanco, y debido al aumento la polaridad de la disolución la reacción no se gelificó.

Por otro lado, a medida que el tamaño del anillo aumenta, típicamente ≥ 14 átomos, hay un mínimo de tensión anular o ésta es despreciable, y los átomos pueden adoptar configuraciones de enlace con ángulos y longitudes de enlace casi ideales. Entonces, en lugar de depender de la ganancia entálpica de aliviar la tensión del anillo, la polimerización es impulsada por dos fuerzas importantes: un fenómeno conocido como entropía de mezcla; y un aumento en la entropía conformacional, conforme el macrociclo se abre para adoptar su forma lineal (ROMP-ED). El primer componente describe la tendencia de reacciones químicas para progresar hacia mezclas de reactivos y productos en ausencia de un componente entálpico significativo. En ausencia de la tensión anular, hay poca diferencia entálpica entre las olefinas y el polímero. Así, la contribución de la entropía de la mezcla se vuelve significativa, y la polimerización es conducida hacia un equilibrio de anillos y cadenas. La entropía de la mezcla es complementada por un segundo factor entrópico. Cuando se abren los macrociclos, el número de microestados rotacionales y vibratorios aumentan, lo que resulta en un aumento total de la entropía conformacional del sistema. Por lo tanto, la contribución de estos dos parámetros

entrópicos explica por qué los macrociclos pueden polimerizar fácilmente.^{92,93} Ejemplo de ello, es la *reacción B*, mostrada en el esquema 13. Así, para la obtención de la poli-HDL no fue necesario la adición de ningún otro disolvente, como en el caso de la *reacción A*, debido a que la polimerización ocurrió satisfactoriamente, una vez adicionado el catalizador G2. Se registró un aumento de la viscosidad con respecto al tiempo de reacción, alcanzado la gelificación a los 70 min.

Luego de terminada la síntesis y precipitación de los homopolímeros, se procedió a la purificación de ambos homopolímeros; para el poli-HDL se utilizó THF, y para el poli-NDA se empleó el DMAc. Posteriormente, se hizo un estudio de solubilidad (tabla 8) en diferentes disolventes orgánicos no polares, polares y disolventes verdes (este se incluyó con la finalidad de sustituir disolventes no amigables con el medio ambiente).

Tabla 8. Solubilidad de los polímeros poli-NDA y poli-HDL en diversos disolventes orgánicos a 25 °C.

Disolventes	ϵ^a	poli-HDL	poli-NDA
1,2,4-triclorobenceno	2.2	✓	❖
Aceite de limón ^f	2.3	✓	❖
Tolueno	2.4	✓	❖
Cloroformo	4.8	✓	❖
THF ^b	7.6	✓	❖
1,2-dicloroetano	10.7	✓	❖
Piridina	12.5	✓	✓
DMF ^c	36.7	❖	✓
DMAc ^d	37.8	❖	✓
DMSO ^e	46.6	❖	✓

^a Constante dieléctrica a 20 °C.^{95,96} ^b Tetrahidrofurano; ^c N, N-dimetilformamida;

^d N, N-dimetilacetamida; ^e dimetilsulfóxido; ^f limoneno (63 %).

❖ Insoluble

✓ Soluble

Los resultados de la tabla 8 muestran que la poli-HDL, sólo se disuelve en disolventes no polares y de polaridad intermedia, lo que está acorde con la estructura del polímero.

La poli-HDL presenta una estructura lineal, compuesta principalmente por cadenas alifáticas no polares, y grupos ésteres. Gracias a ello, puede usarse en disolventes no polares orgánicos, incluyendo los disolventes verdes como el aceite de limón (limoneno), hasta en disolventes de polaridad intermedia. Contrariamente, el poli-NDA solo se disuelve en disolventes polares, ya que este está compuesto por una estructura rígida con grupos anhídridos que aumentan su polaridad. Por lo tanto, el intervalo de disolventes a usar se limita a disolventes polares, los cuales generalmente son muy difícil de extraer de los materiales debido a su alta temperatura de ebullición.

Con base a los resultados mostrados en la tabla 8, los análisis de caracterización fisicoquímica se realizaron en DMSO para el poli-NDA, y en cloroformo para la poli-HDL. Por lo tanto, conociendo los disolventes a usar, en la figura 8 se muestra el espectro de resonancia ^1H -RMN del poli-NDA, el cual corrobora la obtención de dicho compuesto, de acuerdo con el siguiente análisis:

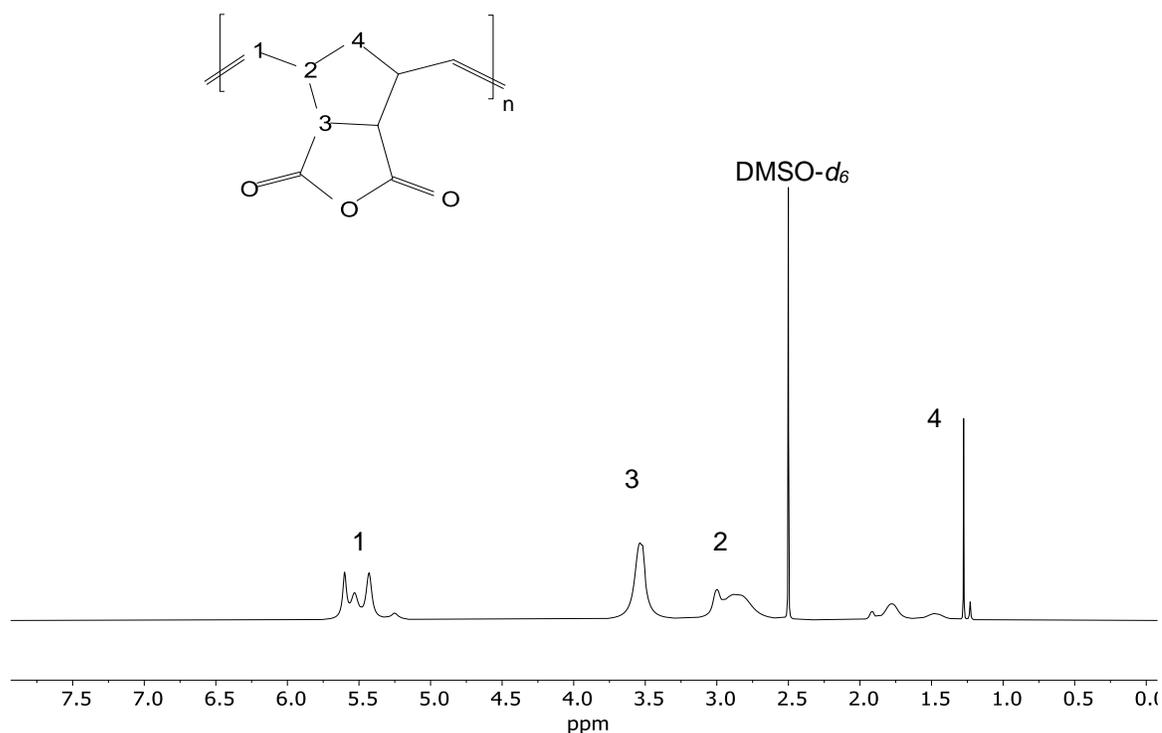


Figura 8. Espectro ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6) del polímero poli-NDA.

Con base en el espectro ^1H -RMN que se muestra en la figura 8, las señales en la región de $\delta = 5.72 - 5.10$ ppm corresponden a los protones de los dobles enlaces, e indican la presencia de los isómeros *cis/trans*. Sin embargo, para este estudio no se pudo

determinar exactamente dicho porcentaje debido a que las señales de cada isómero se encuentran traslapadas. Este comportamiento poder ser atribuido a que el monómero de NDA que fue polimerizado, estaba constituido por una mezcla *endo/exo*, que contribuye con diferentes entornos químicos y, por ende, variaciones en los desplazamientos químicos. A pesar de ello, visualmente se puede observar que ambos isómeros se forman en una proporción similar, lo que está acorde con las investigaciones reportadas, en las que se emplea el catalizador G2.^{11,76} Los picos que se encuentran en las regiones $\delta = 3.62 - 3.46$ ppm y $\delta = 2.93 - 2.79$ ppm, confirma la presencia del anillo de cinco miembros. Las señales que se observan en la región $\delta = 1.92 - 1.19$ ppm pertenecen al grupo metileno (-CH₂-), y corresponden a un intervalo debido a la presencia de la mezcla *endo/exo* del monómero del NDA. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 5.72 – 5.10 (m, 2H), 3.62 – 3.46 (m, 2H), 3.06 – 2.96 (m, 1H), 2.93 – 2.79 (m, 1H), 1.92 – 1.19 (m, 2H).

Paralelamente, se realizó la caracterización del poli-NDA empleando FT-IR por reflectancia de ATR, como se muestra en la figura 9. Las señales representativas se describen a continuación: en 3003 cm⁻¹ se observa la banda de media intensidad correspondiente a la tensión C-H de los carbonos de la insaturación (C=C-H); en la zona 2939 cm⁻¹ y 2857 cm⁻¹ se presentan con media intensidad, las bandas de tensión correspondiente al enlace C-H; por último, en 1854 y 1769 cm⁻¹ se observan dos señales muy intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carbonilo presente en el grupo anhídrido (C=O).

Por otro lado, la poli-HDL se obtuvo con un buen rendimiento, superior al 98.3 ± 0.5 %. Su estructura fue confirmada mediante espectroscopia de ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃), como se muestra en la figura 10. Las señales con un desplazamiento químico correspondientes a δ (ppm) = 5.40 – 5.30 pertenecen a los protones de las insaturaciones; en $\delta = 4.04$ ppm aparecen los protones unidos al oxígeno del grupo éster; a $\delta = 2.27$ ppm aparece la señal del grupo metileno (-CH₂-) vecino al grupo carbonilo (C=O); y el resto de las señales, en $\delta = 2.02, 1.60$ y $1.35 - 1.24$ ppm, representan los grupos metilenos (-CH₂-) de la cadena alifática.

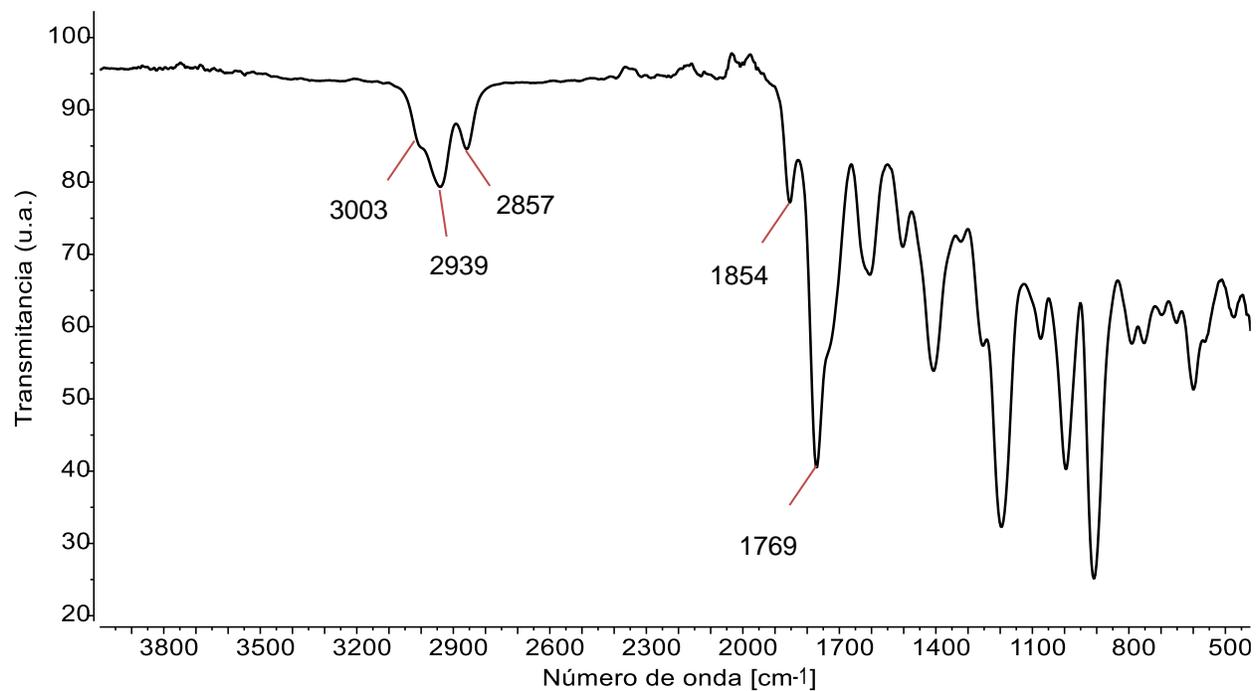


Figura 9. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del poli-NDA.

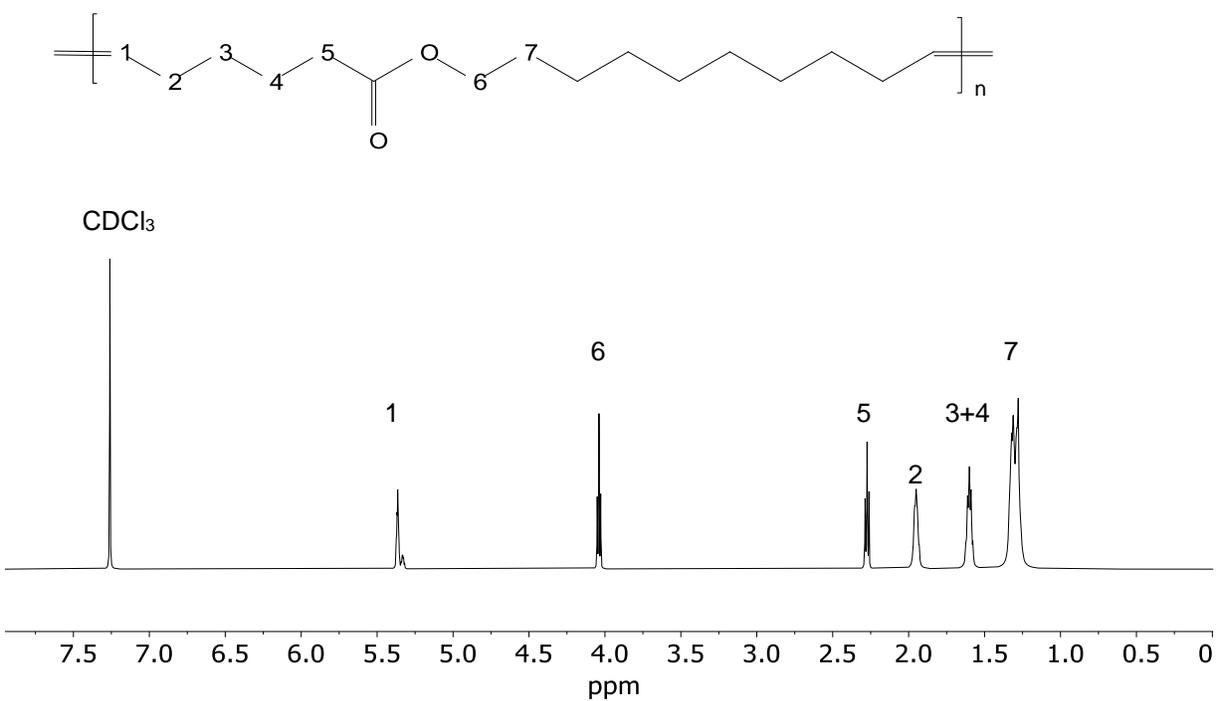


Figura 10. Espectro ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) del polímero poli-HDL.

Al igual que para el poli-NDA, la muestra obtenida de poli-HDL fue analizada usando la técnica complementaria de espectroscopia FT-IR por reflectancia de ATR, como se muestra en la figura 11. El espectro presenta las bandas características. El pico en la región de 3007 cm^{-1} corresponde a la tensión de C=C-H. Se observa también en 2918 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} las bandas de tensión fuertes de los enlaces C-H; y, por último, en 1731 cm^{-1} aparece una fuerte banda que pertenece al enlace C=O del grupo éster.

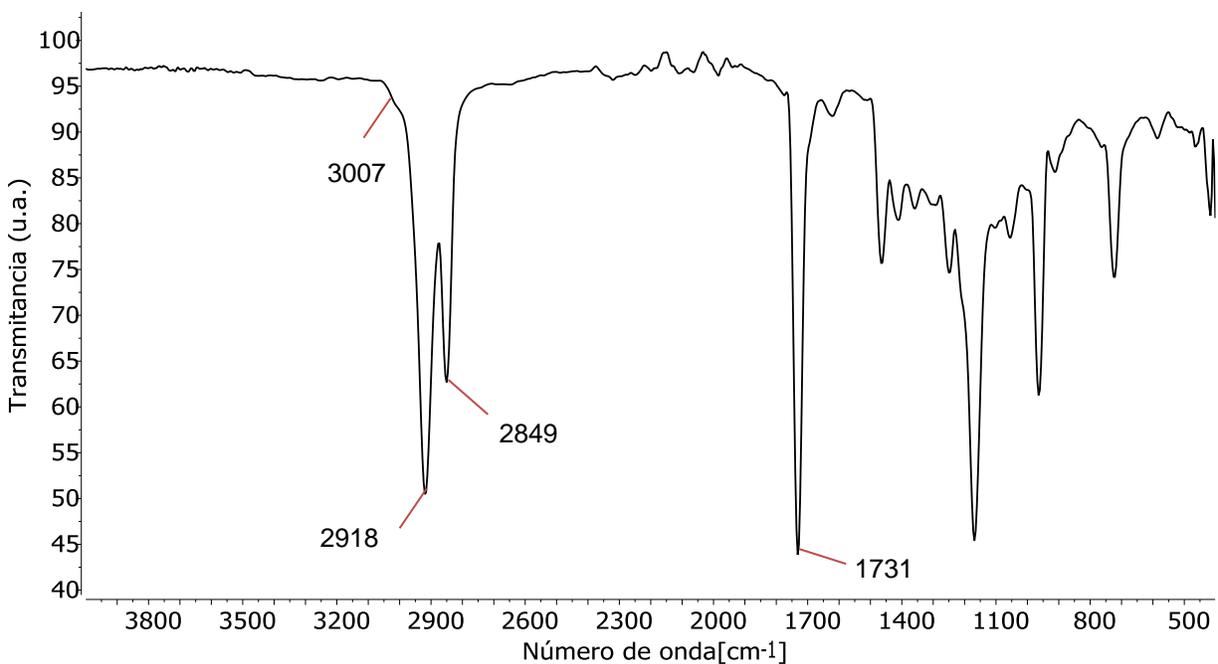


Figura 11. Espectro FT-IR por reflectancia de ATR del polímero poli-HDL.

En cuanto a la cuantificación del peso molecular de los homopolímeros, éste fue determinado mediante GPC, empleando THF como eluyente, usando estándares de poliestireno (PS) monodisperso. Para el homopolímero de poli-HDL se determinó un peso molecular promedio en número de $\bar{M}_n = 219,338\text{ g/mol}$ con un índice de polidispersidad (PDI) de 2.6. Es importante mencionar que, el peso molecular experimental fue muy similar a \bar{M}_n teórico, el cual se calculó según la relación monómero:catalizador de 1000:1, dando un resultado de $252,390\text{ g/mol}$. Los valores obtenidos de \bar{M}_n a pesar de que tienen el mismo orden numérico, difieren ligeramente, ya que la técnica usada arroja valores de \bar{M}_n relativos, en este caso a estándares de PS, que difiere estructuralmente de la poli-HDL. A pesar de ello, se demuestra que el catalizador G2 presenta una alta eficiencia en la polimerización de HDL (tiempo de 2 h,

25 °C), a pesar de la baja tensión del anillo. Con ello se confirma que los factores entrópicos favorecen el proceso de polimerización, como se ha explicado anteriormente. El \bar{M}_n para el poli-NDA no se pudo determinar experimentalmente debido a que es insoluble en los disolventes convencionales para GPC, como lo son cloroformo y THF. El peso molecular teórico calculado fue de 164,160 g/mol.

Por otro lado, el conocimiento de la estabilidad térmica de los materiales es de gran importancia, porque de ello prácticamente depende la aplicación final del producto. El comportamiento térmico de ambos homopolímeros fue determinado mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas obtenidos se muestran en la figura 12. Para el poli-NDA se observa una primera pérdida de masa en 188 °C (compuestos volátiles) y una segunda pérdida en 451 °C (descomposición total de polímero). Para la poli-HDL sólo se observa una pérdida de masa en 425 °C (descomposición total de polímero). Por otra parte se observa que el poli-NDA dejó un 21.0 % en masa de residuo, en comparación con el 4.6 % en masa de residuo que dejó la poli-HDL.

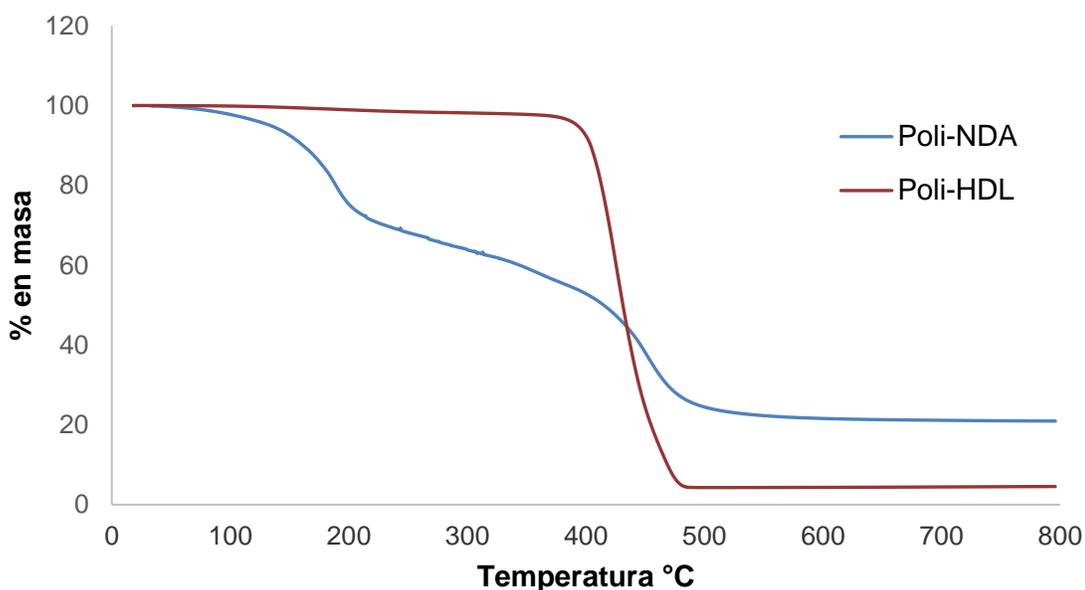


Figura 12. Termogramas determinados por TGA de los homopolímeros poli-HDL y poli-NDA.

En lo correspondiente a la T_{d10} , el poli-NDA mostró un valor de 161 °C; en comparación con poli(norborneno) (poli-NB) con un valor reportado igual a $T_{d10} = 418$ °C.⁹ Como se

puede observar, ambos materiales presentan una gran diferencia de estabilidad térmica. Esto se debe a que la incorporación del grupo anhídrido al norborneno disminuye drásticamente la estabilidad térmica. Sin embargo, precisamente la presencia del grupo anhídrido abre el campo de la investigación a nuevos materiales con excelentes propiedades, debido a que este grupo es fácilmente funcionalizable, además de brindar la posibilidad de efectuar el entrecruzamiento, con o sin un agente entrecruzante; y por ende, mejorar las características y propiedades de los nuevos polímeros a obtener a partir del NDA. En la figura 12 se observa que la poli-HDL presenta una $T_{d10} = 404$ °C, muy similar a la del poli-NB, la cual corresponde con una buena estabilidad térmica.

Por otro lado, para el análisis de las propiedades mecánicas para los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL, se realizó un ensayo de tensión, acorde a la Norma ASTM D1708. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 9, y se puede observar que el módulo de Young es mayor para el poli-NDA. Este comportamiento se debe a las cadenas que conforman a dicho polímero. El poli-NDA está constituido por cadenas más rígidas, es decir, se necesitaría mayor esfuerzo para estirar el material hasta llegar al punto de ruptura. En tanto, la poli-HDL, es un material compuesto básicamente de cadenas alifáticas lineales, las cuales son más flexibles y soportan una mayor deformación, lo que corresponde con el valor de máxima deformación obtenido, casi de 900 %. Tal porcentaje de deformación es muy interesante, debido a que puede ser equiparable con materiales elastoméricos como el hule, con deformación entre 400-900 %, según su peso molecular.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de los homopolímeros poli-NDA y poli-HDL, determinadas por el ensayo de tensión por triplicado, acorde con la Norma ASTM D1708.

Polímero	Módulo de Young ^a (E) [MPa]	Esfuerzo Máximo ^a (σ) [MPa]	Máxima Deformación ^a (ε _{max}) [%]
poli-HDL	98.0 ± 14.7	8.2 ± 0.79	892.4 ± 52.2
poli-NDA	171.9 ± 20.6	9.6 ± 0.5	6.2 ± 0.2

^a Se presenta el intervalo de confianza con base en la desviación estándar, n = 3.

Finalmente, la cristalinidad de ambos homopolímeros se determinó mediante análisis de difracción de rayos X en el intervalo de 2θ para $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Las figuras 13 y 14 muestran los patrones de difracción de rayos X del poli-NDA y la poli-HDL; respectivamente. En el caso del poli-NDA el patrón de difracción de rayos X muestra una región de distribución amorfa. De forma contraria, el patrón de difracción de rayos X para la poli-HDL muestra una región de distribución amorfa y una cristalina. Esta última región muestra un pico cristalino muy fuerte en 2θ de 22° y tres picos cristalinos débiles en 2θ de 24° , 36° y 41° , correspondientes a diferentes dominios. El porcentaje de cristalinidad total calculado por la difracción de rayos X de la poli-HDL fue de 14.8 %.

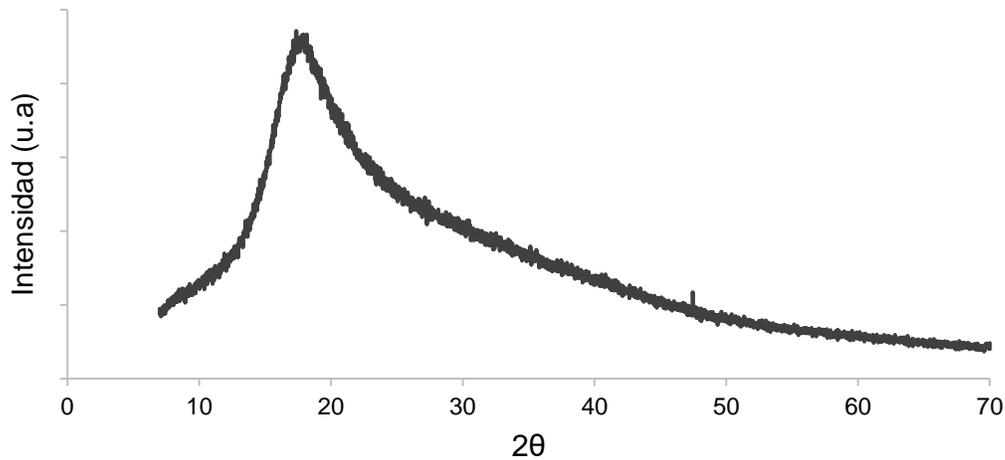


Figura 13. Patrón de difracción de rayos X del poli-NDA en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

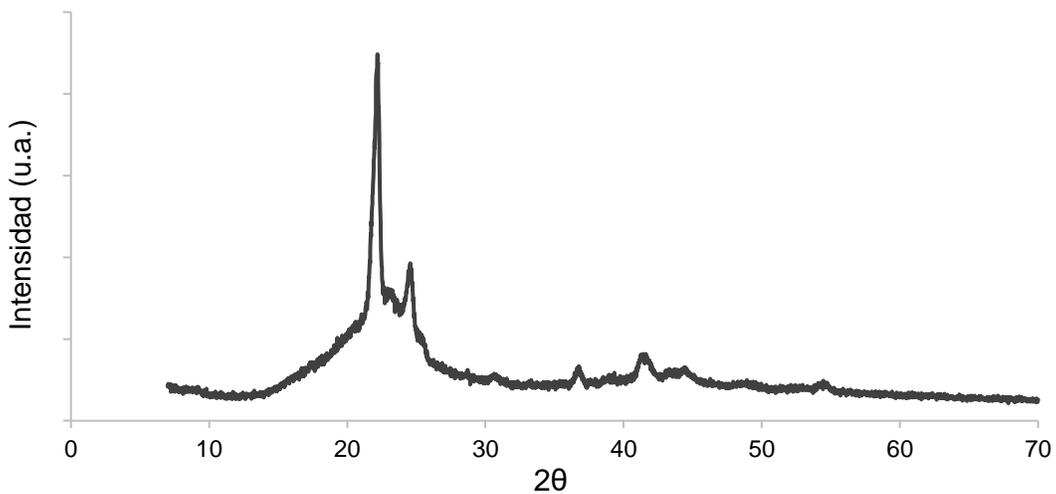


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X del poli-HDL en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

El poli-NDA fue obtenido con un 95.5 ± 1.6 % de rendimiento, y se caracterizó por ser un material amorfo, polar, con temperatura de descomposición (T_{d10}) de 161 °C; módulo de Young de 171.9 ± 20.6 MPa y máxima deformación de 6.2 ± 0.2 %. El otro homopolímero, la poli-HDL, se sintetizó con 98.3 ± 0.5 % de rendimiento y $\bar{M}_n = 219,338$ g/mol con un PDI de 2.6; con solubilidad en disolventes no polares y de polaridad intermedia; con una T_{d10} alta igual a 404 °C; módulo de Young de 98.0 ± 14.7 MPa y un porcentaje de elasticidad máxima igual 892.4 ± 52.2 %; con un porcentaje de cristalinidad de 14.8 %. Con base en los resultados de los homopolímeros aquí presentados, se realizó la copolimerización y entrecruzamiento de éstos, usando como monómeros el NDA y la HDL, variando la relación molar del HDL con respecto al NDA, en búsqueda de aumentar la elasticidad, la estabilidad térmica, y de incluir más grupos ésteres, para aumentar la capacidad de biodegradación. El NDA se seleccionó para producir un aporte en las propiedades mecánicas y de entrecruzamiento a través de grupo anhídrido, y aumentar las propiedades térmicas. En la siguiente sección se ampliará más sobre la obtención de nuevos poliésteres con mejoras en sus propiedades termomecánicas, y a la vez mantener su capacidad de biodegradación.

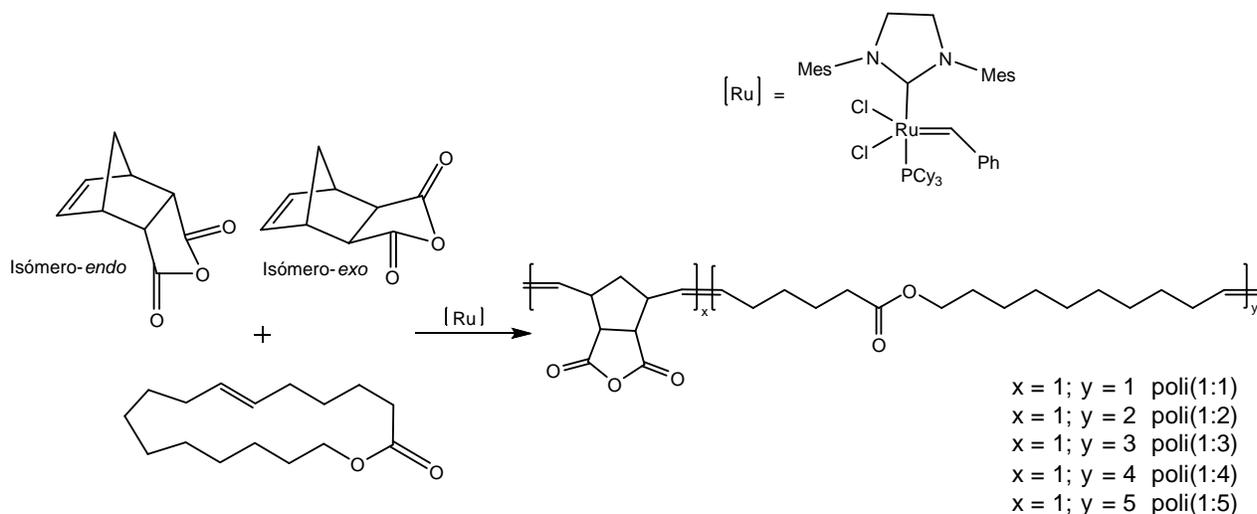
3.2.2. Síntesis de copoliésteres biodegradables

La copolimerización es una estrategia empleada para obtener nuevos materiales biodegradables. Esta estrategia desempeña un papel importante porque permite realizar mejorar las propiedades térmicas y/o mecánicas de los polímeros. Especialmente, ésta ha sido empleada en la síntesis de poliésteres biodegradables provenientes de fuentes naturales (biobasados), los cuales se caracterizan por tener pobres propiedades mecánicas, como en poli(ácido láctico).⁵⁸ Asimismo, estudios recientes demostraron que la copolimerización de la HDL con NB aumenta las propiedades termomecánicas de los copolímeros obtenidos.⁹

Por lo tanto, en la presente investigación, se propuso sintetizar una nueva familia de copoliésteres biodegradables, a partir de la HDL, empleando NDA como co-monómero. El monómero HDL, que puede ser obtenido de fuentes naturales, aportará flexibilidad y capacidad de biodegradación a través de los grupos ésteres. El NDA se empleará

esperando aumentar la capacidad mecánica de los copoliésteres, debido a que tal monómero posee una estructura rígida, y brinda la facilidad de entrecruzarse por el grupo anhídrido. Potencialmente, los nuevos copoliésteres biodegradables tendrán un impacto importante en la industria de los materiales poliméricos, debido a que éstos podrían sustituir a los polímeros no biodegradables.

La obtención de los poliésteres biodegradables se realizó mediante la copolimerización al azar de los monómeros NDA y HDL vía ROMP, empleando el catalizador G2, durante 2 h, y en atmósfera de N_2 (g). En el esquema 14 se muestra la ruta sintética con la que se obtuvo una nueva familia de copoliésteres biodegradables, variando la relación molar de los monómeros. Específicamente, se incrementó el contenido de HDL. Así, las relaciones molares empleadas fueron NDA:HDL = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5; para obtener los copoliésteres biodegradables poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1,4) y poli(1:5).



Esquema 14. Copolimerización vía ROMP de los monómeros NDA y HDL para la obtención de una nueva familia de copoliésteres biodegradables poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5).

El porcentaje de rendimiento obtenido de la familia de copoliésteres biodegradables se muestran en la tabla 10; en todos los casos se obtuvieron resultados superiores al 85 %. Asimismo, en la tabla se muestran los pesos moleculares (\bar{M}_n) obtenidos para cada copoliéster. Los pesos moleculares experimentales fueron del orden de 10^5 g/mol, siendo éstos muy similares a los pesos moleculares teóricos. El cálculo del peso molecular teórico se realizó considerando la relación monómero:catalizador de 1,000:1, empleando

el mismo procedimiento que con los homopolímeros. De esta forma, la ligera discrepancia entre los valores teóricos y experimentales de \bar{M}_n , se puede atribuir a las diferencias del volumen hidrodinámico del estándar de PS y cada copoliéster.⁹⁷

Tabla 10. Síntesis vía ROMP de una nueva familia de poliésteres biodegradables.

Copoliéster	Rendimiento ^c (%)	\bar{M}_n teórico ^a (g/mol)	\bar{M}_n experimental ^b (g/mol)	PDI (%)
poli(1:1)	97.2 ± 1.6	208,290	166,904	1.8
poli(1:2)	94.0 ± 3.8	219,127	198,238	2.0
poli(1:3)	95.6 ± 2.7	224,077	211,236	2.3
poli(1:4)	86.2 ± 3.5	226,812	219,015	2.3
poli(1:5)	87.8 ± 2.1	228,678	221,754	2.5

^a \bar{M}_n teórico = $([M]/[I]) \times$ (peso molecular del monómero); [M] (monómero, mol) y [I] (catalizador, mol).

^b Se determinó por GPC empleando THF como eluyente, estándares de PS monodisperso, a 25 °C.

^c Intervalo de confianza con base a la desviación estándar por triplicado (n=3).

Por otra parte, el peso molecular puede verse afectado por reacciones de transferencia de cadena intermoleculares e intramoleculares. En la transferencia de cadena intermolecular, una cadena polimérica que tiene un carbeno alquilideno metálico activo terminal, reacciona con un doble enlace de otra cadena polimérica. En la reacción de transferencia de cadena intramolecular, el carbeno terminal de una cadena de polímero reacciona consigo mismo para formar una nueva cadena de polímero con un menor peso molecular y liberar un oligómero cíclico. Por lo tanto, ambas reacciones aumentan la PDI del producto polimérico.⁹⁸ En esta investigación los copoliésteres biodegradables mostraron un PDI (tabla 10) más altos de lo esperado (> 2) de acuerdo son una distribución de Flory; lo que probablemente es causado por la presencia de reacciones de transferencia de cadena intermoleculares e intramoleculares durante la ROMP. Otro aspecto, a considerar es el uso del catalizador G2, generalmente, éste produce polímeros con moderado control en el peso molecular e PDI amplios. Esto se ha atribuido a velocidades de iniciación relativamente lentas, junto con reacciones secundarias de transferencia de cadena, en competencia. Típicamente, para el catalizador G2 se ha

reportado un intervalo de $1.6 < PDI < 3.2$,⁹⁹ lo que está acorde con los valores obtenidos en esta investigación.

Por otro lado, la solubilidad es una propiedad de gran importancia en los polímeros, ya que esta define que disolvente es más adecuado para su procesamiento, caracterización, y formación de membranas por el método de “*solving casting*”. En la tabla 11 se muestran las pruebas de solubilidad de la familia de copoliésteres biodegradables.

Tabla 11. Solubilidad de la familia de copoliésteres biodegradables sin modificar, a 25 °C.

Disolventes	ϵ^a	poli(1:1)	poli(1:2)	poli(1:3)	poli(1:4)	poli(1:5)
1,2,4-triclorobenceno	2.2	❖	❖	✓	✓	✓
Aceite de limón ^e	2.3	❖	❖	✓	✓	✓
Tolueno	2.4	❖	❖	✓	✓	✓
Cloroformo	4.8	❖	❖	✓	✓	✓
THF ^b	7.6	✓	✓	✓	✓	✓
Piridina	12.5	✓	✓	✓	✓	✓
DMF ^c	36.7	✓	✓	❖	❖	❖
DMAC ^d	37.8	✓	✓	❖	❖	❖
DMSO ^e	46.6	❖	❖	❖	❖	❖

^a Constante dieléctrica a 20 °C;^{95,96} ^b Tetrahidrofurano; ^c N, N-dimetilformamida; ^d N, N-dimetilacetamida; ^e limoneno (63 %).

❖ Insoluble
✓ Soluble

Por otro lado, en la figura 15 se muestran los espectros de ¹H-RMN de la familia de los copoliésteres biodegradables. Los disolventes deuterados usados para la determinación de cada copoliéster fueron: THF-*d*₈ [poli(1:1) y poli(1:2)]; y CDCl₃ [poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5)]. En los espectros se observan las señales características de los monómeros que originaron los copoliésteres biodegradables. Por parte del anillo de cinco miembros del NDA se observan las señales de los protones de los carbonos trisustituidos, en la región $\delta = 3.8-2.9$ ppm; la señal correspondiente a los hidrógenos de carbono disustituido se encuentra solapada con grupos metilenos (-CH₂-) del fragmento largo del monómero HDL en $\delta = 1.4-1.3$ ppm. De igual manera se observan las señales correspondientes al

HDL, en las regiones $\delta = 2.1-1.9$ ppm y $\delta = 1.6-1.5$ ppm aparecen las señales de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) ubicados entre el grupo éster y el doble enlace (fragmento corto del monómero HDL); en $\delta = 4.0-3.9$ ppm aparece la señal del metileno alfa al grupo carboxilato ($-\text{COO}-\text{CH}_2-$), y finalmente, en $\delta = 2.3-2.2$ ppm aparece la señal del grupo metileno alfa al carbonilo ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$). Otro aspecto que puede observarse en la figura 15, es la tendencia de aumento o decremento de la intensidad de ciertas las señales, conforme se varía la relación NDA:HDL. De esta forma, se puede observar una disminución en la intensidad de las señales de los dobles enlaces del monómero NDA, en $\delta = 5.8 - 5.4$ ppm, así como la disminución de la intensidad de las señales en la zona $\delta = 3.9 - 2.7$ ppm, a medida que aumenta la relación molar del HDL. Asimismo, se observa el incremento de la intensidad de las señales de las HDL, especialmente la señal correspondiente a los dobles enlaces cerca de $5.3 - 5.2$ ppm. Con ello, se confirma la obtención de la nueva familia de copoliésteres biodegradables.

Con el análisis de las integrales de las señales **2 + 3** (provenientes del anillo de cinco miembros del NDA) y **10** (proveniente del metileno alfa al carboxilato del HDL), en cada espectro de la familia de copoliésteres biodegradables, se logró determinar la composición NDA:HDL de cada copoliéster biodegradable, como según la tabla 12.

Tabla 12. Composición de la familia de copoliésteres biodegradables (% de segmentos de NDA:HDL).

Copoliéster	% de segmentos de NDA:HDL (teórico)	% de segmentos de NDA:HDL (experimental) ^a
poli(1:1)	50:50	55:45
poli(1:2)	33:66	37:63
poli(1:3)	25:75	23:77
poli(1:4)	20:80	21:79
poli(1:5)	17:83	19:81

^a Determinada por ¹H-RMN

Se puede observar, que existe una ligera discrepancia en los porcentajes de incorporación de ambos monómeros (valores teóricos y experimentales) debido a la diferencia de reactividad de los monómeros NDA y HDL, hacia la ROMP, como ya se ha

discutido anteriormente. Por lo tanto, con base en estos resultados y los estudios previos realizado por Martínez et. al.⁹ y Zárata et. al.⁹ podemos proponer que los copoliésteres biodegradables tienen una estructura al azar.

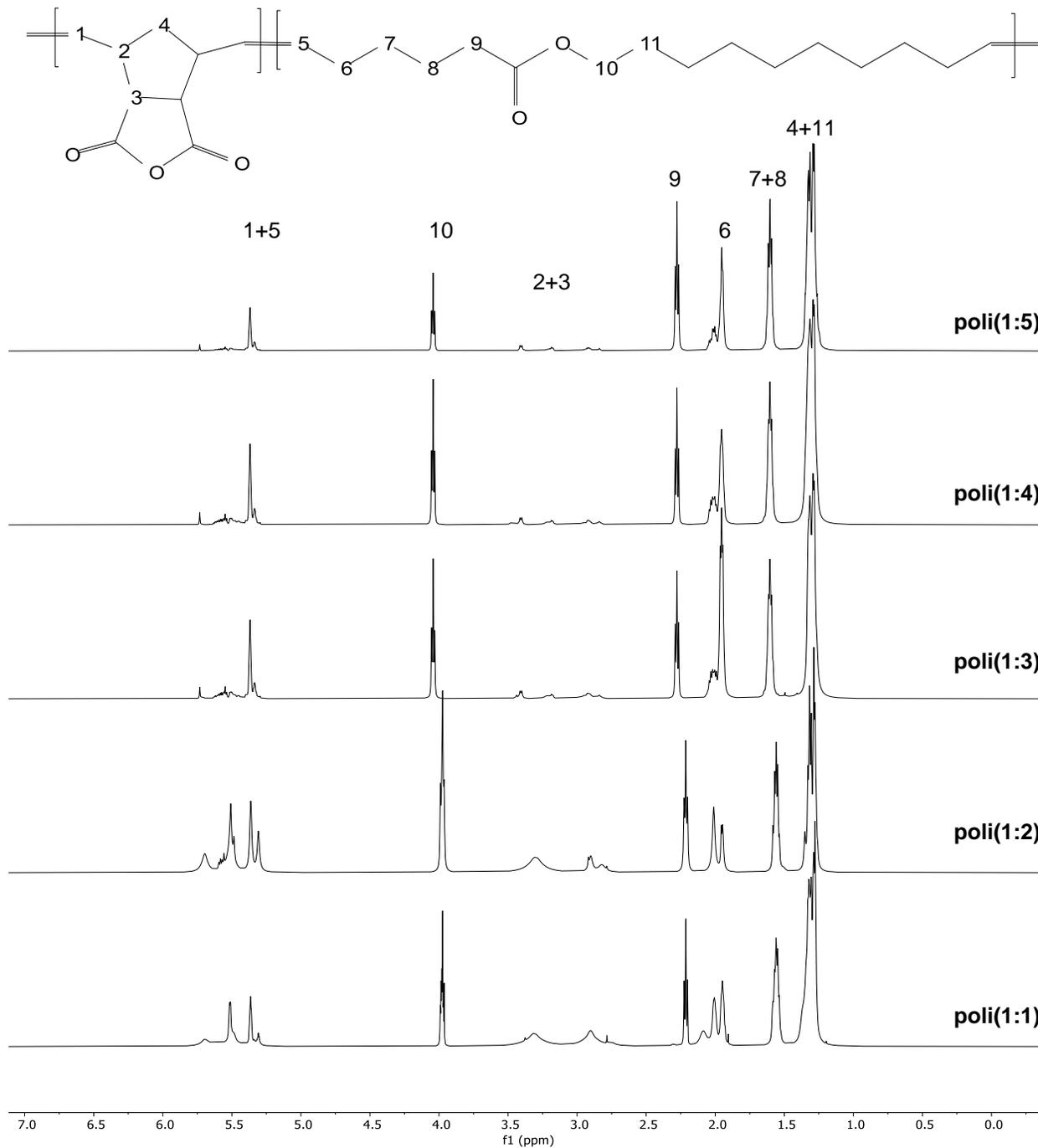


Figura 15. Espectros ¹H-RMN de la familia de copoliésteres biodegradables; poli(1:1) (THF-*d*₈), poli(1:2) (THF-*d*₈), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5) (CDCl₃).

La familia de copoliésteres obtenidos en esta investigación fue analizada mediante la técnica FT-IR por reflectancia de ATR (figura 16), para complementar su caracterización fisicoquímica y además observar el comportamiento a medida que se aumentó el monómero HDL. Esta variación se puede ver en las bandas vibracionales intensas asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos carbonilo, C=O en la región 1856 cm^{-1} - 1773 cm^{-1} . Por lo tanto, se pudo confirmar así la obtención de los copoliésteres biodegradables a diferentes relaciones molares.

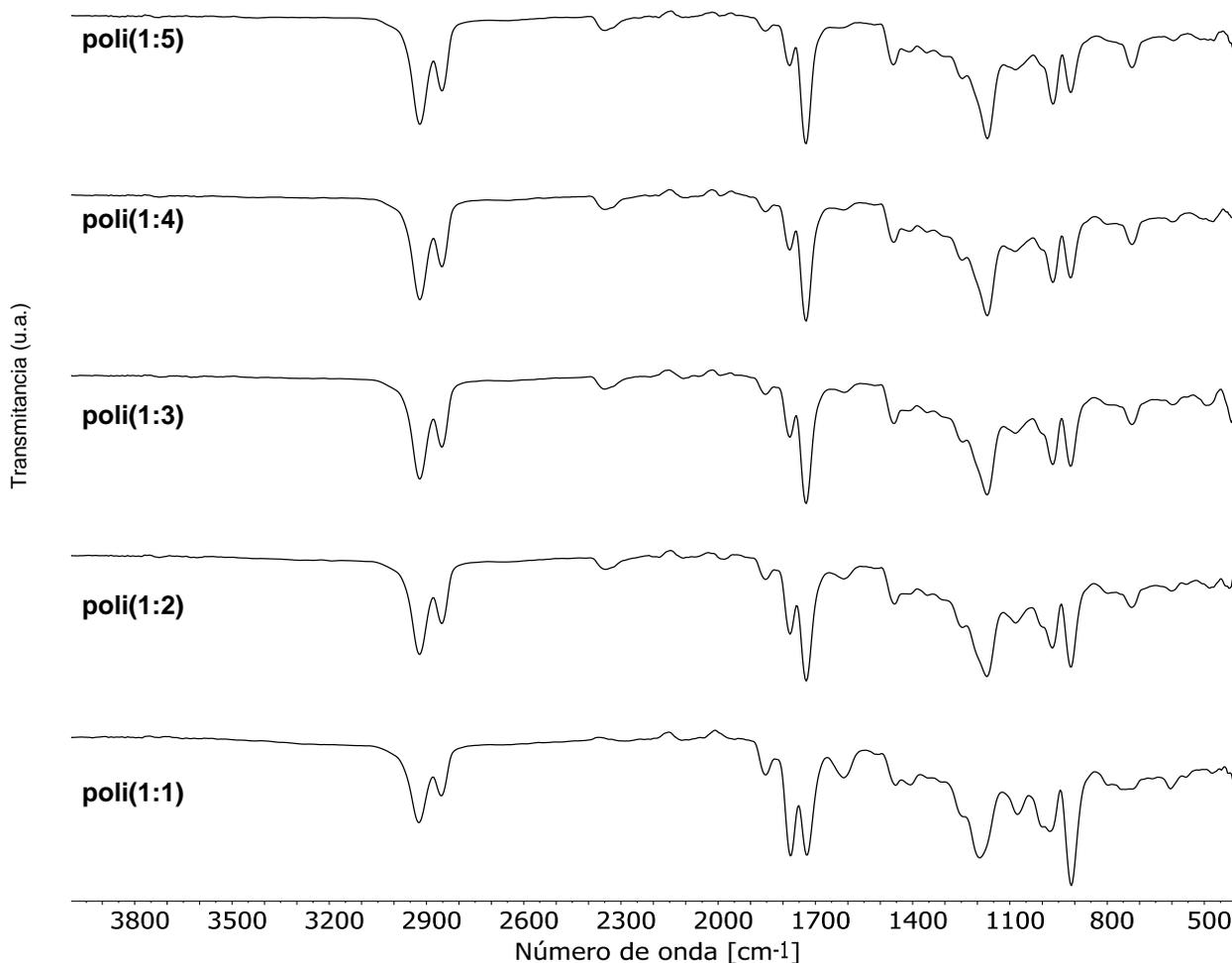
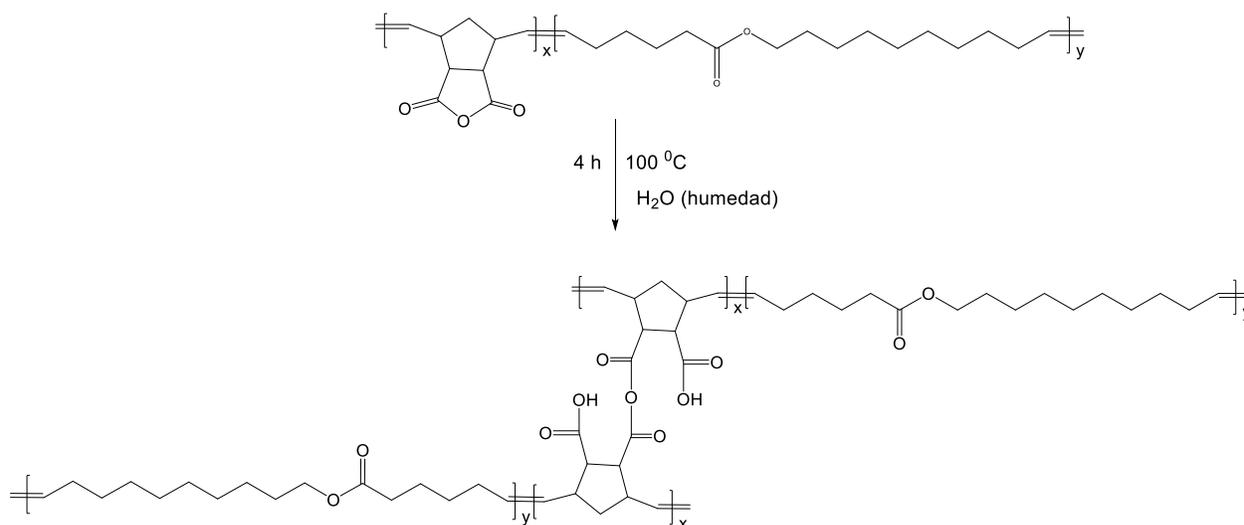


Figura 16. Espectro IR-FT obtenidos para la familia de copoliésteres biodegradables sin modificar por tratamiento térmico.

3.2.2.1. Modificación de los copoliésteres biodegradables

Después de realizar las síntesis de la nueva familia de copoliésteres biodegradables poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4), y poli(1:5); se realizó el proceso de entrecruzamiento mediante tratamiento térmico, el cual consistió en calentar los copoliésteres a 100 °C, durante 4h, en un horno cerrado en atmosfera de aire (presencia de vapor de agua). Durante el proceso térmico primeramente ocurre la hidrólisis de los grupos anhídridos provenientes del NDA formando grupos ácidos carboxílicos (-COOH). Posteriormente, le sigue la deshidratación intermolecular (4h de calentamiento a 100 °C) de un par de grupos ácidos, que da como resultado la formación de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas, finalmente creando una red polimérica entrecruzada (esquema 15). De esta forma se obtuvo la familia de copoliésteres biodegradables entrecruzados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m; donde el subíndice “m” hace referencia al proceso de modificación o entrecruzamiento térmico.



Esquema 15. Reacción de modificación de la serie de copoliésteres biodegradables: poli(1:1), poli(1:2), poli(1:3), poli(1:4) y poli(1:5).

La modificación de los copoliésteres se realizó pensando en mejorar las propiedades térmicas y mecánicas por entrecruzamiento. Asimismo, la idea de entrecruzar los materiales sin usar un agente entrecruzante se basó en que, si bien los agentes entrecruzantes aumentan las propiedades termomecánicas, también aumentan la

toxicidad en la mayoría de los casos,⁵⁹ y por lo tanto, limita a los materiales a ser usado en aplicaciones biomédicas. Entonces, la finalidad de realizar el entrecruzamiento, sin usar un agente entrecruzante fue utilizar los copoliésteres biodegradables en futuras aplicaciones biomédicas, y no sólo en aplicaciones a nivel industrial.

La obtención de los copoliésteres biodegradables modificados térmicamente, fue confirmada mediante los resultados negativos de las pruebas de solubilidad con los disolventes representados en la tabla 11. Otra técnica donde se corroboró el entrecruzamiento fue mediante FT-IR por reflectancia de ATR, según en la figura 17.

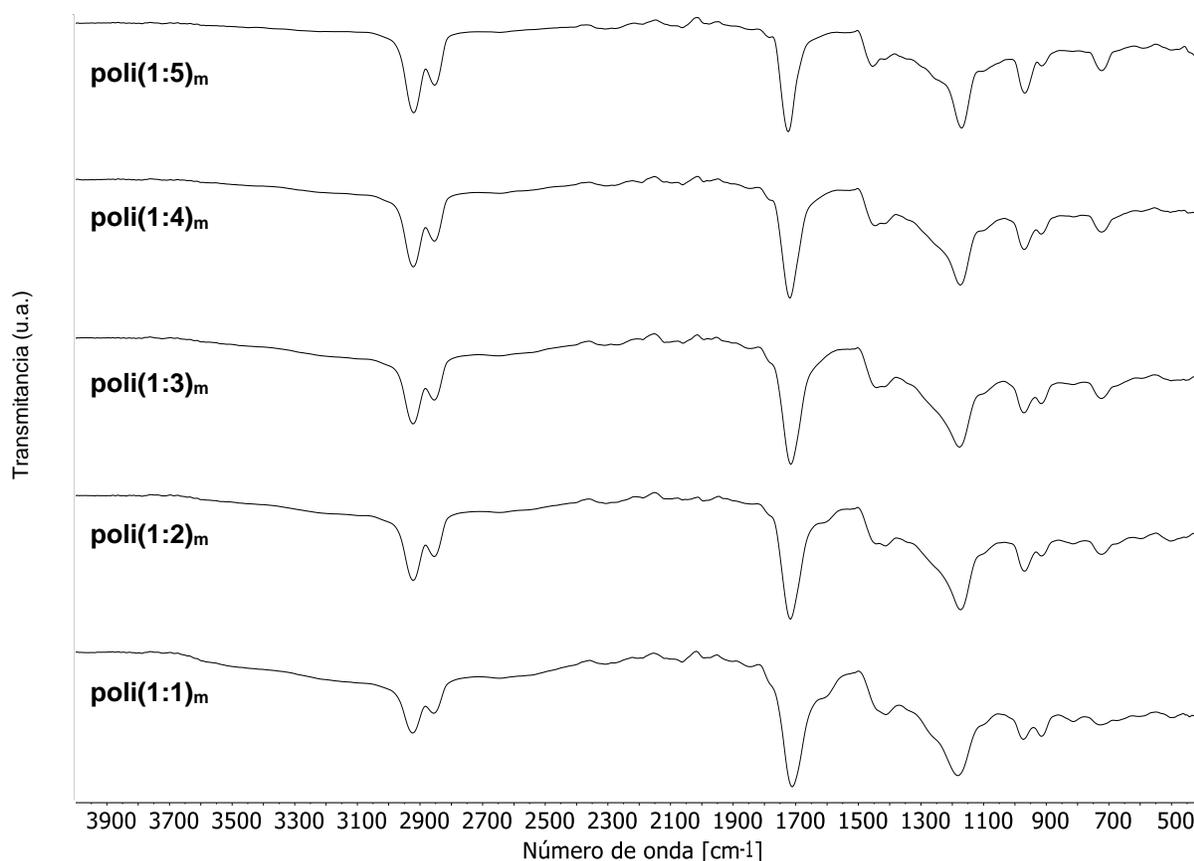


Figura 17. Espectro IR-FT obtenidos para la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m.

En dicha figura se presenta la comparativa de la familia de los copoliésteres biodegradables después del tratamiento térmico. En los espectros aparece en la región de 2500 a 3500 cm^{-1} una señal ancha, después del entrecruzamiento, que no se observó en los materiales sin modificación (figura 16), y esta banda se vuelve más intensa,

cuando existe mayor presencia de monómero NDA en el copolímero, en poli(1:1)_m. Esta señal es característica del estiramiento del enlace O-H, y se atribuye a la apertura del anillo de anhídrido con la formación de un grupo -COOH (figura 15). Por lo tanto, se observa que cuando aumenta la presencia del monómero HDL (en 1800-1700 cm⁻¹ se observa una variación en las bandas correspondientes confirmando así la mayor presencia del grupo C=O del segmento HDL, este comportamiento también se observó en los copoliésteres biodegradables sin modificar) disminuye el grado de entrecruzamiento debido a la disminución de los grupos hidrofílicos (grupos anhídridos provenientes del NDA) capaces de formar una red, como se explicó anteriormente.

3.2.2.2. Análisis Térmico

La estabilidad térmica de los copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m fue determinada mediante el análisis TGA en un intervalo de temperatura entre 25 - 800 °C, al igual que los homopolímeros. Las curvas de los termogramas se muestran en la figura 18, y en la tabla 13 se muestran los datos numéricos de las pérdidas en peso, temperatura de descomposición al 10 % de pérdida en masa (T_{d10}) y el porcentaje de residuo.

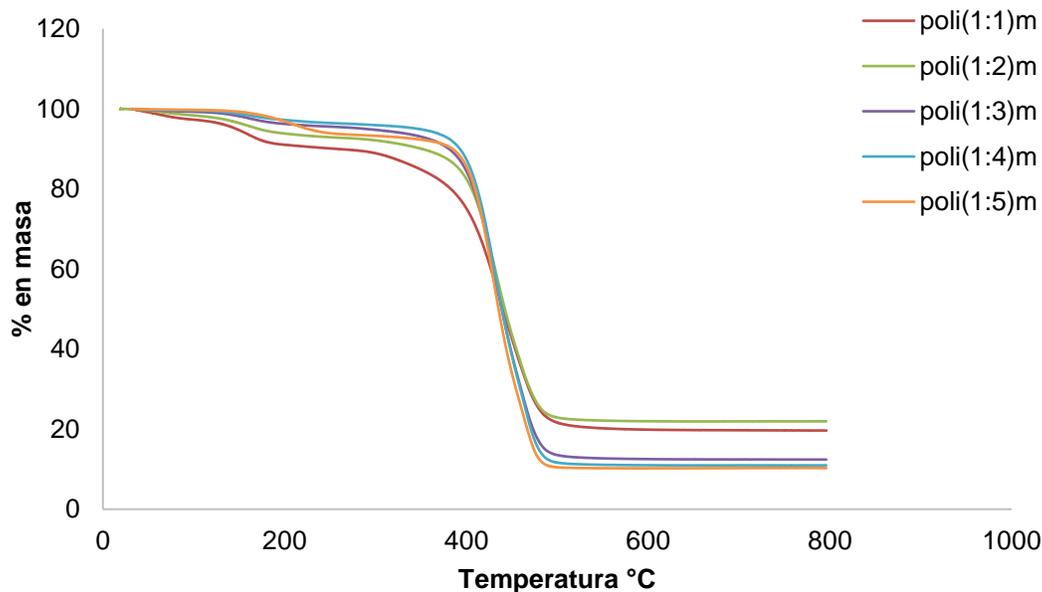


Figura 18. Termogramas de TGA de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m; en intervalo de 25 a 800 °C.

Según lo mostrado en la figura 18, en todos termogramas obtenidos de la familia de copoliéster biodegradable modificados, se observa un comportamiento similar, donde la primera pérdida en masa inicia alrededor de los 160 °C, y la segunda pérdida ocurrió sobre los 430 °C. Otra cuestión que se observó en los resultados es el aumento de la temperatura de descomposición (T_{d10}), lo que está en correspondencia con la disminución de NDA en cada material.

Tabla 13. Temperatura de pérdida en peso, temperatura de descomposición (T_{d10}) y porcentaje de residuos para la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m.

Copoliéster	1ª pérdida (°C)	2ª pérdida (°C)	T_{d10} (°C)	Residuo (%)
poli(1:1) _m	159.63	434.97	257.13	19.66
poli(1:2) _m	159.13	431.75	351.11	21.95
poli(1:3) _m	159.78	432.57	380.82	12.41
poli(1:4) _m	159.71	432.01	392.84	10.97
poli(1:5) _m	159.51	432.39	384.94	10.27

En cuanto a los residuos, se observó (tabla 13) la tendencia que a medida que se aumentaba la relación de HDL en cada copoliéster, los residuos disminuyeron del 20 % [poli(1:1)_m] al 10 % [poli(1:5)_m]; lo que resulta un aspecto positivo para tener en consideración, para el tratamiento de los materiales después de terminar su vida útil.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha reportado la obtención de nuevas membranas biodegradables con aplicación en la separación de gases, usando los monómeros NDA y HDL.⁶ El estudio consistió en copolimerizar los monómeros NDA y HDL con relación molar NDA:HDL = 1:1, y posteriormente, entrecruzarlos con el agente entrecruzante (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES). El material polimérico sintetizado en dicha investigación se muestra en la figura 19, con la nomenclatura poli(1:1)_{APTES}.

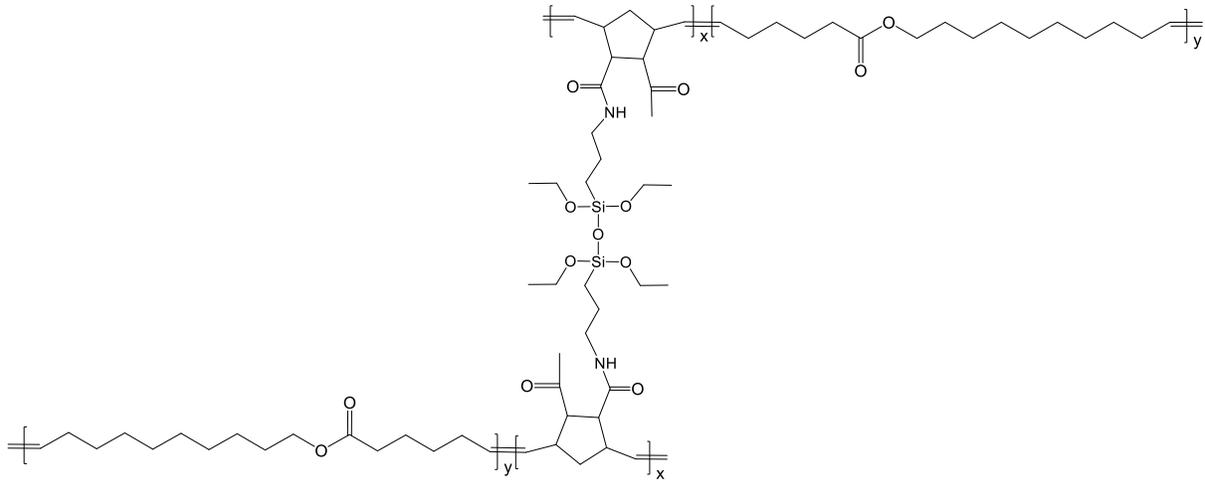


Figura 19. Copoliéster biodegradable poli(1:1)_{APTES} reportado por Zárata et. al.⁶

El poli(1:1)_{APTES} muestra similitudes con el poli(1:1)_m. Una comparativa de ambos copoliésteres mostró que, con el uso de agentes sililados se logró una temperatura de descomposición de $T_{d10} = 197 \text{ °C}$ [poli(1:1)_{APTES}], en tanto que, con entrecruzamiento térmico la $T_{d10} = 257 \text{ °C}$ [poli(1:1)_m]. Esto puede ser atribuido a que la energía de disociación enlace de Si-C (76 kcal/mol) es menor, en comparación con la energía de disociación del enlace O-CO (110 kcal/mol), por lo que se requiere menor energía para romper el enlace Si-C, dando así menor temperatura de descomposición del material.¹⁰⁰

Asimismo, se puede comparar la temperatura de descomposición de poli(1:1)_{APTES} y poli(1:1)_m, con algunos poliésteres disponibles comercialmente. En la figura 20 se muestra el gráfico de barras con dicha información. Como se puede observar en la figura, todos los copoliésteres sintetizados en esta investigación mostraron valores similares o mayores, que los poliésteres ya disponibles comercialmente. En contraste, el poliéster poli(1:1)_{APTES} fue el único con una T_{d10} inferior a la de todos los polímeros. La causa a este comportamiento probablemente es la baja energía de disociación del enlace Si-C (76 kcal/mol).

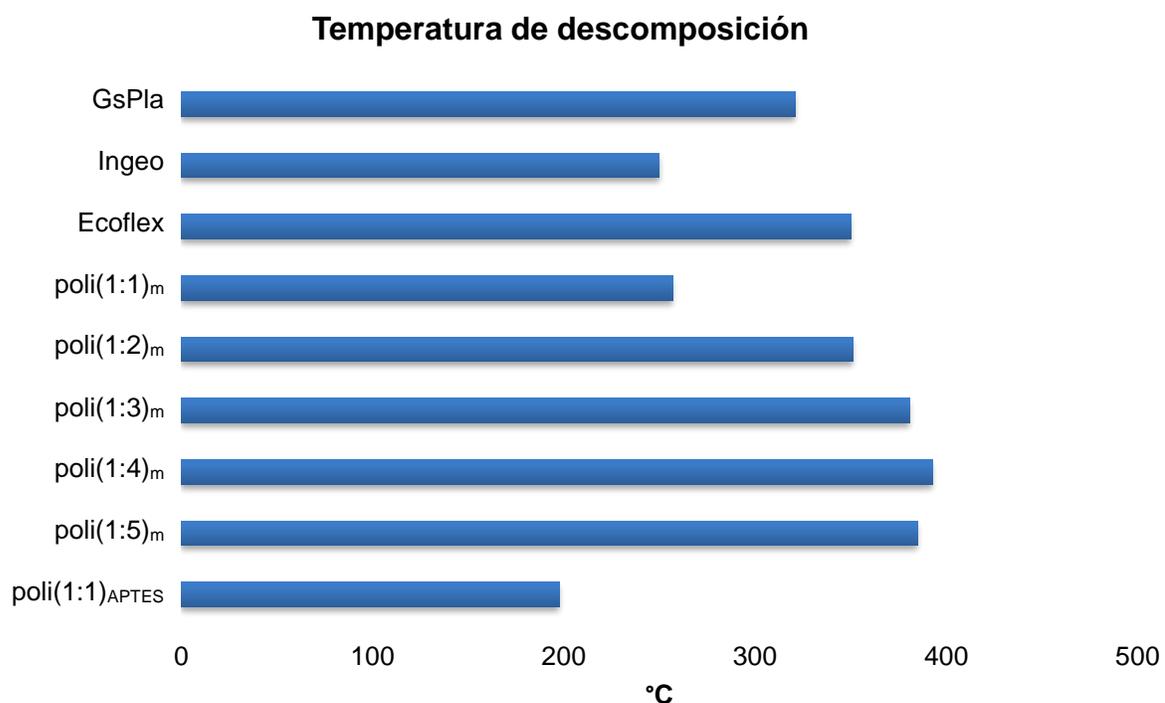


Figura 20. Comparativa de la temperatura de descomposición (T_{d10}) de la familia de copoliésteres biodegradables modificados [poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m] y el poli(1:1)_{APTES}, con los poliésteres comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.

Asimismo, los copoliésteres biodegradables: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m mostraron buena estabilidad térmica, superior a 250 °C e inferior a 400 °C. Estos valores son comparables con las temperaturas de los poliésteres disponibles comercialmente como: GsPla, Ingeo y Ecoflex. El aumento de los segmentos de HDL en los copoliésteres, es la principal causa del incremento de la temperatura de descomposición. A pesar de esta característica térmica, se recomienda utilizar los copoliésteres biodegradables modificados una temperatura de trabajo, inferior a 160 °C, ya que a esta temperatura se empieza a observar una pérdida en masa, lo que provocaría una posible afectación en las propiedades. Este comportamiento se debe a la degradación del grupo anhídrido de segmentos de NDA, que no lograron establecer una red entrecruzada. Este comportamiento indica que los copoliésteres biodegradables no están completamente entrecruzados.

3.2.2.3. Análisis mecánico

Durante el desarrollo experimental de los materiales se observó un comportamiento viscoelástico, el cual fue comprobado con el ensayo de tensión según la Norma ASTM D1708. En la tabla 14 se muestran los resultados del análisis mecánico para la familia de copoliésteres biodegradables poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m. En la tabla se puede observar que conforme aumenta el contenido de HDL, en los copoliésteres biodegradables, los parámetros: módulo de Young (E) y esfuerzo máximo (σ) disminuyen, primero de forma considerable, y posteriormente, el cambio en pequeño. En cuanto a la deformación máxima (ϵ_{max}) de que pueden experimentar los copoliésteres, se observa una tendencia al aumento, consecuentemente con el incremento de los segmentos de HDL. Este efecto, en los materiales, se debe al aumento de las cadenas lineales alifáticas, las cuales son más flexibles que los segmentos correspondientes al NDA con una estructura rígida.

Tabla 14. Propiedades mecánicas de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m; determinados por triplicado mediante el ensayo de tensión según la Norma ASTM D1708.

Copoliéster	Módulo de Young (E) [MPa] ^a	Esfuerzo Máximo (σ) [MPa] ^a	Máxima Deformación (ϵ_{max}) [%] ^a
poli(1:1) _m	29.6 ± 0.4	23.6 ± 0.4	546.0 ± 27.1
poli(1:2) _m	3.2 ± 0.1	14.2 ± 0.2	619.5 ± 13.2
poli(1:3) _m	3.9 ± 0.2	13.3 ± 0.8	723.8 ± 36.9
poli(1:4) _m	3.6 ± 0.3	6.1 ± 1.5	762.0 ± 40.9
poli(1:5) _m	3.5 ± 0.6	12.9 ± 1.7	820.3 ± 34.6

^a el intervalo de confianza presentado es con base en la desviación estándar, n = 3.

La comparativa de las propiedades mecánicas de la familia de copoliésteres biodegradables poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m con poliésteres biodegradables comerciales se muestra en la figura 21 y la figura 22. En la primera figura se compara el módulo de Young, y se puede observar que los materiales GsPla, Ingeo y Ecoflex presentan un mayor módulo de elasticidad longitudinal, en comparación con la familia de copoliésteres biodegradables. A pesar de esto, poli(1:1)_m muestra una mejora en comparación con el copolímero entrecruzado con el agente sililante, poli(1:1)_{APTES}. Por otro lado, en cuanto a la segunda figura en donde se muestra la comparativa de la máxima deformación, se observa que los materiales GsPla, Ingeo y poli(1:1)_{APTES} presentan una menor elongación que la familia de copoliésteres biodegradables. Sin embargo, Ecoflex muestra una deformación ligeramente mayor que poli(1:1)_m y poli(1:2)_m; pero menor que poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m; por lo que se puede decir, que los materiales sintetizados presentan una deformación máxima comparable con los polímeros que se encuentran disponibles comercialmente.

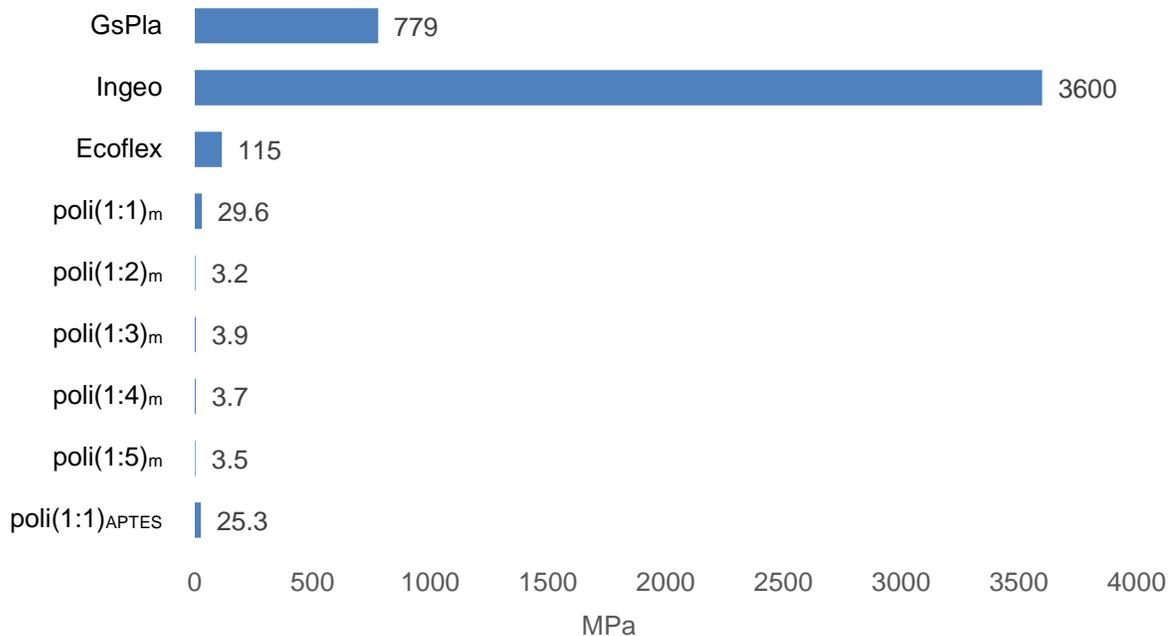


Figura 21. Comparativa del módulo de Young de la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m con poli(1:1)_{APTES} y poliésteres biodegradables comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.

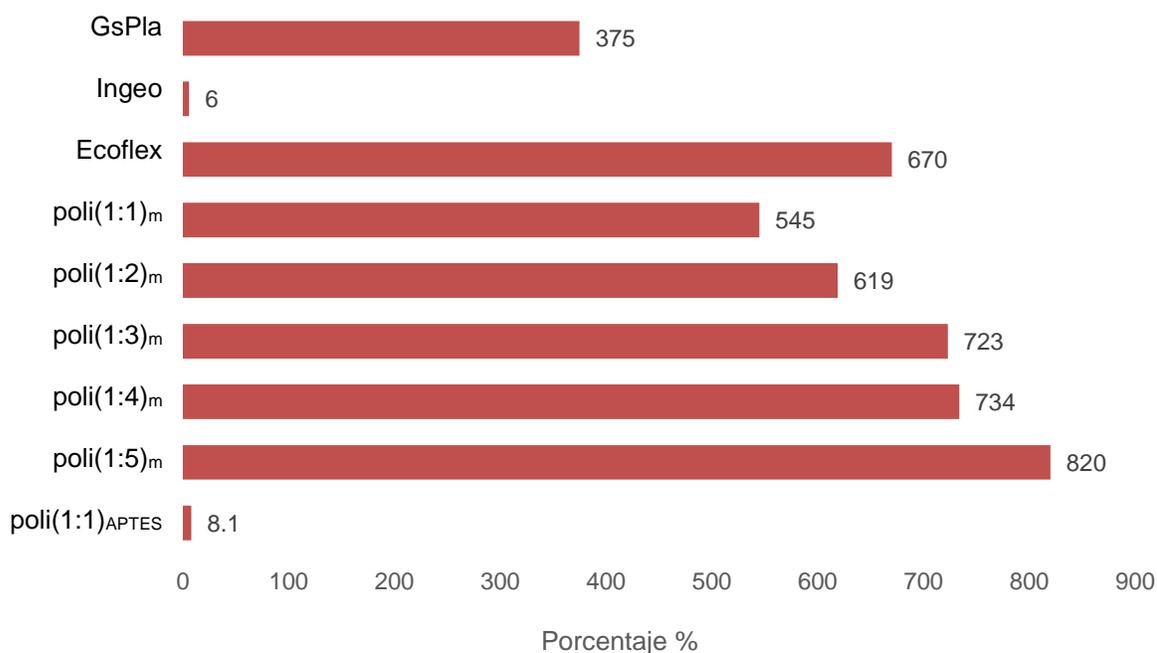


Figura 22. Comparativa de máxima deformación de la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m con poli(1:1)_{APTES} y poliésteres biodegradables comerciales: GsPla, Ingeo y Ecoflex.

Las propiedades mecánicas de los copoliésteres biodegradables modificados presentaron valores comparables con algunos de los poliésteres que se encuentran disponible comercialmente como: GsPla, Ingeo y Ecoflex. A pesar de que el módulo de Young todavía es bajo, se logró una mejora de las propiedades sin el uso de un agente entrecruzante, lo que amplía las futuras aplicaciones al área de la biomedicina; y por otro parte, debido a los altos porcentajes de deformación de los copoliésteres sintetizados, éstos representan una alternativa a los materiales rígidos presentes en el mercado.

3.2.2.4. Cristalinidad

La estructura interna de cada copoliéster biodegradable modificado fue obtenida mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$ (figura 23 y figura 24). Mediante este análisis, los resultados para todos los copoliésteres biodegradables modificados a excepción del poli(1:5)_m, mostraron un patrón de difracción

representativo de materiales amorfos con un pico máximo alrededor de los 20° en el eje 2θ , como se muestra en la figura 23.

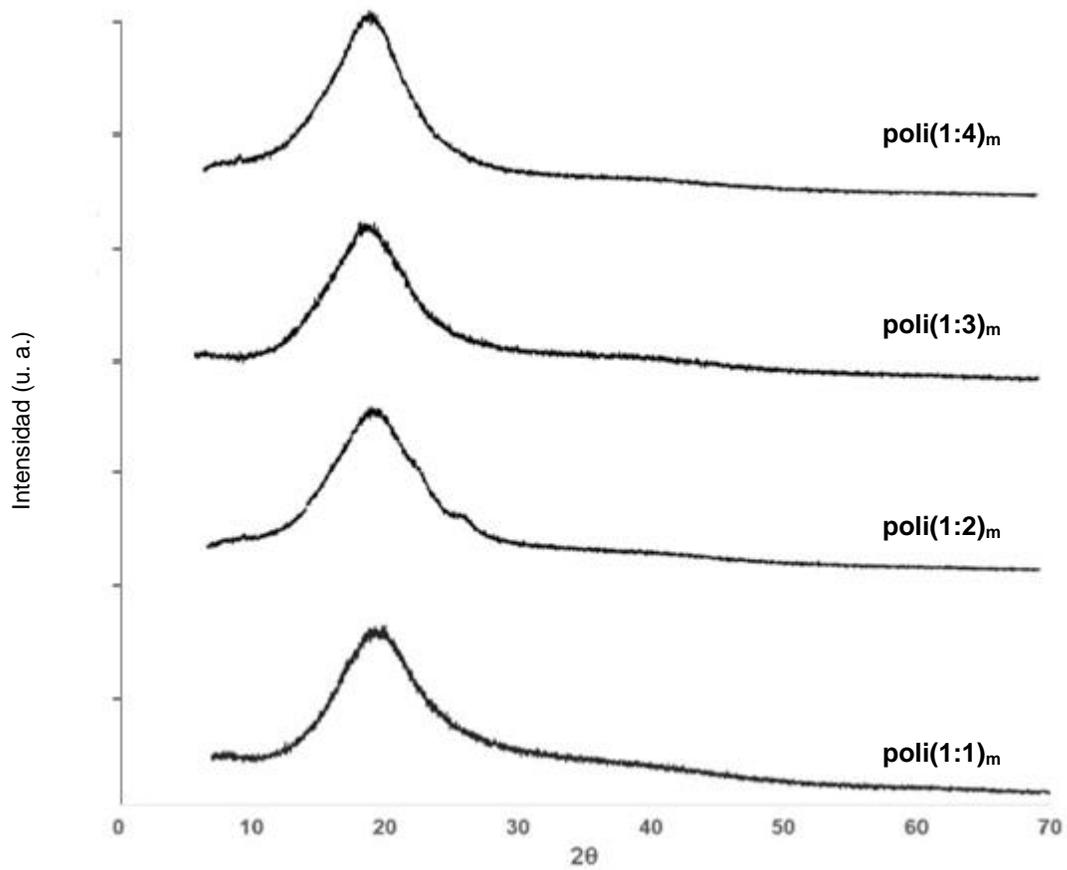


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los copoliésteres biodegradables poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m y poli(1:4)_m en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

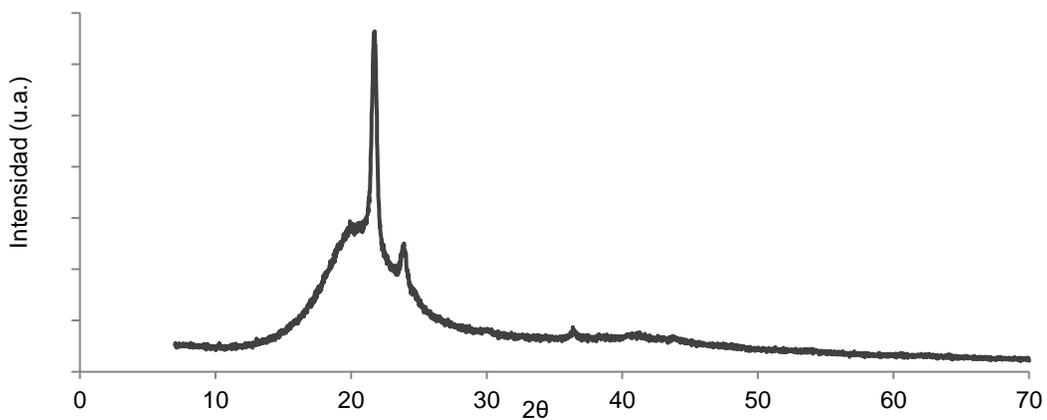


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X del copoliéster biodegradable poli(1:5)_m en un intervalo de $7^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Contrariamente a los patrones de difracción anteriores, el poli(1:5)_m fue el único material que presentó picos de difracción adicionales a 21°, 24° y 36°; en la escala 2θ, lo cual indica la presencia de diversos dominios cristalinos en la estructura del material, para alcanzar una cristalinidad de 10.4 %. El patrón de difracción para dicho material se puede observar en la figura 24.

3.2.2.5. Obtención de la densidad de entrecruzamiento

Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento de la familia de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m, se determinó el porcentaje de hinchamiento de los diferentes copolímeros en tolueno anhidro, a 25 °C, y utilizando a las Ec. 2.1 y Ec. 2.2 descritas por Flory-Rehner (ver sección experimental), se obtuvo la distancia de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento (\overline{M}_c), y la densidad de entrecruzamiento [$\frac{v_c}{V_1} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$].

Cabe aclarar que una vez entrecruzados todos los copoliésteres biodegradables, estos mantuvieron un comportamiento viscoelástico; y basado en el ensayo de tensión realizado, y en que la investigación no tiene como objetivo principal un estudio termodinámico; el parámetro de interacción (χ) usado para los cálculos fue 0.39 [recordar que los copoliésteres biodegradables presentaron un comportamiento elastomérico similar al hule estireno-butadieno (SBR)]. En la tabla 15 se muestran los datos y resultados obtenidos en el análisis.

Tabla 15. Resultados de porcentaje de hinchamiento, densidad de entrecruzamiento y \overline{M}_c de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m y poli(1:5)_m.

Copoliéster	Hinchamiento (%)	Densidad de entrecruzamiento (mol/m ³)	\overline{M}_c (g/mol)
poli(1:1) _m	165.9	155.8	694
poli(1:2) _m	268.6	79.0	2858
poli(1:3) _m	285.1	73.7	3333
poli(1:4) _m	380.3	54.1	6712
poli(1:5) _m	682.0	31.6	23846

El estudio del porcentaje de hinchamiento de los copoliésteres biodegradables modificados desarrollados en esta investigación confirmó una vez más lo interesante que son estos materiales para su potencial aplicación como hidrogeles. Como se puede observar en la tabla 15, éstos copoliésteres pueden alcanzar un intervalo de hinchamiento superior a 150 % e inferior a 700 %, por lo que podrían usarse como alternativa a materiales (hidrogeles) no biodegradables en los campos de la agricultura, biomedicina, entre otros.

3.3. Biodegradación de los copoliésteres modificados

El proceso de biodegradación de la familia de copoliésteres biodegradables modificados; empleando la enzima *ANCUT-1*, se realizó por duplicado sobre películas de 1 cm², en un intervalo de tiempo de 30 días, a 35 °C, y con una concentración de enzima igual a 1000 U/mL, a pH = 9. Paralelamente, se trabajó con muestras control, las cuales se prepararon igualmente que las muestras de copolímeros, con excepción de que no se les añadió enzima. Los resultados finales del estudio de biodegradación fueron satisfactorios, debido a que cuatro de los cinco copoliésteres mostraron en tan sólo 30 días, una pérdida en peso superior al 65 %.

Los resultados completos del estudio de biodegradación se muestran en la figura 25. Éstos se basan en las pérdidas porcentuales promedio en masa de cada copoliéster biodegradable, y de la muestra control correspondiente. Por otro lado, en la figura 26 se muestra una comparación visual del proceso de biodegradación entre las muestras de copoliésteres y la muestra control correspondiente.

Finalizados los 30 días del proceso de biodegradación, los copoliésteres biodegradables poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m y poli(1:4)_m mostraron un gran porcentaje en pérdida en peso. Estos materiales se desintegraron casi en su totalidad formando un material pegajoso, sin estabilidad dimensional. Así, la pérdida de peso registrada fue superior al 65 %, y menor al 75 %. Es importante mencionar que, este intervalo está en correspondencia con la disminución del grado de entrecruzamiento a medida que aumenta la proporción del monómero HDL [en poli(1:4)_m]. Sorprendentemente, la poli-HDL y el poli(1:5)_m mostraron un comportamiento diferente, estos materiales (sin

entrecruzamiento o baja densidad de entrecruzamiento) conservaron la forma de membrana, como se puede observar en la figura 26, y el porcentaje de pérdida en peso fue, aproximadamente, de tan sólo el 7 %. Este comportamiento se debe a la presencia de regiones cristalinas en ambos polímeros. La fase cristalina de los polímeros constituye un segmento recalcitrante, con una mayor resistencia a la reacción de hidrólisis, debido al ordenamiento de las cadenas, a diferencia de la fase amorfa no ordenada. Por lo tanto, durante el proceso biodegradación las regiones amorfas se biodegradan antes que las regiones cristalinas.^{101,102}

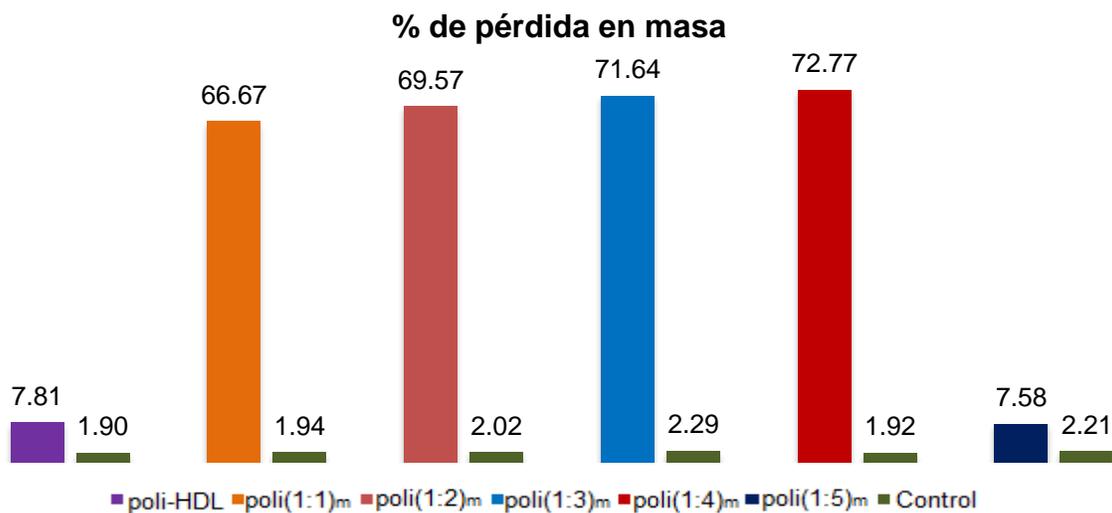


Figura 25. Porcentaje de pérdida en masa para la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m, y el poli-HDL; debido a la acción de la enzima *ANCUT-1*, durante 30 días.

También los resultados mostraron que, todos los copoliésteres fueron resistentes al medio básico impuesto durante el proceso de biodegradación. Esto se puede observar claramente en las muestras control de cada muestra de copoliéster biodegradable, donde las pérdidas en peso oscilaron en un intervalo del 1 y 2 %, lo que indica que la pérdida de los demás ensayos se le atribuye prioritariamente al uso de la enzima *ANCUT-1*.

Con base en lo resultados mostrados por los polímeros poli-HDL y poli(1:5)_m durante la biodegradación, se decidió realizar un análisis más a fondo del estudio de biodegradación de estas muestras. Por lo tanto, estos materiales fueron caracterizados en su morfología mediante microscopia SEM utilizando electrones retrodispersados a 3000 aumentos. El análisis se realizó sobre las películas sin biodegradar, y las películas

sometidas a la acción de la enzima. En la figura 27 se observan los resultados obtenidos. Cabe aclarar que no se presentan las imágenes de los demás copoliésteres biodegradables ya que los productos de biodegradación no presentaban estabilidad de forma y eran altamente pegajosos.

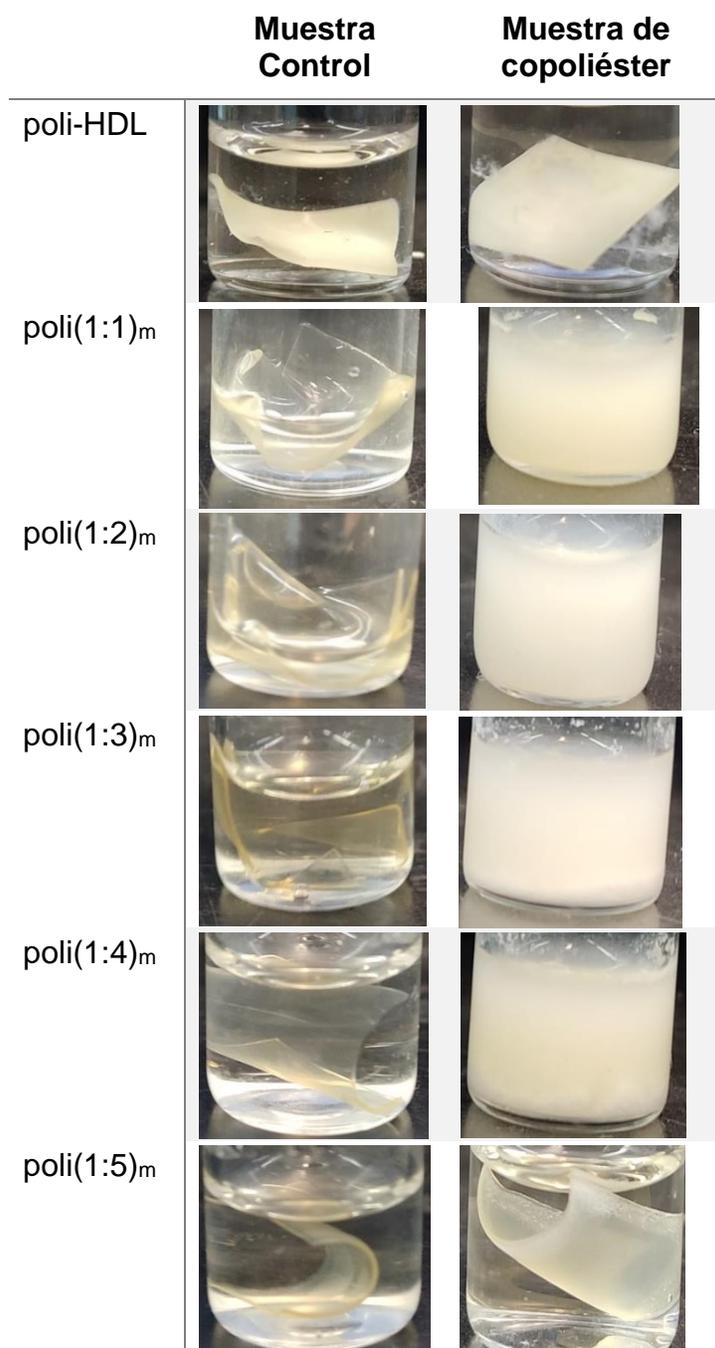


Figura 26. Fotografías de las películas de la serie de copoliésteres biodegradables modificados: poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m, poli(1:4)_m, y poli(1:5)_m, y el poli-HDL; sometidas a la biodegradación con la enzima cutinaza *ANCUT-1*, después de 30 días.

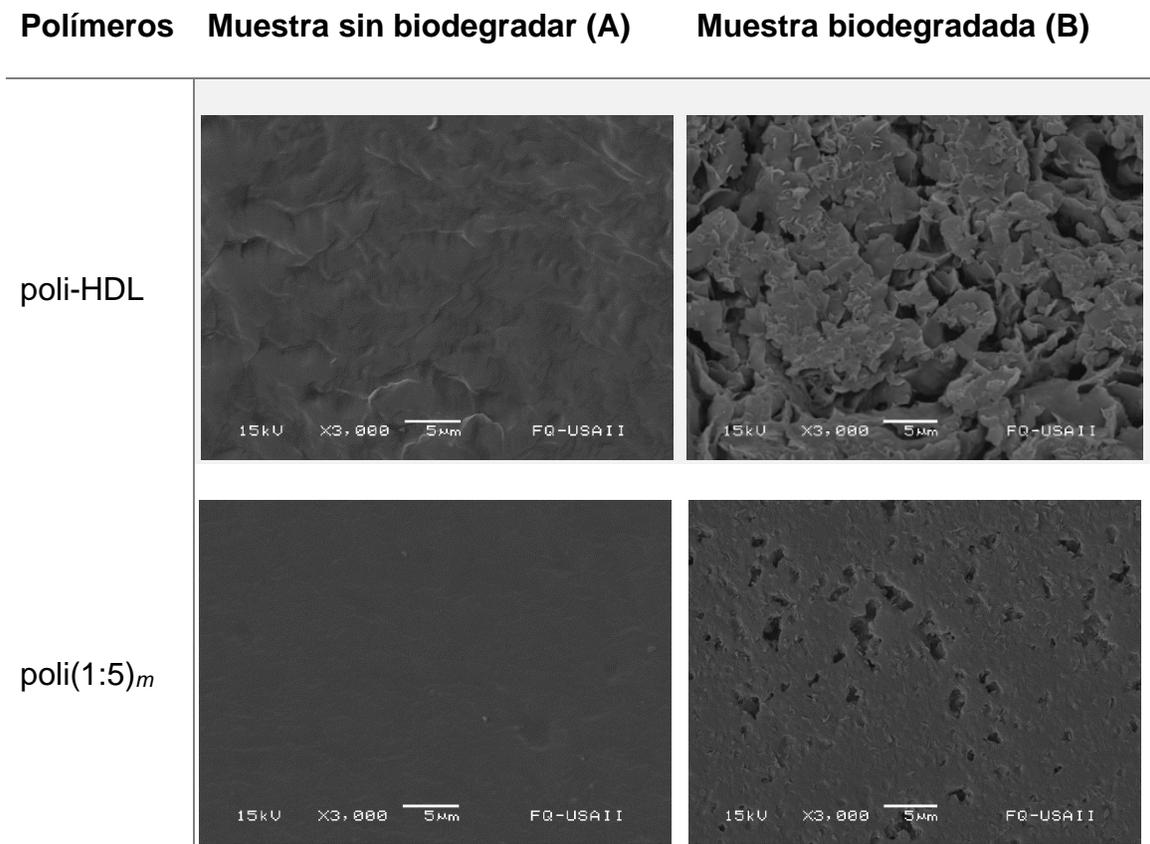


Figura 27. Imágenes SEM de las películas antes (A) y después (B) del proceso de biodegradación para los polímeros poli-HDL y poli(1:5)_m.

En la figura 27 se muestran las imágenes SEM para los materiales antes (A) y después (B) del proceso de biodegradación de las muestras poli-HDL y poli(1:5)_m con un aumento de 3000x. Para el poli-HDL antes de la biodegradación, se observa una superficie rugosa y para la muestra después de la biodegradación con *ANCUT-1*, aparecen zonas porosas que predominan sobre toda la superficie. El poli(1:5)_m presentó un comportamiento similar, aunque antes de la biodegradación la superficie era totalmente lisa, y posteriormente, se observaron algunas zonas porosas, en menor proporción que el poli-HDL. La diferencia entre los dos materiales, en cuanto a la biodegradación, se debe al entrecruzamiento presente en el poli(1.5)_m. A pesar de que la cristalinidad afecta el proceso de biodegradación (hidrólisis enzimática), el grado de entrecruzamiento constituye un factor importante a considerar durante el diseño y síntesis de polímeros.

Finalmente, de acuerdo con las normas ISO/DIS 17088 y ASTM D6400-19, para que un material polimérico sea considerado biodegradable debe cumplir con un 90 % de pérdida en masa, en 84 días. Los copoliésteres modificados sintetizados en esta investigación, fueron sometidos a la acción de la enzima *ANCUT-1* sólo 30 días, y registraron pérdidas de masa un intervalo del 65 al 75 %. Por lo tanto, se puede comentar que los copoliésteres modificados tienen buenas características de biodegradabilidad; aunque se debe ampliar el tiempo de estudio de biodegradación, para así ajustarse a las condiciones de estudio establecidas por las normas ISO/DIS 17088 y ASTM D6400-19. Entonces, ésta nueva familia de copoliésteres biodegradables, constituyen una alternativa verde y sostenible en comparación con sus análogos no biodegradables.

Conociendo los resultados obtenidos de la biodegradación de los copoliésteres que se discutieron en este trabajo, es importante señalar que el aumento de monómero HDL ayuda a tener un control en la biodegradación, y en los residuos no biodegradables, pero hay que tener en cuenta que un aumento excesivo da como resultado polímeros semicristalinos, con baja capacidad de biodegradación. Este control en la biodegradación y el entrecruzamiento si la necesidad de emplear un agente entrecruzante tóxico, es sumamente valioso para una posterior aplicación en el área alimenticia, biomédica, agricultura u otra aplicación capaz de sustituir materiales plásticos no biodegradables y tóxicos para los seres humanos. La biodegradación debe considerarse como una propiedad que promueve las alternativas verdes y sostenibles para la disposición de desechos poliméricos; y no como una propiedad que disminuirá el tiempo de vida útil de los materiales.

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar y caracterizar el monómero anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo,exo*-2,3-dicarboxílico vía Diels-Alder; obteniendo un rendimiento superior al 85 %, con un porcentaje de *exo/endo* igual a 74/26.
- Se logró la obtención y caracterización fisicoquímica de los homopolímeros poli(anhídrido *cis*-5-norbornen-*endo,exo*-2,3-dicarboxílico) y poli(ω -6-hexadecenlactona) vía ROMP; con rendimientos superiores al 95 % en ambos casos.
- Se sintetizaron los cinco copoliésteres biodegradables con rendimientos superiores al 85 %. Posteriormente de ser entrecruzados térmicamente la familia de copoliésteres biodegradables presentaron propiedades termomecánicas excelentes comparables con poliésteres biodegradables disponibles comercialmente.
- El estudio de biodegradación de la nueva familia de copoliésteres entrecruzados empleando la enzima cutinasa *ANCUT-1*, mostró que poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m y poli(1:4)_m sufren un alto porcentaje de pérdida en masa, superior al 65 % en tan solo un periodo de 30 días; y en ese mismo periodo el poli(1:5)_m se degradó en tan solo un 7 %.

En general se puede comentar que, se logró diseñar, sintetizar y caracterizar una nueva familia de poliésteres biodegradables, encontrándose un balance entre las propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradación, al variar las relaciones molares de NDA:HDL de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5; y realizar su entrecruzamiento sin el uso de agentes tóxicos. Además, uno de los monómeros es atractivo porque puede ser obtenido de fuentes naturales, por lo que presumiblemente, tales copoliésteres serían biobasados. Gracias a lo anterior, se amplía la posibilidad de que los copoliésteres biodegradables sintetizados sean aplicados en las industrias alimenticia, biomédica, agricultura, entre otras aplicaciones; y puedan ser considerados una opción sustentable.

SUGERENCIAS

- Continuar con el estudio de biodegradación de la nueva familia de copoliésteres modificados ajustado a lo establecido por las normas ISO/DIS 17088 y ASTM D6400-19.
- Los materiales poliméricos poli(1:1)_m, poli(1:2)_m, poli(1:3)_m y poli(1:4)_m sintetizados en esta investigación mostraron buenas propiedades termomecánicas para su aplicación como copoliésteres biodegradables en el área de la biomedicina, ya que no se usan agentes entrecruzantes tóxicos. Por lo tanto, se propone seguir investigando dichos copoliésteres para su aplicación con fines médicos.
- A pesar de que el copoliéster poli(1:5)_m no logró ser biodegradable en el tiempo de estudio, este material presentó buenas características en su deformación máxima superior al 800 % y además se observó un alto porcentaje de hinchamiento superior a 600 %, por lo que se sugiere una investigación más a detalle para su posible aplicación como hidrogel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Plastics Europe. Plastics the Facts 2022. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (accessed 2023-01-20).
- (2) Fernández Espejel, G.; Sánchez, O. El Plástico Modernidad y Deterioro Ambiental. Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública **2019**, 1–33.
- (3) Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *Materials*. **2009**, 2, 307–344. <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
- (4) Sun, H.; Liang, Y.; Thompson, M. P.; Gianneschi, N. C. Degradable Polymers via Olefin Metathesis Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, 120, 101427. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101427>.
- (5) Cruz Morales, J. A. Síntesis y Propiedades de Permeación de Gases en Membranas a Base de Nanocompuestos de Polinorborneno Dicarboximidias. Tesis de Doctorado, UNAM, Ciudad de México, 2017.
- (6) Zárate, D. Preparación de Nuevas Membranas Poliméricas Biodegradables a Base de Derivados Sililados de Norborneno. Tesis de Doctorado, UNAM, Ciudad de México, 2021.
- (7) Ogba, O. M.; Warner, N. C.; O’leary, D. J.; Grubbs, R. Recent Advances in Ruthenium-Based Olefin Metathesis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4510–4544. <https://doi.org/10.1039/C8CS00027A>.
- (8) Vargas, J.; Martínez, A.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Aguilar-Vega, M. Synthesis and Gas Permeability of New Polynorbornene Dicarboximide with Fluorine Pendant Groups. *Polym.* **2007**, 48, 6546–6553. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.064>.
- (9) Martínez, A.; Zárate-Saldaña, D.; Vargas, J.; Santiago, A. A. Unsaturated Copolyesters from Macrolactone/Norbornene: Toward Reaction Kinetics of Metathesis Copolymerization Using Ruthenium Carbene Catalysts. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 4521. <https://doi.org/10.3390/ijms23094521>.

- (10) Martínez, A.; Tlenkopatchev, M. A.; Gutierrez, S. The Unsaturated Polyester via Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) of ω -6-Hexadecenlactone. *Curr. Org. Synth.* **2018**, 15, 566–571. <https://doi.org/10.2174/1570179414666171011155831>.
- (11) Vargas, J.; Martínez, A.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Aguilar-Vega, M. Synthesis and Gas Permeability of New Polynorbornene Dicarboximide with Fluorine Pendant Groups. *Polym.* **2007**, 48, 6546–6553. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.064>.
- (12) O’Leary, D. J.; Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis: Applications in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, 2015; Vol. 2.
- (13) Grubbs, R. H.; Wenzel, A. G. *Handbook of Metathesis: Catalyst Development and Mechanism*; John Wiley & Sons, 2015; Vol. 1.
- (14) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543–6554. <https://doi.org/10.1021/ja010624k>.
- (15) Astruc, D. The Metathesis Reactions: From a Historical Perspective to Recent Developments. *New J. Chem.* **2005**, 29, 42–56. <https://doi.org/10.1039/b412198h>.
- (16) Ahlberg, P. Development of the Metathesis Method in Organic Synthesis. *Advanced Information on the Nobel Prize in Chemistry. Ro. Swe. Acad. Sci.* **2005**, No. November, 1–12.
- (17) Gutiérrez, S. *Degradación Hules y Desechos Industriales a Base de Hules Vía Metátesis Usando Catalizadores de Nueva Generación*. Tesis de Doctorado, UNAM, Ciudad de México, 2011.
- (18) Muller, P. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. *P. & App. Chem.* **1994**, 66, 1077–1184. <https://doi.org/10.1351/pac197951081725>.
- (19) Schuster, M.; Blechert, S. Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Ange. Chem. Inter.* **1997**, 36, 2036–2056. <https://doi.org/10.1002/anie.199720361>.

- (20) Abera Tsedalu, A. A Review on Olefin Metathesis Reactions as a Green Method for the Synthesis of Organic Compounds. *J. Chem.* **2021**, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/3590613>.
- (21) Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Elsevier, 1997.
- (22) Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. Olefin Metathesis-A Novel Reaction for Skeletal Transformations of Unsaturated Hydrocarbons. *Tetra. Lett.* **1967**, 8, 3327–3329.
- (23) Fischer, E. O.; Maasböl, A. Zur Frage Eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes. *Ange. Chem. Inter.* **1964**, 76, 645.
- (24) Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene. *Ange. Chem. Inter.* **1964**, 3, 723–729.
- (25) Banks, R. L.; Bailey, G. C. Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process. *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. Deve.* **1964**, 3, 170–173.
- (26) Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Ange. Chem. Inter.* **2006**, 45, 3740–3747. <https://doi.org/10.1002/anie.200601234>.
- (27) Dolgoplosk, B. A.; Makovets., K. L.; Tinyakov., E. I. Mechanism of Cycloolefin Opening under Action of Transition-Metal Compounds. *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1972**, 202, 871.
- (28) Katz, T. J.; McGinnis, J. Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592–1594.
- (29) Calderon, N. Olefin Metathesis Reaction. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127–132.
- (30) Hoveyda, A. H.; Zhugralin, A. R. The Remarkable Metal-Catalysed Olefin Metathesis Reaction. *Nat.* **2007**, 450, 243–251. <https://doi.org/10.1038/nature06351>.
- (31) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. The Development of L2X2Ru CHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18–29. <https://doi.org/10.1021/ar000114f>.

- (32) Schuster, M.; Blechert, S. Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Ange. Chem. Inter.* **1997**, *36*, 2036–2056. <https://doi.org/10.1002/anie.199720361>.
- (33) Grubbs, R. H. Olefin Metathesis. *Tetra.* **2004**, *60*, 7117–7140. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.05.124>.
- (34) Grubbs, R. H. The Development of Functional Group Tolerant ROMP Catalysts. *J. Macro. Sci., Part A* **1994**, *31*, 1829–1933. <https://doi.org/10.1080/10601329408545884>.
- (35) Fomine, S.; Tlenkopatchev, M. A. Metathesis Transformations of Terpenes. Computational Modeling of (–)- α -Pinene Ring Opening by Ruthenium and Tungsten Carbene Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *701*, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.12.023>.
- (36) Kozuch, S.; Martin, J. M. L. “Turning over” Definitions in Catalytic Cycles. *A. Chem. Soc. Cat.* **2012**, 2787–2794. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>.
- (37) Tuba, R.; Grubbs, R. H. Ruthenium Catalyzed Equilibrium Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclopentene. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3959–3962. <https://doi.org/10.1039/C3PY00584D>.
- (38) Grubbs, R. H.; Sanford, M. Mechanism of Ruthenium Based Olefin Metathesis Catalysts. In *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry*; Springer, **2002**; 17–21. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0373-5_2.
- (39) Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Sanford, M. S.; Wilhelm, T. E.; Scholl, M.; Choi, T.-L.; Ding, S.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2546–2558. <https://doi.org/10.1021/ja021146w>.
- (40) Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799. <https://doi.org/10.1021/ja983222u>.

- (41) a) Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. J. Am. Chem. Soc. **2000**, 122: 8168.
- (b) Gessler S. Randl S, Blechert S. Tetra. Lett. **2000**, 41, 9973.
- (42) Maya, V. G.; Contreras, A. P.; Canseco, M.-A.; Tlenkopatchev, M. A. Synthesis and Chromium Complexation Properties of a Ionic Polynorbornene. React. Funct. Polym. **2001**, 49, 145–150. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00073-6).
- (43) Martínez, A.; Zuniga-Villarreal, N.; Gutierrez, S.; A Tlenkopatchev, M. New Ru-Vinylidene Catalysts in the Cross-Metathesis of Natural Rubber and Poly (Styrene-Co-Butadiene) with Essential Oils. Curr. Org. Synth. **2016**, 13, 876–882.
- (44) Martínez, A.; Clark-Tapia, R.; Gutiérrez, S.; A Tlenkopatchev, M. Synthesis and Characterization of New Ruthenium Vinylidene Complexes. Lett. Org. Chem. **2014**, 11, 748–754.
- (45) Katayama, H.; Yoshida, T.; Ozawa, F. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Catalyzed by a [Hydridotris (Pyrazolyl) Borato] Vinylideneruthenium Complex. J. Organomet. Chem. **1998**, 562, 203–206. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)00566-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00566-X).
- (46) Katayama, H.; Urushima, H.; Ozawa, F. Olefin-Metathesis Reactions Using Vinylideneruthenium (II) Complexes as Catalyst Precursors. J. Organomet. Chem. **2000**, 606, 16–25. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00094-2).
- (47) Katayama, H.; Ozawa, F. Vinylideneruthenium Complexes in Catalysis. Coord. Chem. Rev. **2004**, 248, 1703–1715. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.031>.
- (48) Katayama, H.; Ozawa, F. The New Possibility of Vinylideneruthenium (II) Complexes Derived from Terminal Alkynes: Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Derivatives. Chem. Lett. **1998**, 27, 67–68. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.67>.

- (49) Contreras, A. P.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakagawa, T. Synthesis and Oxygen Permeability of Polynorbornene with Tosylate Side Chain Group. *Polym. J.* **2002**, 34, 49–53. <https://doi.org/10.1295/polymj.34.49>.
- (50) Khosravi, E.; Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis: Polymer Synthesis*; Wiley-VCH, 2015; Vol. 3.
- (51) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.006>.
- (52) Rouhi, A. M. Olefin Metathesis: Big-Deal Reaction. *Chem. & Eng. News* **2002**, 80, 29.
- (53) Heckelsberg, L. F.; Banks, R. L.; Bailey, G. C. Tungsten Oxide on Silica Catalyst for Phillips' Triolefin Process. *Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. and Deve.* **1968**, 7, 29–31.
- (54) Singh, O. M. *Metathesis Catalysts: Historical Perspective, Recent Developments and Practical Applications*. *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, 65, 957–965.
- (55) Marbach, A.; Hupp, R. *Rubber World*. 1989.
- (56) Diedrich, K. M.; Burns, B. J. Recycling von Gemahlenem Altreifengummi Mit Trans-Polyoctenamer. *Gummi, Fasern, Kunststoffe* **2000**, 53, 178–183.
- (57) Breslow, D. S. Poly(Dicyclopentadiene). A New Commercial Polymer by Olefin Metathesis. *Polym. Preprin.* **1990**, 31, 410–411.
- (58) Larrañaga, A.; Lizundia, E. A Review on the Thermomechanical Properties and Biodegradation Behaviour of Polyesters. *Eur. Polym. J.* **2019**, 121, 109296. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109296>.
- (59) Zafar, S.; Hanif, M.; Azeem, M.; Mahmood, K.; Gondal, S. A. Role of Crosslinkers for Synthesizing Biocompatible, Biodegradable and Mechanically Strong Hydrogels with Desired Release Profile. *Polym. Bull.* **2021**, 1–21. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03956-8>.
- (60) Niaounakis, M. *Biopolymers: Processing and Products*; William Andrew, 2014.

- (61) Niaounakis, M. Introduction to Biopolymers. In *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*; Niaounakis, M., William Andrew, 2013; 1–75. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3145-9.00001-4>.
- (62) Ikada, Y.; Tsuji, H. Biodegradable Polyesters for Medical and Ecological Applications. *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, 21, 117–132. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000201\)21:3<117::AIDMARC117>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3<117::AIDMARC117>3.0.CO;2-X).
- (63) Jacquel, N.; Saint-Loup, R.; Pascault, J.-P.; Rousseau, A.; Fenouillot, F. Bio-Based Alternatives in the Synthesis of Aliphatic–Aromatic Polyesters Dedicated to Biodegradable Film Applications. *Polym.* **2015**, 59, 234–242.
- (64) Baker, C. J. Cutin Degradation by Plant Pathogenic Fungi. *Phytopath.* **1978**, 68, 1577–1584.
- (65) Chen, S.; Tong, X.; Woodard, R. W.; Du, G.; Wu, J.; Chen, J. Identification and Characterization of Bacterial Cutinase. *J. Biol. Chem.* **2008**, 283, 25854–25862. <https://doi.org/10.1074/jbc.M800848200>.
- (66) Li, D.; Ashby, A. M.; Johnstone, K. Molecular Evidence That the Extracellular Cutinase Pbc1 Is Required for Pathogenicity of *Pyrenopeziza Brassicae* on Oilseed Rape. *Mole. Plant-Micro. Interact.* **2003**, 16, 545–552. <https://doi.org/10.1094/MPMI.2003.16.6.545>.
- (67) Rubin, B.; Dennis, E. A. *Lipases-Part A. Biotechnology: Elsevier* **1997**.
- (68) Urbanek, A. K.; Mirończuk, A. M.; García-Martín, A.; Saborido, A.; de la Mata, I.; Arroyo, M. Biochemical Properties and Biotechnological Applications of Microbial Enzymes Involved in the Degradation of Polyester-Type Plastics. *Biochem. Biophys. Act. Prot. Prot.* **2020**, 1868, 140315. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2019.140315>.
- (69) Kolattukudy, P. E. Polyesters in Higher Plants. *Biopoly.* **2001**, 1–49. https://doi.org/10.1007/3-540-40021-4_1.
- (70) Kerstiens, G. Cuticular Water Permeability and Its Physiological Significance. *J. Exp. Bot.* **1996**, 47, 1813–1832. <https://doi.org/10.1093/jxb/47.12.1813>.

- (71) Longhi, S.; Cambillau, C. Structure-Activity of Cutinase, a Small Lipolytic Enzyme. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Mole. Cell Bio. Lip.* **1999**, 1441, 185–196. [https://doi.org/10.1016/S1388-1981\(99\)00159-6](https://doi.org/10.1016/S1388-1981(99)00159-6).
- (72) Koeller, W.; Kolattukudy, P. E. Mechanism of Action of Cutinase: Chemical Modification of the Catalytic Triad Characteristic for Serine Hydrolases. *Biochem.* **1982**, 21, 3083–3090.
- (73) Ettinger, W. F.; Thukral, S. K.; Kolattukudy, P. E. Structure of Cutinase Gene, CDNA, and the Derived Amino Acid Sequence from Phytopathogenic Fungi. *Biochem.* **1987**, 26, 7883–7892.
- (74) Jaeger, K. E.; Dijkstra, B. W.; Reetz, M. T. Bacterial Biocatalysts: Molecular Biology, Three-Dimensional Structures, and Biotechnological Applications of Lipases. *Annu. Rev. Microbiol.* **1999**, 53, 315–351. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.53.1.315>.
- (75) Peña-Montes, C.; Bermúdez-García, E.; Morales-García, S. L.; Farrés, A. Las Cutinasas Como Una Herramienta Valiosa Para La Descontaminación de Residuos Plásticos. *Mensaje Bioquímico* **2018**, 42, 24–35.
- (76) Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Gaviño, R.; Laguna, M. F.; López-González, M.; Riande, E. Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups. *Macromol.* **2007**, 40, 563–570. <https://doi.org/10.1021/ma062522q>.
- (77) Flory, P. J.; Rehner Jr, J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 512–520.
- (78) Flory, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108–111.
- (79) Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, Á.; Cheng, Z. Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a Partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación. *Polímeros* **2009**, 19, 14–21.

- (80) Wong, A. C.; Ritchey, W. M. The Endo-Exo Isomerization of N-Phenyl-5-Norbornene-2,3-Dicarboximide. *Spect. Lett.* **1980**, *13*, 503–508. <https://doi.org/10.1080/00387018008064044>.
- (81) Potier, J.; Commarieu, B.; Soldera, A.; Claverie, J. P. Thermodynamic Control in the Catalytic Insertion Polymerization of Norbornenes as Rationale for the Lack of Reactivity of Endo-Substituted Norbornenes. *Am. Chem. Soc. Catal.* **2018**, *8*, 6047–6054. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00393>.
- (82) García Barrera, L. P. Síntesis de Catalizadores Heterogéneos de Metátesis a Base de Geles Poliméricos Sililados . Tesis de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México, 2022.
- (83) Miyasako, N.; Matsuoka, S.; Suzuki, M. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Endo-and Exo-norbornene Lactones. *Macromol. Rapid. Comm.* **2021**, *42*, 2000326. <https://doi.org/10.1002/marc.202000326>.
- (84) Yang, J.; Ren, L.; Li, Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cis-5-Norbornene-Endo-2,3-Dicarboxylic Anhydride Derivatives Using the Grubbs Third Generation Catalyst. *Chinese J. Polym. Sci.* **2017**, *35*, 36–45. <https://doi.org/10.1007/s10118-017-1873-1>.
- (85) Cater, H. L.; Balynska, I.; Allen, M. J.; Freeman, B. D.; Page, Z. A. User Guide to Ring-Opening Metathesis Polymerization of Endo-Norbornene Monomers with Chelated Initiators. *Macromol.* **2022**, *55*, 6671–6679. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01196>.
- (86) Arnauld, T.; Barrett, A. G. M.; Cramp, S. M.; Roberts, R. S.; Zécri, F. J. ROMPGEL Scavengers: A High-Loading Supported Anhydride for Sequestering Amines and Hydrazines. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2663–2666. <https://doi.org/10.1021/ol006191s>.
- (87) Buchmeiser, M. R.; Atzl, N.; Bonn, G. K. Ring-Opening-Metathesis Polymerization for the Preparation of Carboxylic-Acid-Functionalized, High-Capacity Polymers for Use in Separation Techniques. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9166–9174. <https://doi.org/10.1021/ja970359w>.

- (88) Yu, H.; Lin, S.; Sun, D.; Pan, Q. Synthesis of Norbornene Derivatives and Their Polymers via ROMP of Norbornene Derivatives. *High. Perform. Polym.* **2020**, *32*, 729–737. <https://doi.org/10.1177/0954008319900536>.
- (89) Hodge, P.; Colquhoun, H. M. Recent Work on Entropically-Driven Ring-Opening Polymerizations: Some Potential Applications. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 84–94. <https://doi.org/10.1002/pat.555>.
- (90) Pepels, M. P. F.; Hansen, M. R.; Goossens, H.; Duchateau, R. From Polyethylene to Polyester: Influence of Ester Groups on the Physical Properties. *Macromol.* **2013**, *46*, 7668–7677. <https://doi.org/10.1021/ma401403x>.
- (91) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Highly Efficient Ring-opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-heterocyclic Carbene Ligands. *Ange. Chem. Inter.* **2000**, *39*, 2903–2906. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000818\)39:16<2903::AID-ANIE2903>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000818)39:16<2903::AID-ANIE2903>3.0.CO;2-Q).
- (92) Xue, Z.; Mayer, M. F. Entropy-Driven Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerizations of Macrocycles. *Soft. Matter.* **2009**, *5*, 4600–4611. <https://doi.org/10.1039/B913696G>.
- (93) Pearce, A. K.; Foster, J. C.; O'Reilly, R. K. Recent Developments in Entropy-driven Ring-opening Metathesis Polymerization: Mechanistic Considerations, Unique Functionality, and Sequence Control. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **2019**, *57*, 1621–1634. <https://doi.org/10.1002/pola.29428>.
- (94) Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. Synthesis of Block Copolymers of Silicon-Containing Norbornene Derivatives via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by a Ruthenium Carbene Complex. *Macromol.* **1995**, *28*, 4707–4713.
- (95) Luo, C. J.; Stride, E.; Edirisinghe, M. Mapping the Influence of Solubility and Dielectric Constant on Electrospinning Polycaprolactone Solutions. *Macromol.* **2012**, *45*, 4669–4680. <https://doi.org/10.1021/ma300656u>.
- (96) Maryott A; Smith E. Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. National Bureau of Standards Circular 514. 1951.

- (97) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Instrumental Analysis*; Brooks/Cole, Cengage Learning Belmont, 2007; Vol. 47.
- (98) Sutthasupa, S.; Shiotsuki, M.; Sanda, F. Recent Advances in Ring-Opening Metathesis Polymerization, and Application to Synthesis of Functional Materials. *Polym. J.* **2010**, 42 (12), 905–915. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.94>.
- (99) Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Highly Efficient Ring-opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-heterocyclic Carbene Ligands. *Ange. Chem. Inter.* **2000**, 39, 2903–2906.
- (100) Moldoveanu, S. C. General Information about Pyrolysis. In *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers (Second Edition)*; Moldoveanu, S. C., Ed.; Elsevier, 2021; Vol. 20, pp 3–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818571-1.00001-7>.
- (101) Han, X.; Pan, J. A Model for Simultaneous Crystallisation and Biodegradation of Biodegradable Polymers. *Biomat.* **2009**, 30, 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.001>.
- (102) Huang, S. J.; Edelman, P. G. An Overview of Biodegradable Polymers and Biodegradation of Polymers. *Degra. Polym.* **1995**, 18–28. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0571-2_2.