

***Metátesis cruzada del hule natural con *d*-limoneno
y aceites esenciales***

***Cross-metathesis of natural rubber with *d*-limoneno
and essential oils***

Dra. C. Araceli Martínez, Dr. C. Mikhail A. Tlenkopatchev

arampmx@yahoo.com.mx, tma@unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México, México

Recibido: julio 2014

Aprobado: septiembre 2014

Resumen

Este trabajo reporta la degradación de hule natural (HN) vía metátesis cruzada con aceites de mandarina, limón y naranja, y el *d*-limoneno, los cuales fueron usados como agentes de transferencia de cadena (ATC's) y, a su vez, como disolventes verdes. Las reacciones fueron llevadas a cabo en presencia del catalizador $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru = CHPh$ (I). Los productos de oligómeros de isopreno obtenidos de la degradación del HN mostraron pesos moleculares del orden de $M_n \cdot 10^2$ y rendimientos del 80 % al 95 %. Por otro lado, se determinó la composición de los productos de la degradación del HN empleando la técnica CG/EM (IE). Se encontró que los principales productos fueron oligómeros de isopreno con unidades de isopreno $m = 2, 3$ y 4.

Palabras clave: degradación vía metátesis, hule natural, aceites esenciales, catalizador de rutenio-alkilideno.

Abstract

This paper reports the cross-metathesis degradation of natural rubber (NR) with mandarin, lemon and orange oils, and *d*-limonene, which were used as chain transfer agents (CTA's) and green solvents. The reactions were carried out in presence of the catalyst $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru = CHPh$ (I). The isoprene oligomers products obtained in the natural rubber degradation showed molecular weights in the order of $M_n \cdot 10^2$ and yields about 80 % to 95 %. On the other side, the composition of the products of degradation HN technique using GC/MS (EI) was determined. It was found that the main products were isoprene oligomers with units of $m = 2, 3$ and 4.

Keywords: cross-metathesis degradation, natural rubber, essential oils, alkylidene-ruthenium catalyst.

Introducción

Durante los últimos años, los productos naturales han llamado mucho la atención, debido a que son renovables y pueden ser utilizados como fuente de energía, productos químicos y otros materiales importantes [1]. Recursos naturales tales como grasas naturales, aceites y terpenos contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono, por lo que han sido utilizados en las reacciones de metátesis [2-6]. Por ejemplo: monoterpenos contenidos en aceites esenciales, tales como el *d*-limoneno y el β -pineno, extraídos de la cáscara de los cítricos [1] y del aceite de trementina [7], respectivamente, han sido usados como agentes de transferencia de cadena para las polimerizaciones vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de ciclo-olefinas [8, 9]. El hule natural y los terpenos son productos naturales constituidos por olefinas trisustituidas [10] y han sido un desafío en la metátesis por contener en su estructura un grupo alquilo directamente enlazado al doble enlace, que puede impedir la coordinación del centro activo del metal [11]. Recientemente, el β -pineno y el *d*-limoneno han sido probados en la metátesis cruzada para la degradación del HN usando catalizadores de rutenio-alquilideno [12, 13], los cuales son muy activos y altamente estables a diversos grupos funcionales.

Este trabajo reporta el estudio de la degradación del HN vía metátesis cruzada, en presencia de aceites esenciales y el *d*-limoneno como ATC's, empleando el catalizador I.

Materiales y métodos

Los aceites de mandarina, limón y naranja fueron obtenidos de la empresa Natural Oils & Chemical y usados sin purificación. El hule natural (HN, $M_n = 1,7 \cdot 10^6$, PDI = 1,50) fue obtenido de las plantaciones de Guatemala; *d*-limoneno (97 %), el catalizador I y disolventes: clorobenceno anhidro y metanol, fueron adquiridos por Aldrich Chemical Co. y empleados tal como se recibieron.

Degradación del hule natural (HN)

Las reacciones de degradación vía metátesis del HN se llevaron a cabo en matraces con atmósfera inerte. En un matraz se mezclaron 0,5 g (7,35 mmol) de HN y el *d*-limoneno o aceites esenciales a diferentes relaciones molares [HN]/[ATC] = 1:1, 1:5 y

10:1. Posteriormente, se adicionó el catalizador I a una relación molar $[\text{HN}]/[\text{catalizador}] = 250$.

La reacción permaneció con agitación y a una temperatura de 50 °C durante 24 h. Los productos fueron aislados en una solución ácida (HCl) metanol. Los productos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de RMN¹H, empleando un espectrómetro Varian modelo Inova Unit 300 (TMS); cromatografía de permeación en gel (CPG), empleando un equipo Waters Modelo 510C a 35 °C (THF, poliestireno monodisperso) y CG-EM (IE), empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-2010/MS-QP2010.

Resultados y discusión

El principal compuesto presente en el aceite de mandarina, limón y naranja es el *d*-limoneno, en un 74 %, 87 % y 97 %, respectivamente. La figura 1 describe la degradación del HN vía metátesis cruzada usando *d*-limoneno como ATC en presencia del catalizador I. Los resultados de las degradaciones del HN con diferentes ATC son mostrados en la tabla 1.

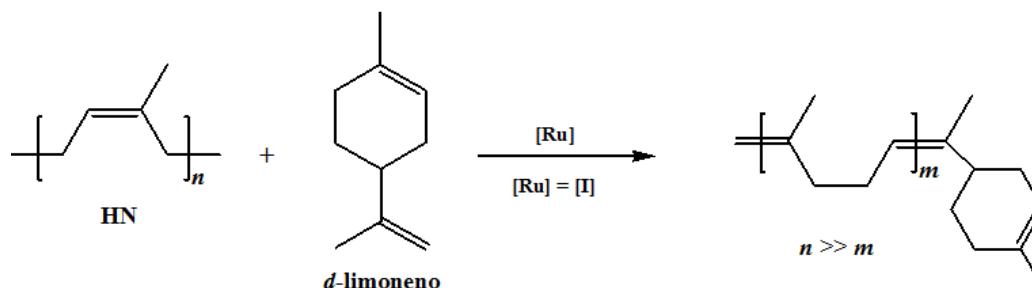


Figura 1. Degradación vía metátesis del HN con *d*-limoneno como ATC

**TABLA 1. DEGRADACIÓN DEL HN CON ACEITES
ESENCIALES Y *d*-LIMONENO**

| Reacción | CTA | [HN] ^d /[C TA] | Rendimiento ^e | M _n ^f (¹ H-RMN) | M _n ^g (GPC) | PDI ^g (GPC) |
|---------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------|
| HULE NATURAL^a | | | | | 1,7 · 10 ⁶ | 1,5 |
| 1 | <i>d</i> -limoneno | 1:1 | 80 | 722 | 779 | 2,1 |
| 2^b | <i>d</i> -limoneno | 1:10 | 81 | 771 | 764 | 2,0 |
| 3 | Aceite de mandarina | 1:1 | 80 | 836 | 811 | 2,1 |
| 4 | Aceite de limón | 1:1 | 89 | 709 | 756 | 2,0 |
| 5 | Aceite de naranja | 1:1 | 87 | 735 | 761 | 2,1 |
| 6 | Aceite de mandarina | 5:1 | 95 | 3,184 | 4,745 | 2,2 |
| 7 | Aceite de mandarina | 10:1 | 92 | 5,674 | 7,281 | 2,1 |
| 8^b | Aceite de mandarina | 1:10 | 83 | 815 | 801 | 2,2 |
| 9^c | Aceite de mandarina | 1:1 | 82 | 827 | 861 | 2,2 |

^a HN de Guatemala. ^b Las reacciones de degradación se llevaron a cabo en exceso del *d*-limoneno y aceite de mandarina como disolventes, [NR]:[CTA] = 1:10. ^c La reacción de degradación fue llevada a cabo utilizando como disolvente el 1,2-dicloroetano a 1 M. ^d Relación molar [NR]:[CTA]. ^e Rendimientos de los productos aislados. ^f M_n determinado por análisis de grupos terminales a partir de ¹H-NMR, donde una unidad del ATC se encuentra unida al final de la cadena oligomérica. ^g Peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (PDI) fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

Cuando el HN se degrada vía metátesis cruzada con *d*-limoneno en presencia del catalizador I, se obtienen productos oligoméricos con pesos moleculares del orden de M_n · 10² y rendimientos del 80 % al 95 % (*reacciones 1 y 2*). En la tabla 1 se observa, además, que los oligómeros con pesos moleculares similares fueron obtenidos empleando como ATC el *d*-limoneno, el aceite de mandarina, limón y naranja (*reacciones 1, 3-5*).

La función del ATC en la reacción de degradación vía metátesis del HN es controlar el peso molecular mediante la relación HN/ATC. La tabla 1 muestra que el peso molecular pudo ser controlado empleando relaciones molares de HN/ATC = 1:1, 5:1 y 10:1 (*reacciones, 3, 6 y 7*).

Por otra parte, los aceites esenciales y el *d*-limoneno fueron usados como disolventes. Se puede observar que cuando hay un exceso de aceite de mandarina o *d*-limoneno

(reacciones 2 y 8), la degradación del HN tiene similar eficiencia que aquellas degradaciones cuando el 1,2-dicloroetano es utilizado como disolvente (reacción 9) para obtener productos de bajo peso molecular.

La confirmación de los productos de oligómeros-terpénicos se determinó por análisis de RMN¹H. La figura 2 muestra los espectros de ¹H-RMN del HN inicial (A) y después de la degradación (B), empleando *d*-limoneno como ATC (reacción 1). El espectro B muestra las señales de los dobles enlaces C = CH₂ del grupo terpénico, con desplazamientos δ 4,68 ppm y 4,70 ppm; el enlace C = CH del isopreno aparece en δ 5,12 ppm y el protón olefínico (C = CH) presente en el terpeno monocíclico del *d*-limoneno se conserva con un desplazamiento de δ 5,38 ppm. Asimismo, empleando RMN¹H, se determinaron los pesos moleculares por análisis de grupos terminales, asumiendo que una unidad de *d*-limoneno está unida al final de la cadena oligomérica.

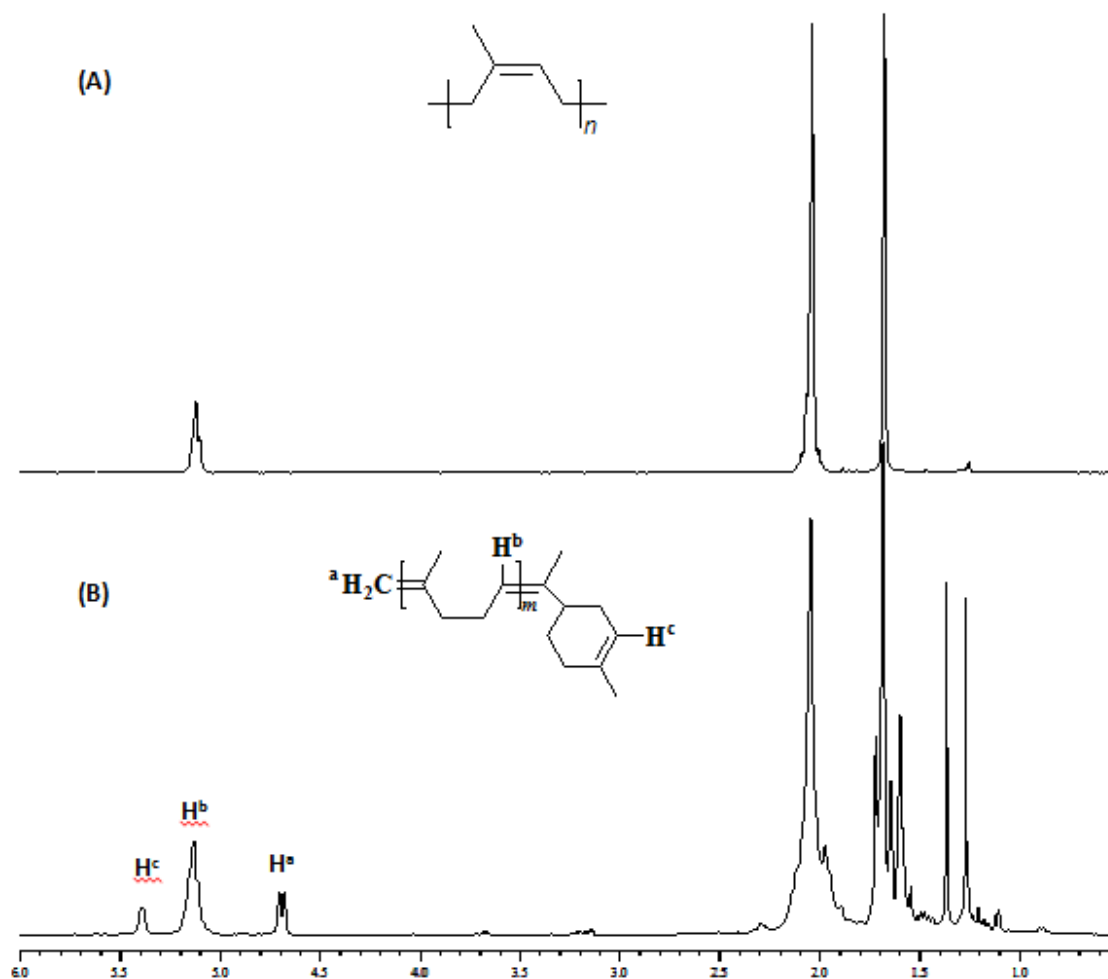


Figura 2. Espectros de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) para el HN inicial (A) y los oligómeros obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del HN con *d*-limoneno (B)

Un estudio en la composición y el rendimiento de los oligómeros aislados obtenidos en la degradación del HN con *d*-limoneno fue determinado empleando el análisis de CG/EM (IE) (*reacción 1*). Los resultados indicaron que se formaron oligómeros con una unidad de *d*-limoneno unida a la cadena final del isopreno. La figura 3 muestra la composición de los productos aislados de esta reacción A_m (91 %) y B_m (6 %), con unidades de isopreno, $m = 2, 3$ y 4.

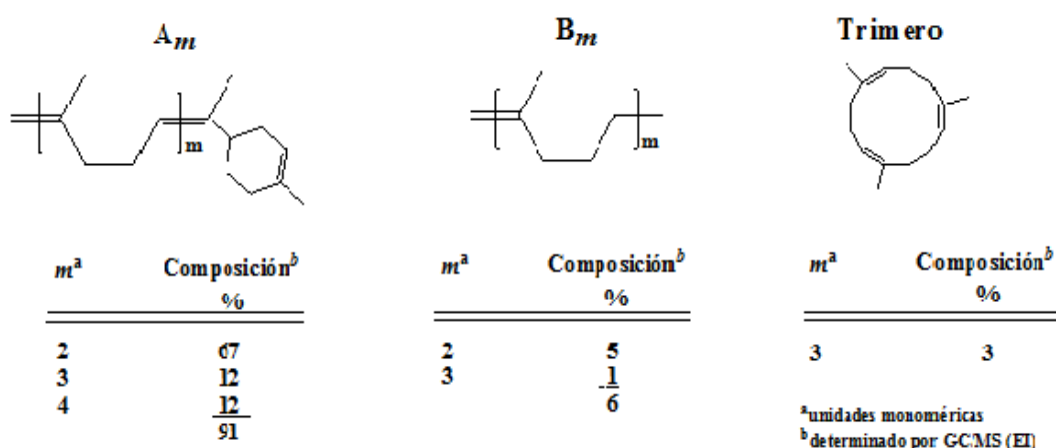


Figura 3. Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la metátesis cruzada del HN con *d*-limoneno

Conclusiones

Los aceites esenciales y el d-limoneno fueron eficientemente empleados como ATC's en las reacciones de metátesis del hule natural. Además, los aceites esenciales fueron apropiados para emplearse como disolventes verdes, los cuales pueden ser usados en lugar del 1,2-dicloroetano y otros disolventes orgánicos. Los pesos moleculares de los productos fueron controlados principalmente mediante la relación molar HN/ATC, dando valores del orden de $M_n \cdot 10^2$. Los principales productos de la degradación vía metátesis cruzada del HN con d-limoneno fueron oligómeros con monoterpenos terminales, con unidades de isopreno $A_m = 2, 3$ y 4.

Agradecimientos

A Salvador López Morales y Alejandrina Acosta, por la ayuda en los análisis por GPC, SEC, GC/MS (EI) y RMN.

Referencias bibliográficas

1. PIERRE, G., "Catalytic routes from renewables to fine chemicals", *Catalysis Today* 2007, **121**, 76-91.

2. MOL, J. C., "Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils", *Top. Catal.*, 2004, **27**, 97-104.
3. BRUNEAU, C.; FISCHMEISER, C.; MIAO, X.; MALACEA, R.; DIXNEUF, P. H., "Cross-metathesis with acrylonitrile and applications to fatty acid derivatives", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 3-9.
4. RYBAK, A.; MEIER, M. A. R., "Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: renewable raw materials for the chemical industry", *Green Chemistry*, 2007, **9**, 1356-1361.
5. BILEL, H.; HAMDI, N.; ZAGROUBA, F.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, CH., "Cross-metathesis transformations of terpenoids in dialkyl carbonate", *Green Chemistry*, 2011, **13**, 1448-1452.
6. CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A., "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals", *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2411-2502.
7. SILVESTRE, J. A.; ALESSANDRO, G., "Terpenes: Major Sources, Properties and Applications", en BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (ed.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1.^a ed., Gran Bretaña, Elsevier, 2008, p. 17-38.
8. MATHERS, R. T.; MCMAHON, K. C.; DAMODARAN, K.; RETARIDES, C. J.; KELLEY, D. J., "Ring-opening metathesis polymerizations in d-limonene: A renewable polymerization solvent and chain transfer agent for the synthesis of alkene macromonomers", *Macromolecules*, 2006, **39**, 8982-8986.
9. MATHERS, R. T.; DAMODARAN, K.; RENDOS, M. G.; LAVRICH, M. S., "Functional hyperbranched polymers using ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene with monoterpenes", *Macromolecules*, 2009, **42**, 1512-1518.
10. IVIN, K. J.; MOL, J. C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, California, Academic Press, 1997, p. 1-5, 7, 375, 397-401.
11. CHATTERJEE, A. K., *In Handbook of Metathesis-Applications in Organic Synthesis*, vol. 2, (ed. R. H. Grubbs), Weinheim, Wiley-VCH, 2003, p. 246-295.

12. GUTIÉRREZ, S.; TLENKOPATCHEV, M. A., “Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts”, *Polymer Bulletin*, 2011, **66**, 1029-1038.

13. MARTÍNEZ, A.; GUTIÉRREZ, S.; TLENKOPATCHEV, M. A., “Metathesis transformation of natural products: Cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalysts”, *Molecules*, 2012, **17**, 6001-6010.