

Rutas de síntesis para la obtención de elastómeros a base de monómeros extraídos de fuente vegetal: estudio del Polimirceno Pol (MY)

Víctor Adán Cepeda Tovar^{1*}, Anilú Rubio Ríos¹, Aidé Sáenz Galindo¹, Lorena Farías Cepeda^{1**}

¹Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza S/N, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Synthesis routes for obtaining elastomers based on monomers extracted from a vegetable source: polymircene study Pol (MY)

Rutes de síntesi per a l'obtenció d'elastòmers a base de monòmers extrets de font vegetal: Estudi del polimirceno Pol (MY)

RECEIVED: 27 JANUARY 2021; REVISED: 16 APRIL 2021; ACCEPTED: 29 APRIL 2021

ABSTRACT

The growing demand for synthetic source products has caused an increase in the levels of pollution of air, soils, as well as seas and oceans. The implementation of products from a renewable source allow us to obtain, through green synthesis routes, useful materials with specific applications. The use of terpenes as monomers to obtain functional polymers is an option with favorable results. The present review expresses the synthesis routes: by free radicals, anionic, cationic, by means of coordination agents; to carry out the polymerization of the monomer of myrcene (terpene of natural source) taking into account the most outstanding contributions of each reaction mechanism.

Keywords: *myrcene, reaction mechanism, renewable, terpene.*

RESUMEN

La creciente demanda de productos de fuente sintética ha causado un incremento en los niveles de contaminación de aire, suelos, así como mares y océanos. La implementación de productos de fuente renovable, permite obtener mediante rutas de síntesis verdes, materiales útiles con aplicaciones específicas. El uso de terpenos como monómeros para la obtención de polímeros funcionales, es una opción con resultados favorables. La presente revisión expresa las rutas de síntesis: mediante radicales libres, aniónica, catióni-

ca, y agentes de coordinación; para llevar a cabo la polimerización del monómero de mirceno (terpeno de fuente natural) tomando en cuenta las aportaciones más sobresalientes de cada mecanismo de reacción.

Palabras Clave: *mirceno, mecanismo de reacción, renovable, terpeno.*

RESUM

La creixent demanda de productes de font sintètica ha causat un increment en els nivells de contaminació d'aire, sòls, així com mars i oceans. La implementació de productes de font renovable, permet obtenir mitjançant rutes de síntesi verds, materials útils amb aplicacions específiques. L'ús de terpens com monòmers per a l'obtenció de polímers funcionals, és una opció amb resultats favorables. La present revisió expressa les rutes de síntesi: mitjançant radicals lliures, aniónica, catiónica, i agents de coordinació; per dur a terme la polimerització del monòmer de mircè (terpè de font natural) tenint en compte les aportacions més destacades de cada mecanisme de reacció.

Paraules clau: *mircè, mecanisme de reacció, renovable, terpè.*

*Corresponding author: v_cepeda_tovar@uadec.edu.mx
lorenafarias@uadec.edu.mx**

1. INTRODUCCIÓN

Mediante el aprovechamiento de recursos naturales el ser humano ha logrado obtener un sin número de productos o recursos de gran demanda para satisfacer necesidades de alimentación, salud, transporte, entre otras¹⁻². Por ejemplo, en el campo de los materiales actualmente se busca el uso de polímeros más amigables con el medio ambiente, debido a las preocupaciones ambientales y el agotamiento incesante de las reservas fósiles, el tema en sí ha alcanzado relevancia a nivel mundial³⁻⁴. En este sentido la ciencia de los polímeros se ha centrado en objetivos muy generales relacionados con el aprovechamiento de los recursos renovables, en lugar de las reservas fósiles, con el fin de adoptar una metodología más sólida y por supuesto ecológica, implementado técnicas especializadas para la producción de compuestos o productos que puedan lograr una sustitución de los recursos de fuente sintética⁴.

El primer estudio efectuado se llevó a cabo empleando sustancias extraídas de fuentes renovables, tal es el caso del monómero de isopreno, extraído a partir de la planta del guayule⁵, se usa como bloque de construcción a partir del caucho natural⁵⁻⁷. Los monómeros de origen natural se clasifican en terpenos o monoterenos.

Los terpenos son compuestos orgánicos de una abundancia amplia en la naturaleza, en su mayoría obtenidos de diversos tipos de frutas y vegetales (en su mayoría cítricos) y extractos que se presentan en forma de aceites o esencias; recientes investigaciones han aseverado que estos productos de origen vegetal podrían convertirse fácilmente en productos químicos⁷. La estructura de los terpenos está compuesta principalmente por átomos de carbono, la gran mayoría de ellos poseen dobles enlaces vinílicos que les permiten polimerizar con la finalidad de crear un sin fin de productos que son utilizados hoy en día, tal es el caso de la pinturas, adhesivos y recubrimientos de superficie⁷.

En la Figura 1 se muestran algunos de los terpenos utilizados como monómeros naturales, generalmente son residuos forestales obtenidas principalmente de ciertas especies de pinos, por ejemplo, las coníferas, o de fuentes vegetales como lo son extractos de plantas silvestres e incluso alguna clase de frutos de campo⁸. Las funcionalidades químicas que poseen los terpenos como la insaturación, y sus grupos funcionales presentes en las moléculas proporcionan diversas estrategias químicas y una amplia gama de técnicas de polimerización⁹ para su transformación.

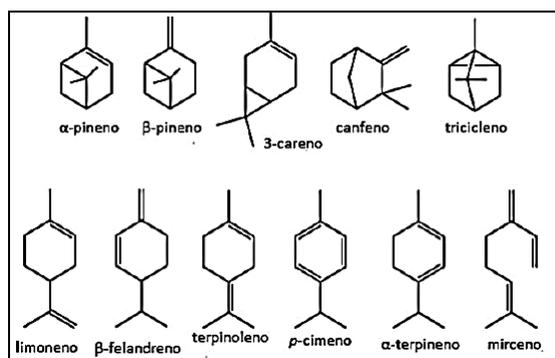


Figura 1. Estructuras químicas de los monómeros correspondientes a la familia de los terpenos⁸.

Con la finalidad de centrar el uso de monómeros de fuente natural, el presente trabajo se enfoca en las vías de polimerización del mirceno como monómero natural.

1.1 Mirceno como monómero de fuente natural

El mirceno o β-mirceno (Figura 2), es un compuesto orgánico, extraído de plantas como el tomillo silvestre, ylang-ylang, laurel, cannabis, perejil, lúpulo, etc., en forma de aceite y se usa como fragancia y saborizante desde la época antigua⁹⁻¹⁰. De manera comercial el mirceno puede ser preparado o sintetizado a partir de la pirolisis del pineno, extraído a partir de diversas coníferas¹¹, siendo empleado recientemente como un precursor del combustible diesel, formulado y deshidrogenado¹¹.

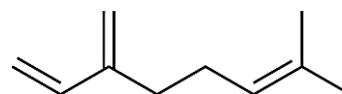


Figura 2. Estructura química del mirceno (Autoría propia).

1.2 Rutas de síntesis para la polimerización del monómero de mirceno

En el presente trabajo, se incluye una revisión de literatura de las diversas vías o rutas de la polimerización del mirceno. Entre ellas destacan la polimerización por radicales libres, radicalica controlada con agentes de transferencia de cadena (RAFT), polimerización catiónica y polimerización aniónica; y finalmente se incluye la polimerización por coordinación (Metalocénico).

1.2.1 Polimerización del mirceno mediante radicales libres

Choi y colaboradores en el 2007, polimerizaron mediante radicales libres los monómeros de mirceno, di-etil-fumarato y estireno, empleando un complejo quelante a partir de β-ciclodextrina, la cual produce un aumento en la estabilidad del medio de reacción. Debido a la estructura cíclica del complejo, es posible que las especies reactivas interactúen por completo con los reactivos del medio de reacción obteniendo un alto porcentaje de conversión logrando una eficiencia favorable, además, su elevada solubilidad en agua prueba que la reacción se puede llevar a cabo rápidamente, obteniendo un compuesto químicamente estable¹².

Un ejemplo de polimerización radicalica del β-mirceno lo presentaron Zhao y Schlaad¹³, quienes utilizaron peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como generador de radicales libres solubilizados en butanol a 100°C, produciendo un polimirceno con terminaciones hidroxilo (OH), con lo que obtuvieron una mayor cantidad de unidades estructurales *cis* 1,4 con alrededor del 77 y 85%, además de una cantidad considerable de unidades estructurales *trans* 3,4 entre 15-23%, respectivamente.

A pesar de algunos estudios sobre polímeros basados en terpenos, el creciente empleo de las metodologías ambientalmente amigables, exigen un mayor desarrollo

e implementación de una técnica de polimerización verde¹⁴.

Una de las técnicas de polimerización de amplio uso hoy en día, que no se ha mencionado en las aportaciones anteriores, es la polimerización en emulsión, dadas las condiciones del proceso, es una manera factible de crear polímeros con elevado peso molecular numeral (Mn) y en peso (Mw), de fácil control de la temperatura durante el proceso de polimerización, buenos rendimientos de reacción, bajos costos y sobre todo amigable con la naturaleza¹⁴.

El desarrollo experimental propuesto por Johanson y colaboradores¹⁵, demostró que el polímero de mirceno puede ser sintetizado por diferentes técnicas de reacción, como la polimerización en emulsión, aunque este trabajo no demostró un aporte significativo en la estructura, caracterización y/u optimización de las condiciones experimentales para obtener las mejores propiedades del polímero.

Por otra parte, Bhowmick y Sharkar en el 2016, realizaron dos investigaciones sobre copolimerización de polimirceno con poli (itaconato de di-butilo) y poliestireno (PS) mediante polimerización en emulsión. En ambos trabajos se empleó un sistema de reacción usando iniciadores iónicos: APS, KPS y NaHCO₃. En la Figura 3 se muestra la ruta de síntesis para el polimirceno-copolí (itaconato de di butilo), el cual exhibió propiedades semejantes a los elastómeros convencionales. Dentro de los copolímeros sintetizados, fue analizado el principal material con un contenido del 50% de polimirceno, los resultados más sobresalientes fueron un peso molecular numeral de 64,700 g/mol, y una polidispersidad de 1.74, con porcentaje de contenido en gel del 6% y un porcentaje de rendimiento del 90%¹⁶.

Además, con la adición del poli (itaconato de di butilo) los autores esperan aumentar la afinidad con los diversos rellenos funcionales empleados en la industria del hule y así evitar las modificaciones posteriores a la polimerización¹⁶.

1.2.2 Polimerización del mirceno por vía radicalica controlada (RAFT)

En este sentido, se han desarrollado diversas técnicas que aportan gran conocimiento para el desarrollo y la síntesis de compuestos poliméricos a partir de sustancias extraídas de la misma naturaleza, sin embargo, se han logrado grandes resultados utilizando agentes agregados como aditivos a numerosos tratamientos, tal es el caso de Marvel y colaboradores en 1960, los cuales desarrollaron una ruta de síntesis del polimirceno mediante polimerización tipo RAFT, dicha técnica emplea especies químicas reactivas consideradas agentes de transferencia de cadena; la reacción se ajustó a temperaturas superiores a los 200°C, variando las concentraciones del monómero de fuente natural, con relaciones que van desde 1:1 a 3:1, donde el polímero obtenido presentó pesos moleculares en peso (Mw) cercanos a los 80,000 g/mol, cabe mencionar que la reacción conservó un buen control de la cinética de reacción¹⁷.

1.2.3 Polimerización del mirceno mediante vías iónicas (Catiónica-Aniónica)

El desarrollo por nuevas técnicas que favorezcan la síntesis de polímeros de fuentes renovables ha causado un impacto en el campo de la ciencia y la tecnología. Un aspecto importante es la aportación de especies iónicas a las síntesis de reacción, como lo es la polimerización iónica, subdividida en catiónica y aniónica. Dentro de estas vías de polimerización resalta la desarrollada por Kobayashi y colaboradores en el 2009, quienes sintetizaron poli-(3-metilenciclopentano) vía catiónica, a partir de una reacción en medio ácido de mirceno. Llevaron a cabo un cierre de anillo, seguido por una reacción de doble sustitución o metátesis, obtuvieron rendimientos por encima del 80% y elevados pesos moleculares numerales (Mn), mostrando una distribución bastante estrecha¹⁸.

Dentro de las investigaciones que han estudiado la polimerización catiónica de mirceno se encuentra la de

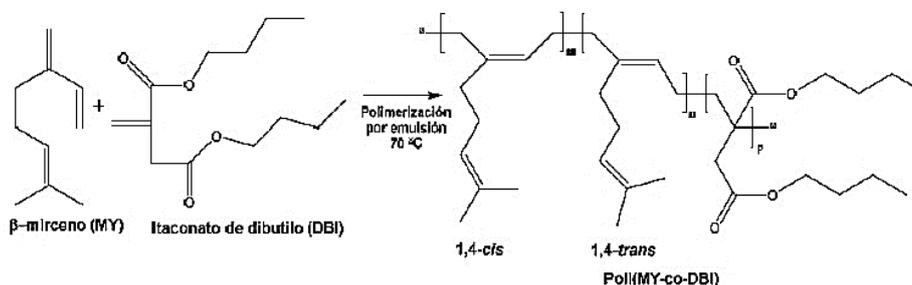


Figura 3. Mecanismo de polimerización del mirceno en presencia de DBI¹⁶.

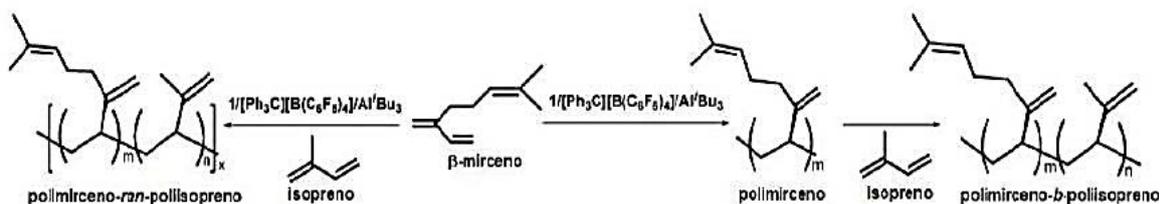


Figura 4. Mecanismo de polimerización del mirceno por medio catiónico¹⁹.

Liu y colaboradores que, en el 2015 realizaron la copolimerización de mirceno e isopreno usando un sistema catalítico del tipo catiónico formado por di-imido-sulfonato de lutecio. Este sistema ha sido empleado en diversos trabajos debido a la facilidad que presenta para formar la microestructura en la polimerización de isopreno y mirceno. La Figura 4 muestra la copolimerización de mirceno en conjunto con isopreno con este complejo catalítico. Dentro de los resultados de esta investigación se lograron obtener dos tipos de copolímeros, uno en bloques y el otro al azar. Ambos presentaron un elevado contenido de la microestructura 3,4 (superior al 98%) para ambos bloques (polimirceno y poli-isopreno). En el caso del copolímero obtenido en bloques presento dos temperaturas de transición vítrea, mientras que en el copolímero al azar presentó solo una. El peso molecular (Mn) para el copolímero en bloques fue de 143,000 g/mol con una polidispersidad de 1.63, mientras que el copolímero al azar presentó un Mn de 243,000 g/mol y una polidispersidad de 1.46¹⁹.

En el 2016, Li y colaboradores presentaron la preparación de copolímeros supramoleculares basando su estudio en las propiedades del copolímero en tribloque poli(L-lactida)-b-polimirceno-b-poli(L-lactida). Primeramente, sintetizado el polimirceno mediante la polimerización aniónica empleando el iniciador 3-(terbutil(di-metil) siloxano)-1-butilitio, después el polimirceno fue modificado para presentar terminación hidroxilo en ambos extremos, para finalmente utilizar el 1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ene (TBD) como catalizador para la polimerización por apertura de anillo del monómero L-láctida, promoviendo con ello el crecimiento de bloques de poli(L-láctida) a ambos extremos del bloque de polimirceno. La Figura 5, presenta la síntesis del copolímero en tribloque PLLA-b-PMY-b-PLLA. El copolímero presentó un peso molecular en peso (Mw) entre 43.8-67.4 kg/mol y una polidispersidad entre 1.28-1.62²⁰.

1.2.4 Polimerización por Coordinación (Compuesto Metalocénico)

Un desarrollo significativo para la síntesis de polímeros a partir de mirceno, son los favorecidos con componentes de tipo metalocénico o Ziegler-Natta.

Por otro lado, Endo y colaboradores en el 2008, reportaron la polimerización de mirceno mediante el uso de compuestos de coordinación (empleando un catalizador y un agente de transferencia compuesto por un metal el

transición de Molibdeno Mo)²¹, el polímero que obtuvieron presenta una microestructura preferentemente 1,4, sin poder definir si es cis o trans.

En la actualidad, los catalizadores que se emplean son metales de tierras raras del tipo lantánidos, para la polimerización de dienos conjugados, tal es el caso principalmente isopreno y butadieno, mismos que se encuentran reportados en la literatura. No obstante, su utilización para la polimerización del mirceno no ha sido tan amplia.

Investigaciones centradas en el uso de especies químicas reactivas de tipo metalocénico, han sido desarrolladas por Díaz de León y colaboradores, los cuales investigaron en el 2018 la polimerización de mirceno utilizando sistemas ternarios a base de neodimio (Nd), a partir del compuesto versatado de neodimio [Nd(OCO-R)₃] y tri-iso-propoxido de neodimio (Nd(OiPr)₃) coactivados con sustancias alquilo, como es el caso del tri-alquilaluminosilicatos (TAAS) y complejos de Boro (B), logrando obtener rendimientos de hasta un 99% en tiempos cortos de reacción y una microestructura 1,4-*cis* mayor al 97%, esto dependiendo del sistema catalítico que se haya utilizado²².

Un proceso de polimerización se llevó a cabo por Loughmari y colaboradores en el 2012, consistió en la síntesis de un polimirceno mediante el uso de agentes de coordinación de tipo Lantano; el estudio se confirmó determinando el peso molecular promedio numeral (Mn), así como los diámetros de partícula de sus homopolímeros y copolímeros, siendo una mezcla en heterofase, se obtuvo una distribución considerablemente uniforme (superiores a 100 nm, pero menores de 1 micra), corroborando el efecto de la elevada concentración del monómero, produciendo un entrecruzamiento de las cadenas de polímero, por tanto, los dobles enlaces vinílicos de los monómeros de fuente natural afectan a la cadena de manera importante, ya que entre más dobles enlaces estructuren al monómero, se tiende a formar más cadenas activas y un bajo control de la cinética de reacción²³.

2. CONCLUSIONES

En los últimos años se ha llevado a cabo una búsqueda por el desarrollo de nuevos materiales a partir de compuestos extraídos de fuente natural, reportes experimentales en el desarrollo de materiales poliméricos han

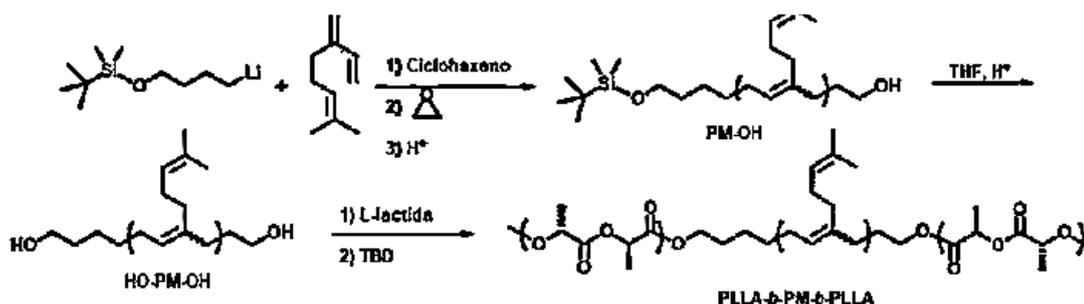


Figura 5. Mecanismo del copolímero del polimirceno-poli-láctida (PLLA)²⁰.

reportado la síntesis de elastómeros a partir de especies como los monoterpenos, utilizando diversas técnicas y vías de polimerización que beneficien la calidad de los productos obtenidos y por supuesto al medio ambiente.

Es sin duda una buena estrategia la búsqueda de medios de reacción que permitan una mejora continua en el uso de terpenos. El uso de mircenos, como monómero de fuente vegetal, ha presentado resultados favorables, aunque el uso de estructuras monoméricas de este tipo se encuentra en etapas tempranas de desarrollo, sin embargo, un comienzo relevante se centra en el estudio de la polimerización en medios heterogéneos.

3 AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada, a la Universidad Autónoma de Coahuila (UAdeC) y por supuesto a la Facultad de Ciencias Químicas, (FCQ) por el apoyo brindado para la revisión de este artículo.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gandini, A. Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*, **2008**, 41(24), 9491-9504.
- Singh, R. Facts, growth, and opportunities in industrial biotechnology. *Organic Process Research & Development*, **2011**, 15(1), 175-179.
- Yang, J.; Zhao, G.; Sun, Y.; Zheng, Y.; Jiang, X.; Liu, W.; Xian, M. Bioisoprene production using exogenous MVA pathway and isoprene synthase in *Escherichia coli*. *Bioresource technology*, **2012**, 104, 642-647.
- Bhowmick, A. K., Stein, C., & Stephens, H. L. Polynorbornene rubber. *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK*, **2001**, 61, 775-784.
- Gandini, A.; Belgacem, M. N. The state of the art. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier. **2008**, 1-16.
- Erman, W. F. Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook Parts A and B. Marcel Dekker Inc. 1985, ISBN-13: 978-0824773120.
- Firdaus, M.; Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. Terpene-based renewable monomers and polymers via thiol-end additions. *Macromolecules*, **2011**, 44(18), 7253-7262.
- Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, **2007**, 107(6), 2411-2502.
- Alvés, M. H.; Sfeir, H.; Tranchant, J. F.; Gombart, E.; Sagorin, G.; Caillol, S.; Save, M. Terpene and dextran renewable resources for the synthesis of amphiphilic biopolymers. *Biomacromolecules*, **2014**, 15(1), 242-251.
- Behr, A.; Johnen, L. Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **2009**, 2(12), 1072-1095.
- Tracy, N. I.; Chen, D.; Crunkleton, D. W.; Price, G. L. Hydrogenated monoterpenes as diesel fuel additives. *Fuel*, **2009**, 88(11), 2238-2240.
- Choi, S., & Ritter, H. Novel Polymerization of Myrcene in Aqueous Media via Cyclodextrin-Complexes. *e-Polymers*, **2007**, 7(1).
- Zhao J., Schlaad H. Synthesis of Terpene-Based Polymers. In: Schlaad H. Eds. *Bio-synthetic Polymer Conjugates*. Advances in Polymer Science, 2011; Vol. 253. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Monteiro, M. J., & Charleux, B. CRP in Emulsion and Miniemulsion. *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, First Edition, AM van Herk, Ed., Blackwell Publishing, Oxford, 2013; 111.
- Johanson, A. J., McKennon, F. L., & Goldblatt, L. A. Emulsion polymerization of myrcene. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1948**, 40(3), 500-502.
- Sarkar, P., & Bhowmick, A. K. Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly (myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, 4(4), 2129-2141.
- Marvel, C. S.; Hwa, C. C. Polymyrcene. *Journal of Polymer Science*, **1960**, 45(145), 25-34.
- Kobayashi, S., Lu, C., Hoye, T. R., & Hillmyer, M. A. Controlled polymerization of a cyclic diene prepared from the ring-closing metathesis of a naturally occurring monoterpene. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(23), 7960-7961.
- Liu, B., Li, L., Sun, G., Liu, D., Li, S., & Cui, D. Ioselective 3, 4-(co) polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: an approach to a new elastomer. *Chemical Communications*, **2015**, 51(6), 1039-1041.
- Li, Y., Zhou, C., Wei, Z., Lei, X. Fully biobased thermoplastic elastomers: synthesis and characterization of poly (L-lactide)-b-polymyrcene-b-poly (L-lactide) triblock copolymers. *RSC advances*, **2016**, 6(68), 63508-63514.
- Endo, K. Synthesis and properties of cyclic polymers. In *New Frontiers in Polymer Synthesis*. Springer, Berlin, Heidelberg., 2008, Vol. 217; pp. 121-183.
- Díaz de León, R., López, R., Valencia, L., Mendoza, R., Cabello, J., & Enríquez, J. Towards Bio-elastomers via Coordination Polymerization of Renewable Terpenes 12 Using Neodymium-Based Catalyst Systems. In *Key Engineering Materials*, 2018, Vol. 779; pp. 115-121.
- Loughmari, S., Hafid, A., Bouazza, A., El Bouadili, A., Zinck, P., & Visseaux, M. Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to Bio-Sourced elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2012**, 50(14), 2898-2905.