

Síntesis de poli(ϵ -caprolactona) usando derivados de ácidos carboxílicos como organocatalizadores

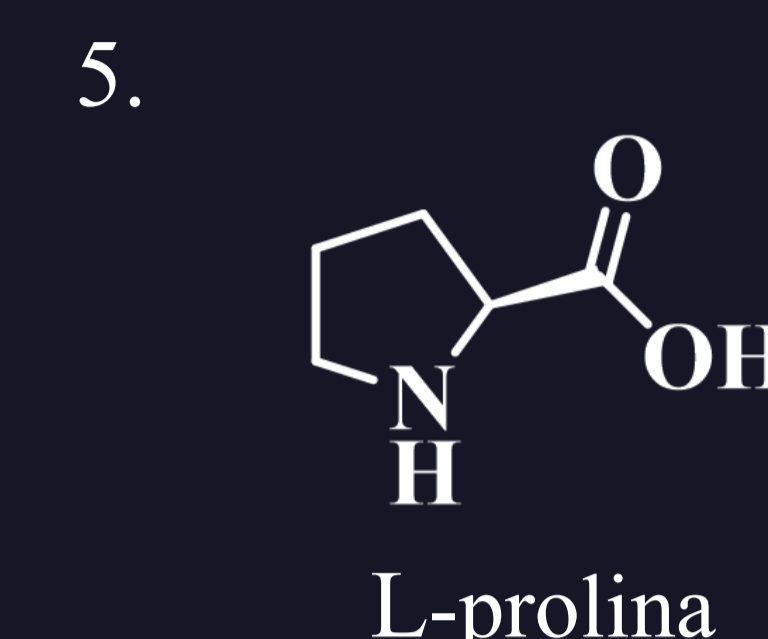
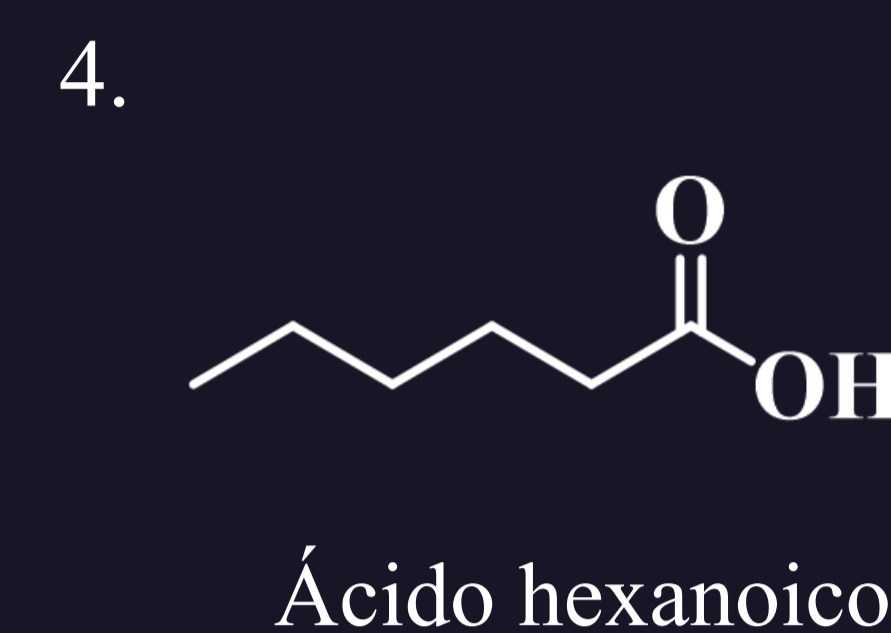
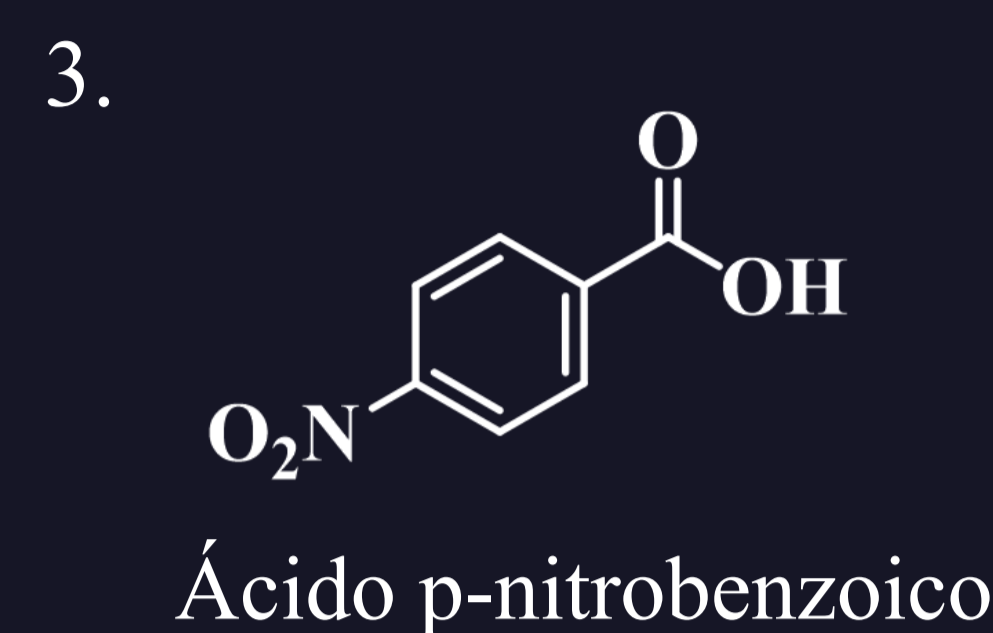
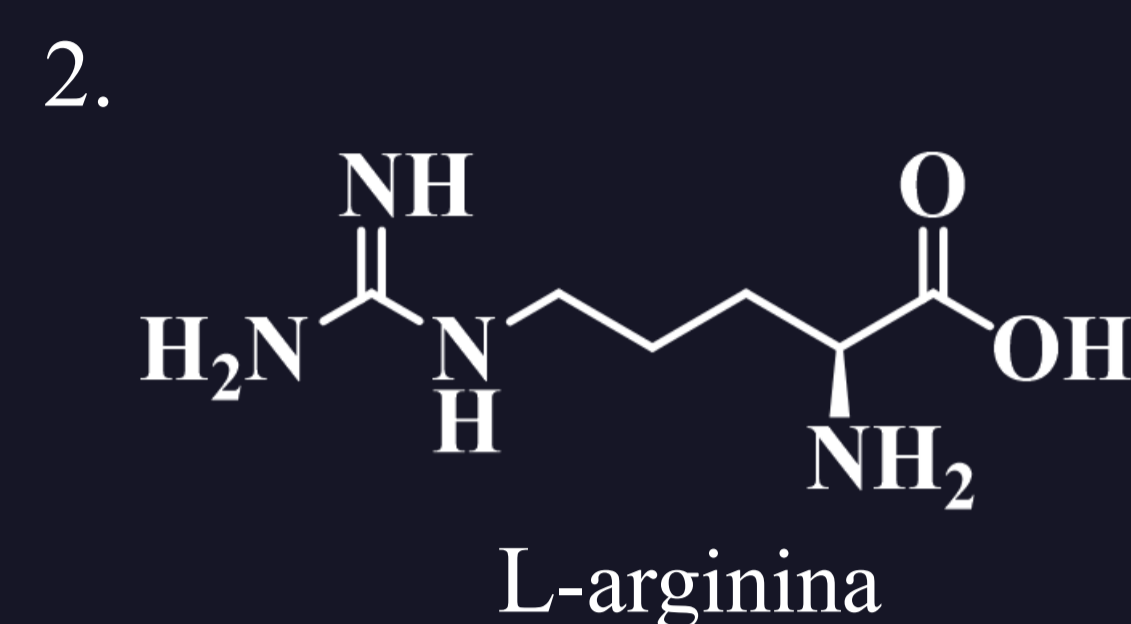
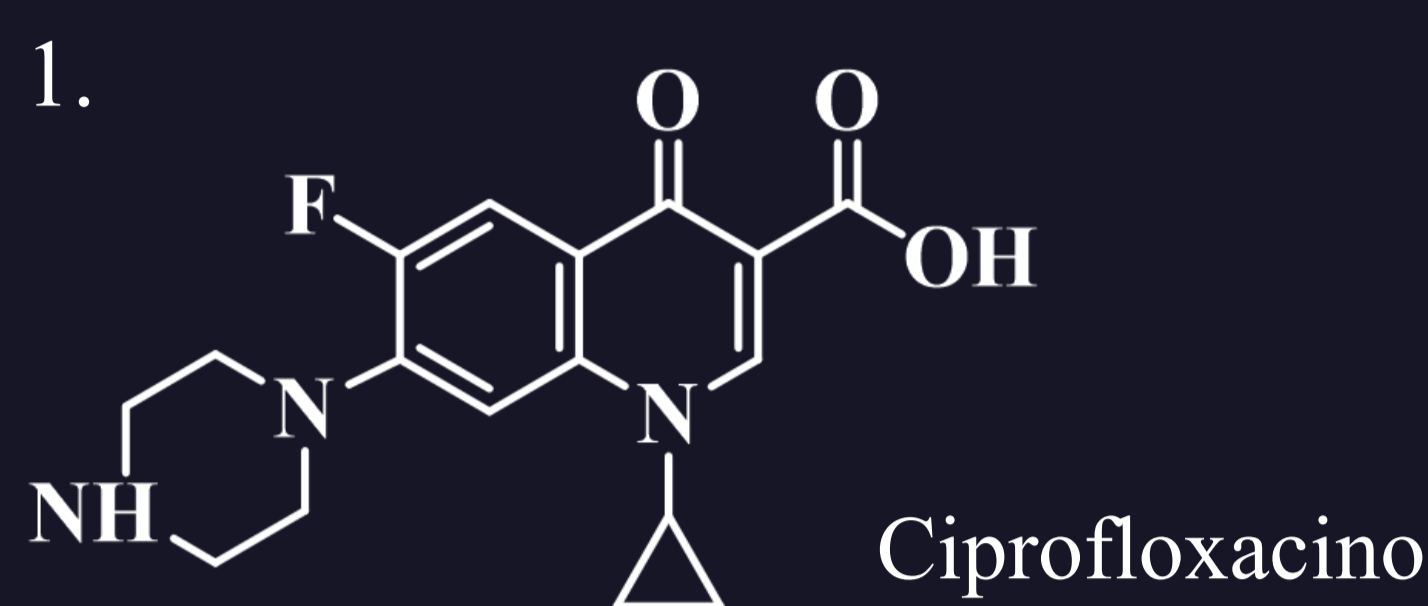


Itzel Nohemi Gutiérrez Barroso*, José E. Báez*

*Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato (UG), Guanajuato, Gto., México

Resumen

Se realizó un estudio sistemático y comparativo de cinco organocatalizadores (Ciprofloxacino, L-arginina, Ácido p-nitrobenzoico, Ácido hexanoico y L-prolina) derivados de ácidos carboxílicos en la ROP de la ϵ -caprolactona (CL), teniendo como iniciador al 1-docosanol ($C_{22}OH$). En una cinética previa de 48 horas, se tomaron alícuotas a las 4, 24 y 48 horas para monitorear el avance de conversión de la CL. La evidencia mostrada en los espectros RMN- H^1 los cinco organocatalizadores tuvieron actividad catalítica a partir de las cuatro horas de reacción.



Introducción

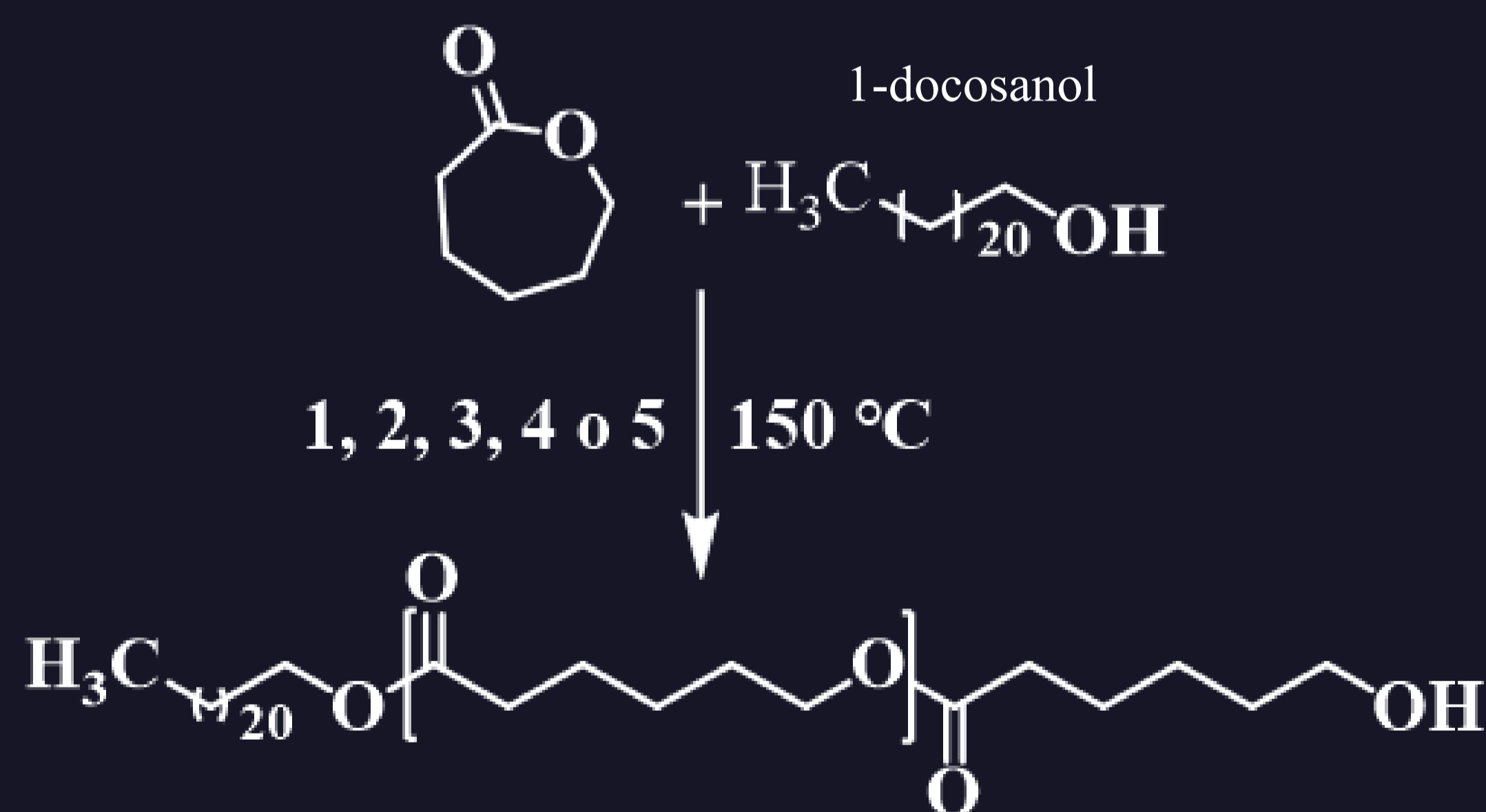
La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es un poliéster biodegradable que tiene una amplia aplicación dentro de la biomedicina. La PCL comúnmente se obtiene de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona (CL) catalizada por complejos metálicos. Actualmente se está explorando sustituirlos por especies orgánicas debido a la toxicidad de los catalizadores metálicos.

Objetivo

Comparar la actividad catalítica de cinco organocatalizadores derivados de ácidos carboxílicos en la síntesis de poli(ϵ -caprolactona) para determinar el más eficiente.

Metodología

Las reacciones se llevaron a cabo a 150 °C, la relación $[M]_0/[I]_0/[Cat]_0$ fue 100:10:1, respectivamente. Las reacciones duraron 48 horas, tomando alícuotas a las 4, 24 y 48 horas.



Esquema 1. Reacción general de la polimerización de la CL en presencia de 1-docosanol como iniciador y los derivados de ácidos carboxílicos 1, 2, 3, 4 y 5 como organocatalizadores.

Resultados

Tabla 1. Actividad de los cinco catalizadores a 150 °C después de 4 horas de reacción.

Organocatalizador	%Conv.	DP _(RMN)
Ciprofloxacino	27	2.3
L-arginina	45	3.6
Ácido hexanoico	96	6.5
L-prolina	96	8.0
Ácido p-nitrobenzoico ¹	99	8.7

¹ La reacción también se realizó sin iniciador ($C_{22}OH$) dando una conversión del 68%.

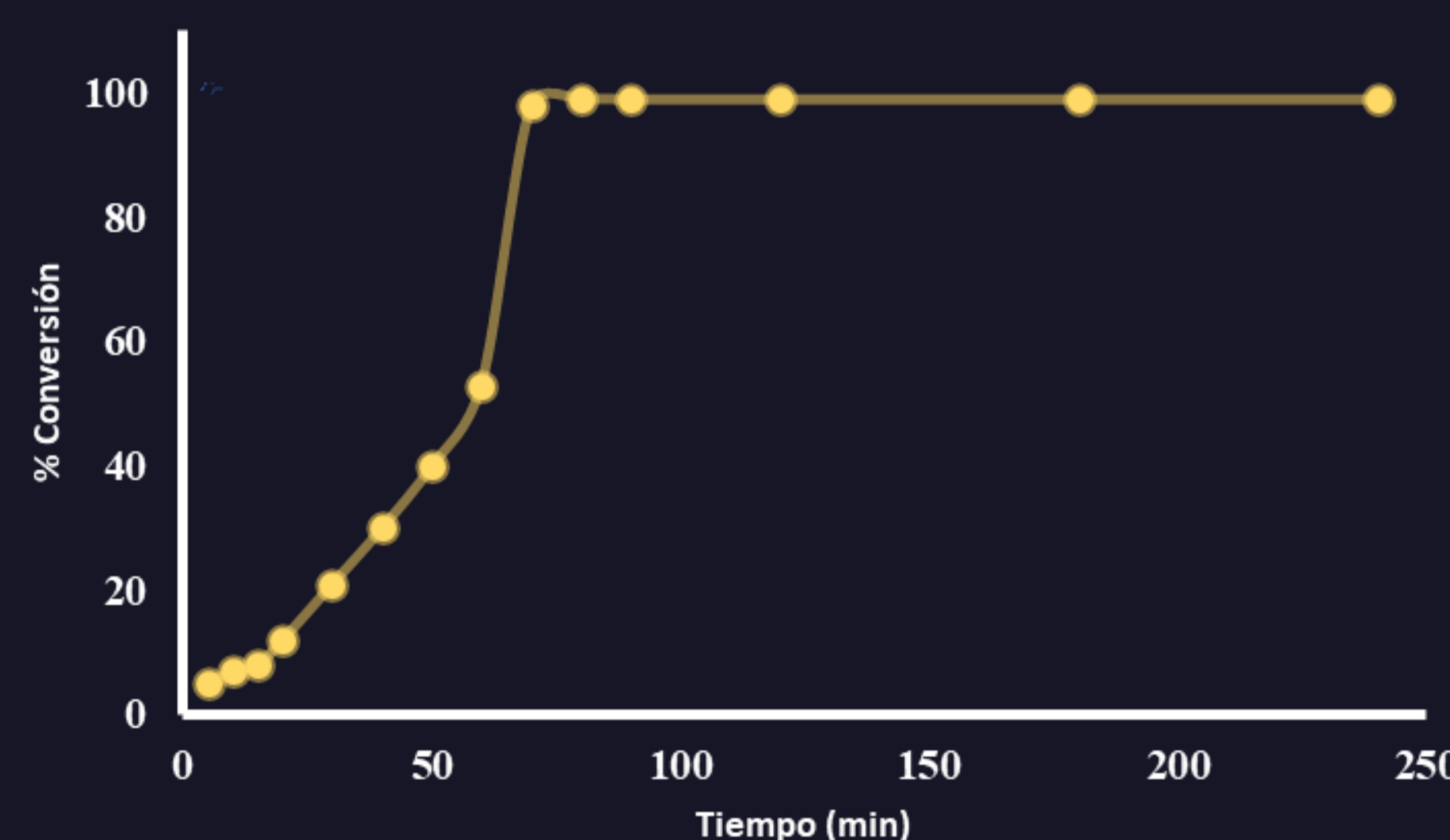


Figura 1. Cinética de reacción para la ROP de la CL con 4 (ácido p-nitrobenzoico).

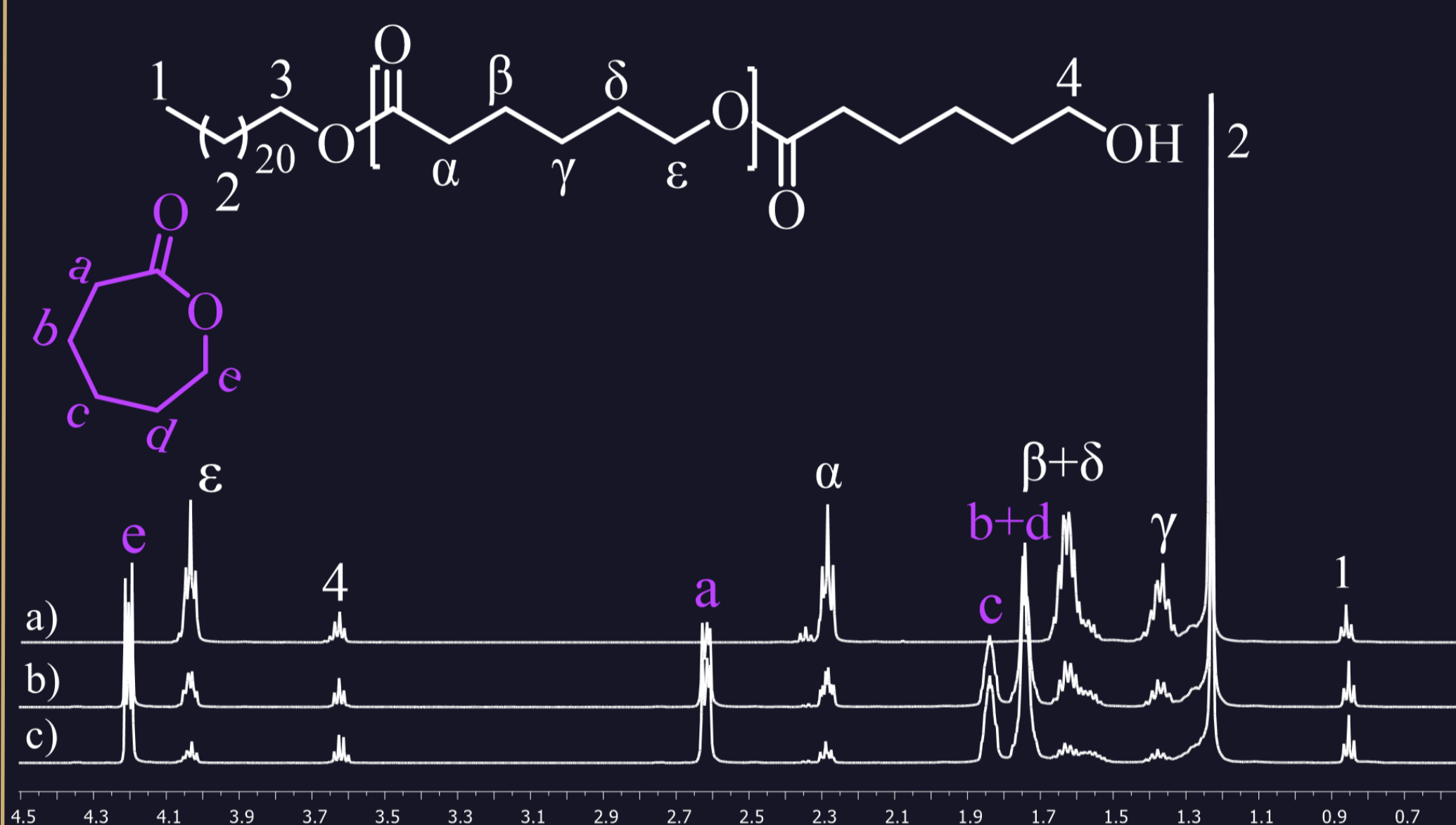


Figura 2. Espectros de RMN- H^1 de la reacción de CL con 4 (ácido p-nitrobenzoico). Cinética de: a) 80 min, b) 40 min y c) 20 min.

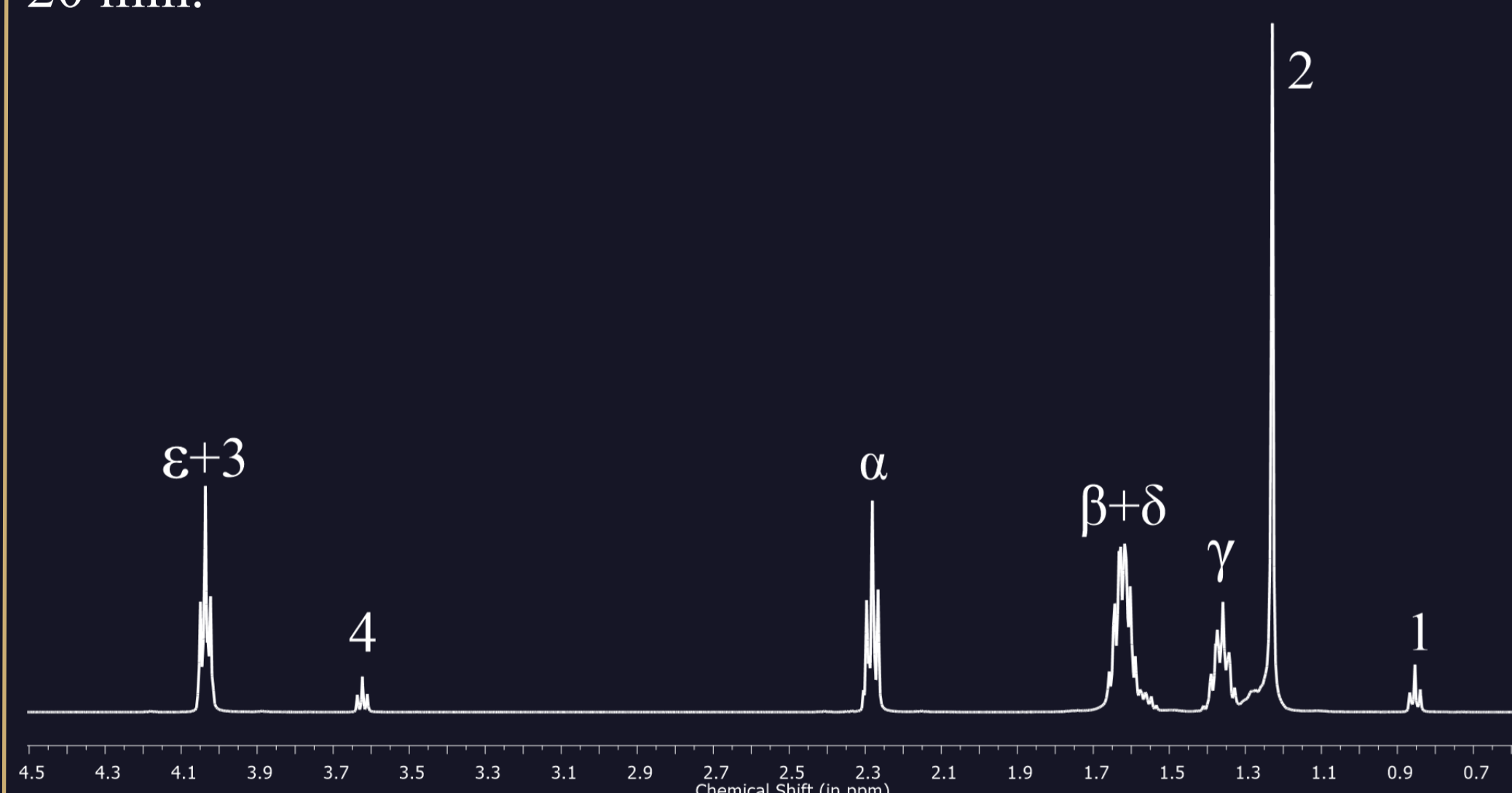


Figura 3. Espectro de RMN- H^1 de poli(ϵ -caprolactona) sintetizada con 4 (ácido p-nitrobenzoico) y purificada con metanol.

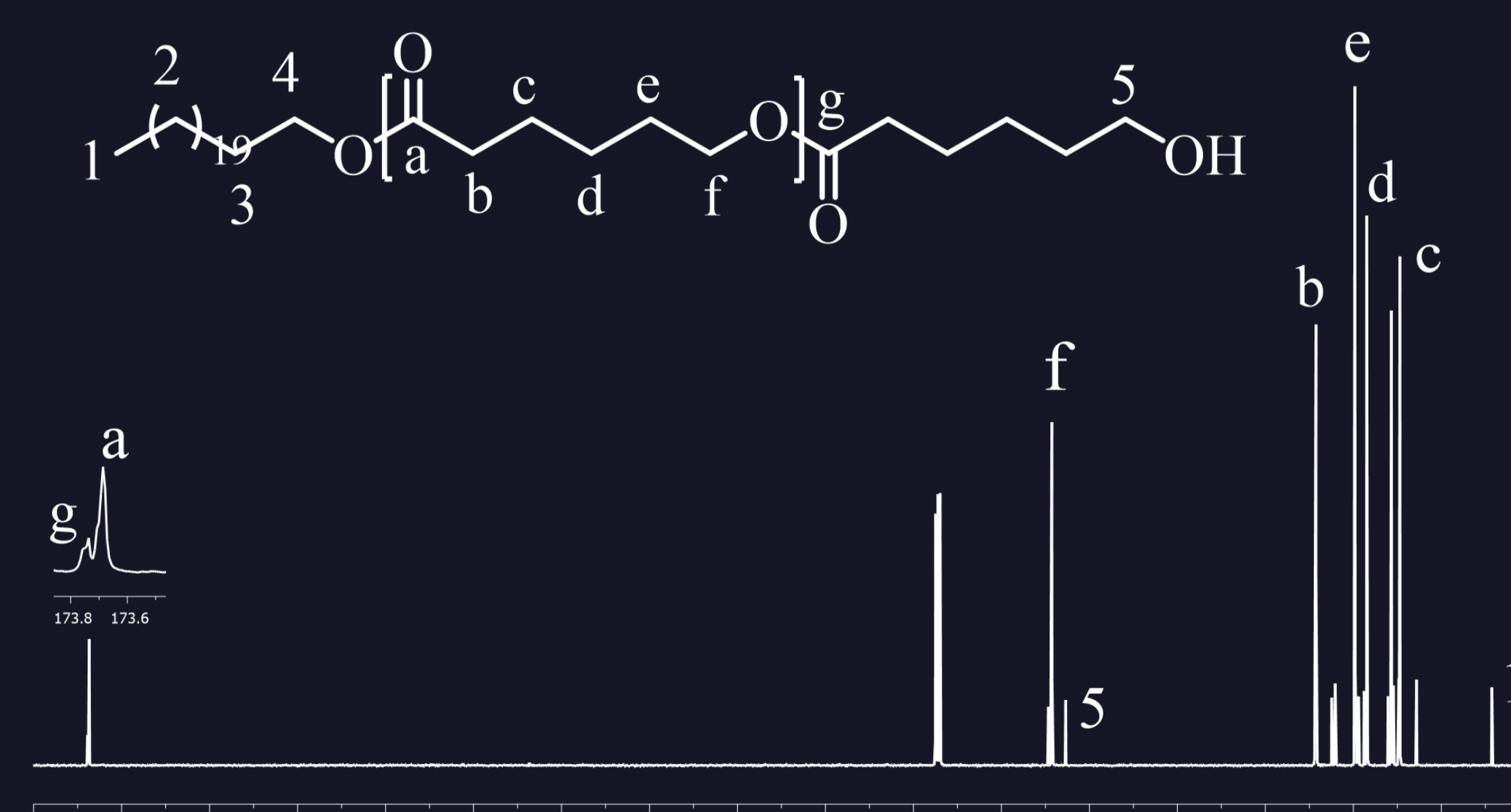


Figura 4. Espectro de RMN- C^{13} de poli(ϵ -caprolactona) catalizada con 4 (ácido p-nitrobenzoico) y purificada con metanol.

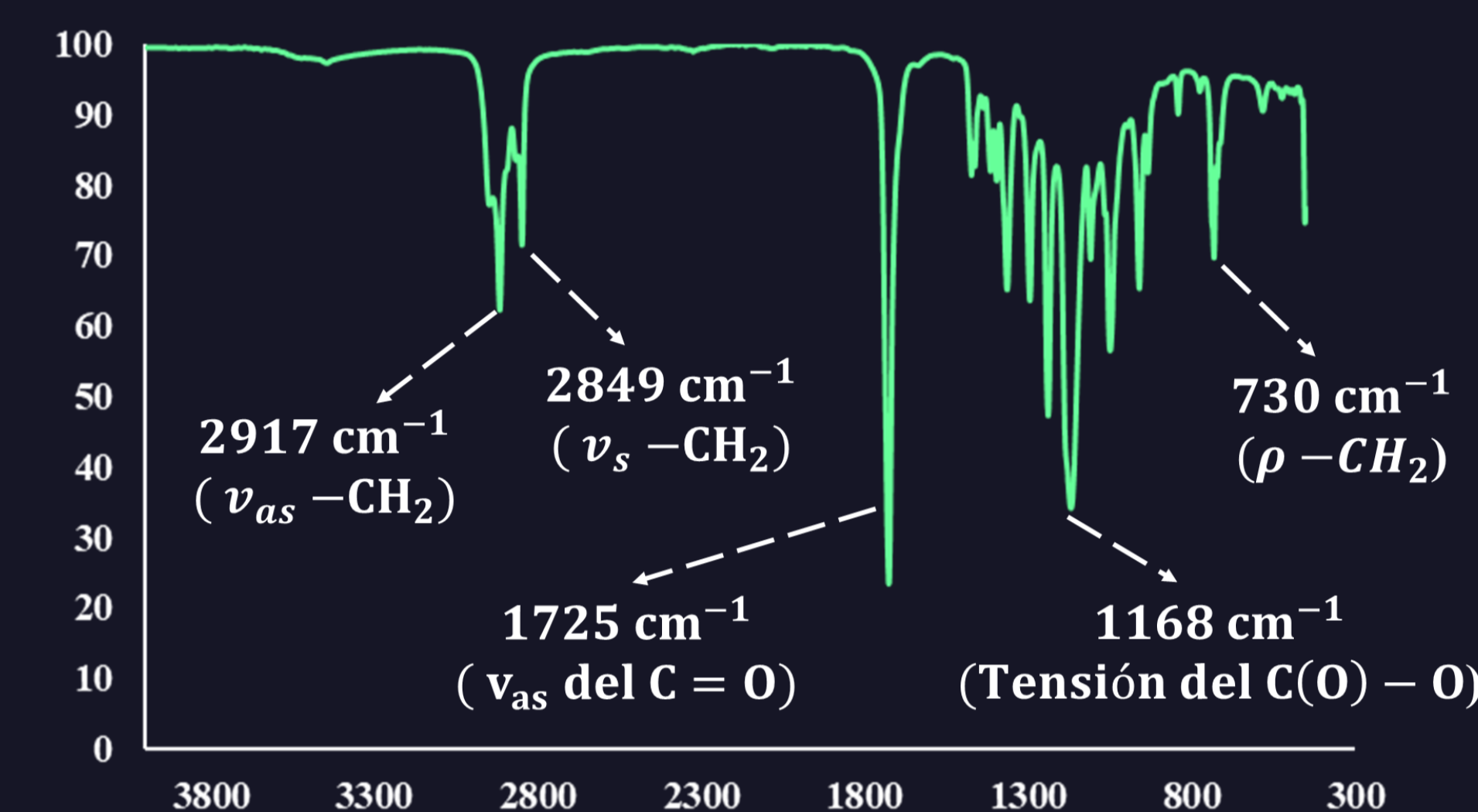


Figura 5. Espectro de IR de poli(ϵ -caprolactona) catalizada con 4 (ácido p-nitrobenzoico y purificada con metanol).

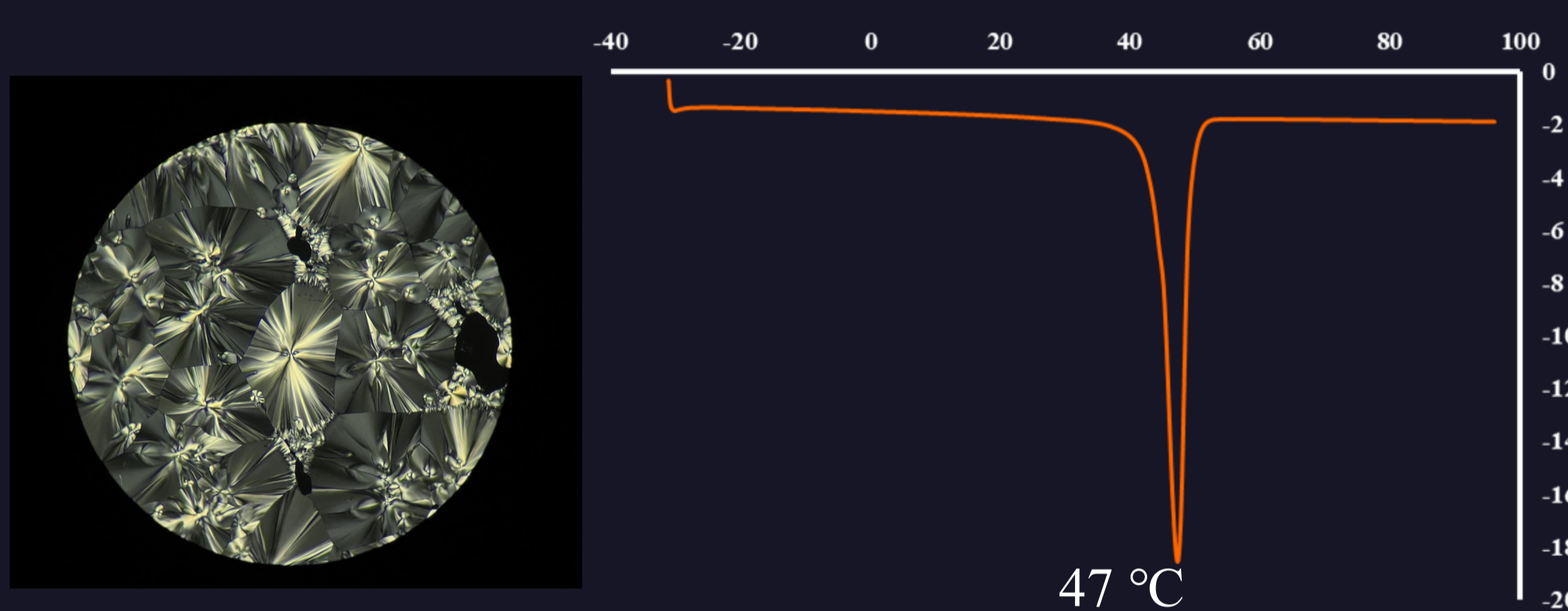
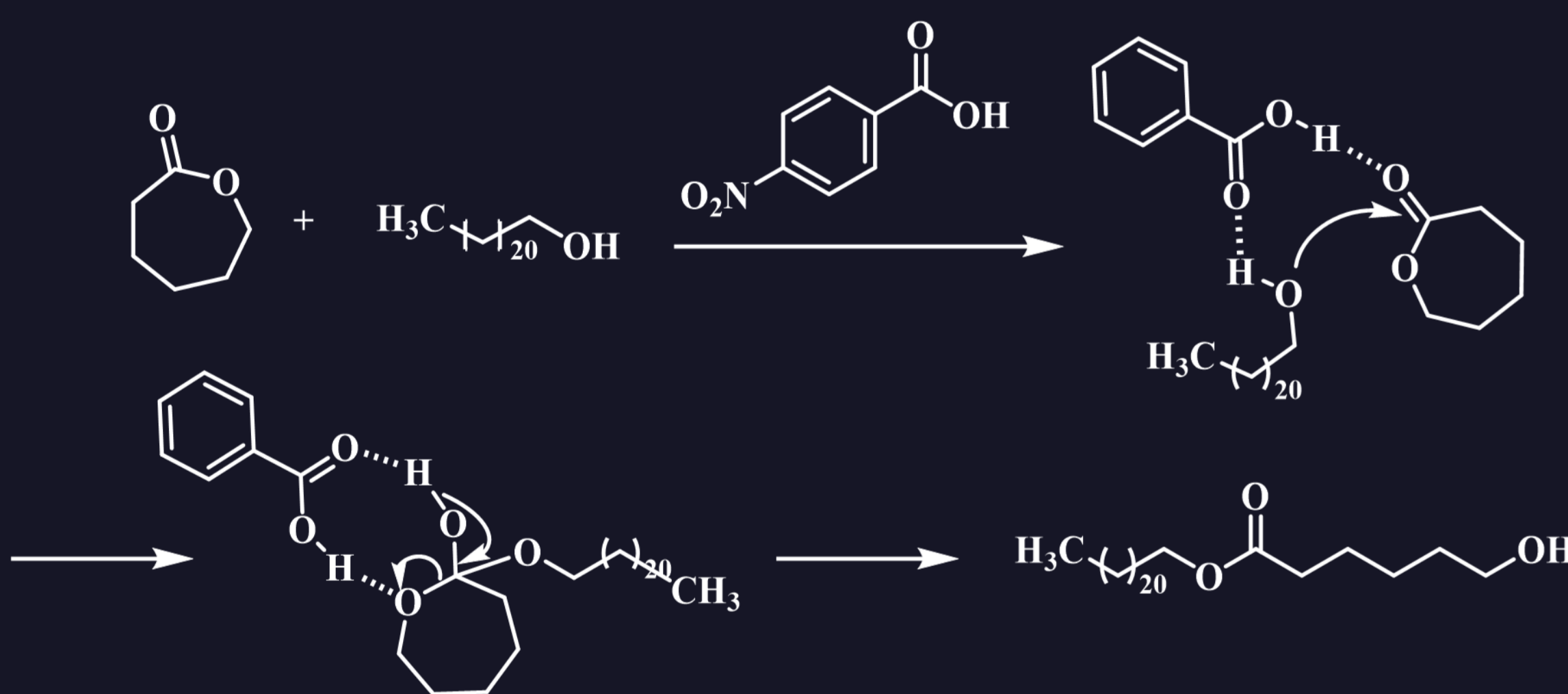


Figura 6. Termograma y micrografía de luz polarizada de poli(ϵ -caprolactona) catalizada con ácido p-nitrobenzoico y purificada con metanol.



Esquema 2. Mecanismo posible para la ROP de la CL utilizando 4 (ácido p-nitrobenzoico) como catalizador.

Conclusiones

- Los cinco catalizadores presentaron actividad catalítica para la ROP de la CL.
- El catalizador con mayor actividad organocatalítica es el ácido p-nitrobenzoico con una conversión de >99 % a 4 horas y un DP de 9.6 (PCL purificado).

Agradecimientos

Universidad de Guanajuato (UG), Dr. José Eduardo García Báez, M.C. Jaime Maldonado Estudillo

Referencias

- Kaluzynski, K., Pretula, J., Lewinski, P., Kaźmierski, S., & Penczek, S. (2022). Macromolecules, 55
- Labet, M., & Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. Chemical society reviews, 38(12), 3484-3504.