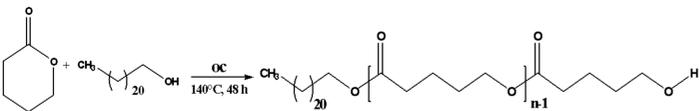
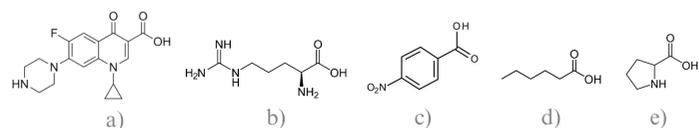


RESUMEN

En este proyecto de investigación se presenta un estudio comparativo del uso de cinco ácidos carboxílicos, el ciprofloxacino, la L-arginina, el ácido p-nitrobenzoico, y el ácido hexanoico como organocatalizadores en la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la delta-valerolactona (δ -VL).



Esquema 1. Reacción general de polimerización de la δ -VL en presencia de 1-docosanol como iniciador.



Esquema 2. Organocatalizadores: a) ciprofloxacino. b) L-arginina. c) Ácido p-nitrobenzoico. d) Ácido hexanoico. e) L-prolina.

INTRODUCCIÓN

La poli(δ -valerolactona) (PVL) es un biopolímero establecido con aplicaciones importantes en la formulación de fármacos y sistemas de administración por su naturaleza biocompatible y biodegradable. La organocatálisis representa una alternativa para evitar el uso de metales pesados.^[1]

METODOLOGÍA

Se estableció una relación molar $[M]_0/[I]_0/[Cat]_0=100/10/1$ para promover la ROP en polimerización en masa de la δ -VL, empleando el 1-docosanol ($C_{22}OH$) como iniciador y la reacción se realizó a $150^\circ C$, con un tiempo de reacción de 48 h, con intervalos de tiempo a las 4, 24 y 48 hrs. Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio cinético con el mejor organocatalizador.

OBJETIVO

Sintetizar y caracterizar poliésteres poli (δ -valerolactona)s con organocatalizadores derivados de ácido carboxílico, mediante técnicas analíticas para corroborar su naturaleza química. Además, realizar un estudio de la cinética de polimerización del mejor organocatalizador de la δ -VL.

RESULTADOS

Tabla 1. Actividad organocatalítica de los ácidos carboxílicos para la polimerización de la δ -VL. ($T=150^\circ C$, $t=4$ horas).

Organocatalizador	Conv. %	DP _{RMN}	M _n (RMN) (g/mol)
Ciprofloxacino	28	3.5	679
L-arginina	48	5.6	885
Ácido p-nitrobenzoico	81	9.5	1277
Ácido hexanoico	99	8.0	1126
L-prolina	95	9.9	1319

DP=8.0

DP=13.40

99.0%

54.8%

Figura 1. Porcentaje de conversión de la δ -VL con ácido hexanoico como organocatalizador a $150^\circ C$ y 4 horas con 1-docosanol como iniciador (azul), sin iniciador (naranja).



Figura 2. Oligómeros derivados de la PVL obtenidos después de 48 horas de reacción a $150^\circ C$. De izquierda a derecha: ciprofloxacino, L-arginina, ácido p-nitrobenzoico y ácido hexanoico.

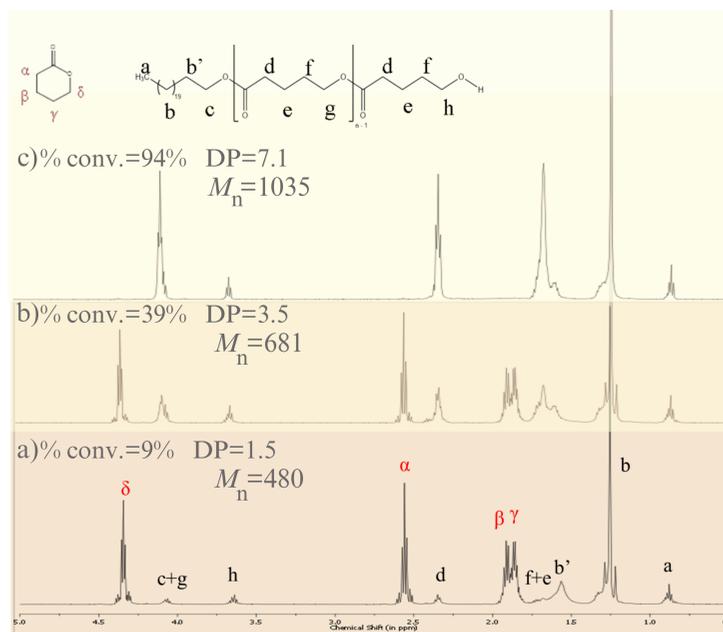


Figura 3. Cinética química de la polimerización usando ácido hexanoico. Espectro de RMN 1H del crudo de reacción de la PVL: a) 5 minutos. b) 30 minutos. c) 90 minutos.

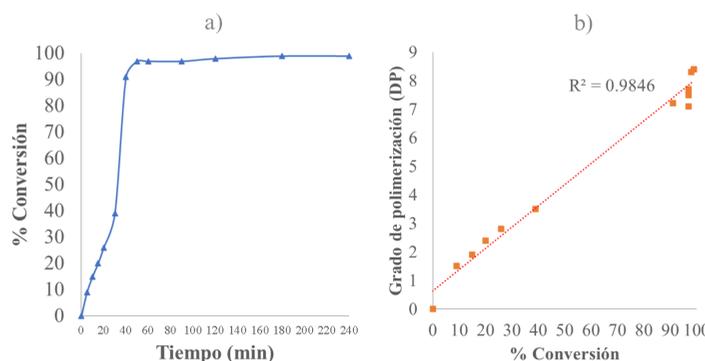


Figura 4. a) Avance de la ROP de la δ -VL a $150^\circ C$ y 4 horas con ácido hexanoico. b) Dependencia del DP respecto al porcentaje de conversión en la ROP de la δ -VL a $150^\circ C$ y 4 horas con ácido hexanoico.

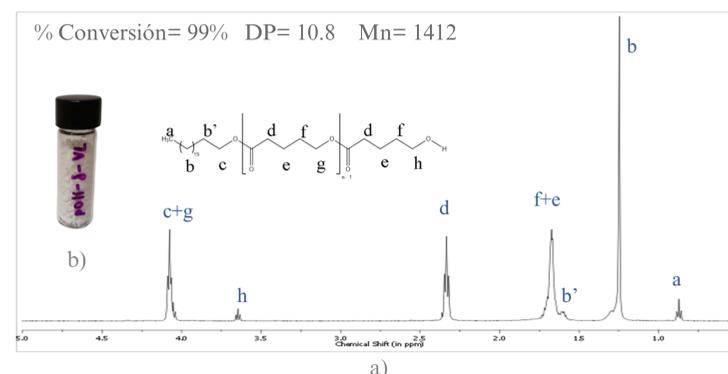


Figura 5. a) Espectro de RMN 1H de PVL purificado por precipitado a las 4 horas de reacción y $150^\circ C$. b) PVL purificado obtenido como producto.

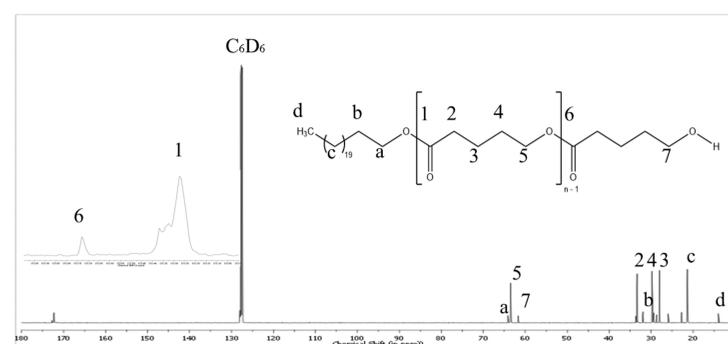


Figura 6. RMN de ^{13}C de PVL purificado por precipitado, usando ácido hexanoico como organocatalizador.

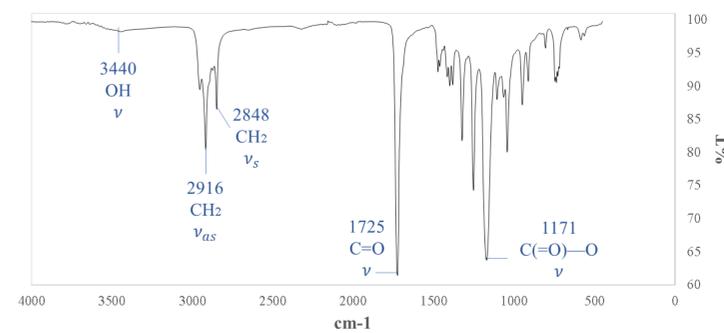


Figura 7. Espectro de FT-IR de PVL precipitado, usando ácido hexanoico como organocatalizador.

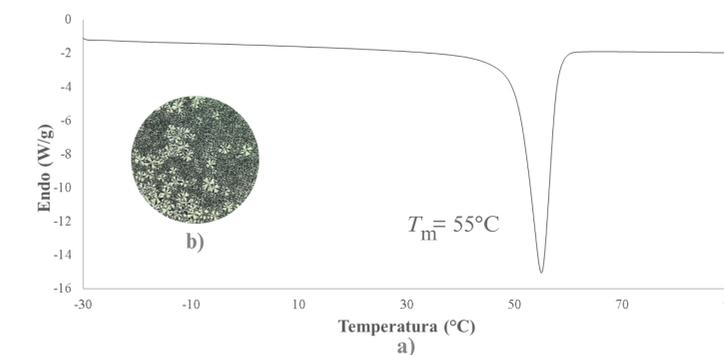
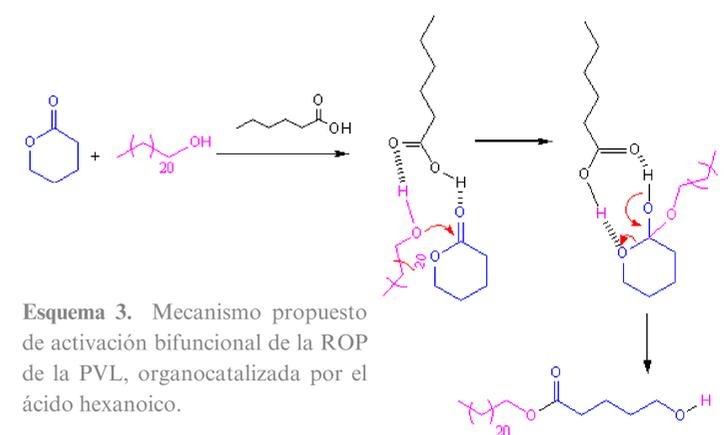


Figura 8. a) Termograma DSC de PVL precipitado, usando ácido hexanoico como organocatalizador. b) Micrografía de luz polarizada de PVL (magnificación 40x).



Esquema 3. Mecanismo propuesto de activación bifuncional de la ROP de la PVL, organocatalizada por el ácido hexanoico.

CONCLUSIONES

- Los cinco ácidos carboxílicos mostraron actividad como organocatalizadores en la ROP de la PVL.
- El mejor organocatalizador fue el ácido hexanoico con un porcentaje de conversión $\geq 99\%$ a 4 horas de reacción y $150^\circ C$.
- El 1-docosanol, utilizado como iniciador en la ROP, incrementó el porcentaje de conversión de la PVL.
- Se obtuvo una PVL con grupos terminales α -hidroxil y ω -docosil.
- El incremento de grupos funcionales en un ácido carboxílico no reflejó un incremento en el porcentaje de conversión.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad de Guanajuato (UG) y al Verano de la Ciencia UG 2023. Gracias al Dr. Báez y M.C. Jaime Maldonado Estudillo por su apoyo.

REFERENCIA

[1] Duale, K., Zięba, M., Chaber, P., et al. (2018). *Molecules*, (2018) 23(8), 2034.