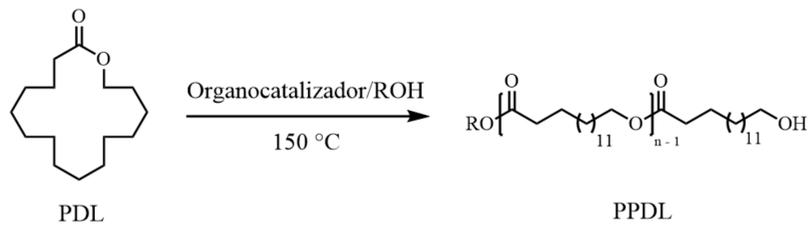


Resumen

Se ha estudiado la actividad organocatalítica de diversos derivados de ácidos carboxílicos (ciprofloxacino, L-arginina, ácido p-nitrobenzoico, ácido hexanoico y L-prolina) en la polimerización por apertura de anillo (ROP, por sus siglas en inglés Ring Opening Polymerization) de ω -pentadecanolactona (PDL). Las reacciones de polimerización en masa se llevaron a cabo utilizando 1-docosanol ($C_{22}OH$) como iniciador y una temperatura de 150 °C a un tiempo de 48 horas. Se empleó un catalizador metálico (decamolibdato de amonio) en la preparación de Poli-PDL para contrastar su actividad catalítica frente a los organocatalizadores. El análisis de RMN- 1H y ^{13}C (500 MHz), la espectroscopia de infrarrojo (IR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la microscopia de luz polarizada (POM) se utilizaron para determinar la estructura del producto y el avance de reacción, los grupos funcionales del polímero, transiciones térmicas y microdominios cristalinos, respectivamente.

Introducción

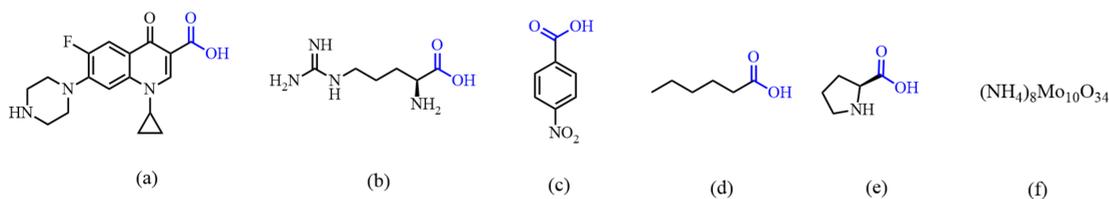
La poli- ω -pentadecanolactona (PPDL), es un poliéster alifático biodegradable y biocompatible con una amplia gama de características, propiedades y aplicaciones. Se obtiene a partir de la polimerización de la ω -pentadecanolactona (PDL) (Esquema 1), un monómero derivado de ácidos grasos naturales. La PPDL se degrada en condiciones biológicas, representando una alternativa amigable con el medio ambiente¹.



Esquema 1. Reacción general de ROP de ω -pentadecanolactona (PDL) utilizando catalizadores orgánicos, ROH = 1-docosanol ($C_{22}OH$).

Objetivo

Determinar la actividad organocatalítica de derivados de ácidos carboxílicos para la síntesis de poli- ω -pentadecanolactona.



Esquema 2. Estructura química de los catalizadores utilizados. (a) Ciprofloxacino, (b) L-arginina, (c) Ácido p-nitrobenzoico, (d) Ácido hexanoico, (e) L-prolina, (f) Decamolibdato de amonio.

Metodología

Se utilizó una alimentación de PDL, 1-docosanol y el organocatalizador en una relación estequiométrica de 100:10:1, respectivamente, para la ROP en masa. Se agregó todo en un mismo vial y este se colocó en una parrilla a 150 °C con agitación a 48 h. Las alícuotas se tomaron a tiempos establecidos para el monitoreo del avance de la polimerización utilizando RMN- 1H . Este procedimiento se realizó para cada uno de los organocatalizadores. Para el caso del decamolibdato de amonio $[(NH_4)_8Mo_{10}O_{34}]$ se utilizó una proporción $[M]_0/[I]_0/[Cat]_0$ de 4,166 : 416 : 1.

Resultados y discusión

Tabla 1. Comparación de la actividad organocatalítica a 24 y 48 h y 150 °C.

Organocatalizador	Conv. 24 h (%)	Conv. 48 h (%)
Ciprofloxacino	1	3
L-arginina ^a	2	4
Ácido hexanoico	6	12
Ácido p-nitrobenzoico ^b	18.5	31

^a Además, la L-prolina demostró tener comportamiento similar a la L-arginina.

^b La reacción también se llevó a cabo sin iniciador ($C_{22}OH$), obteniendo una conversión alrededor del 5 % a 24 h.

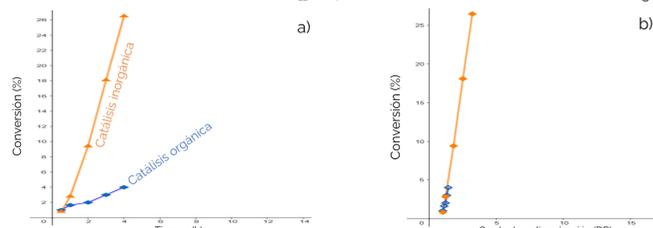


Figura 1. (a) Cinética de reacción (Conv. Vs. tiempo) para la ROP de PDL a 4 h utilizando ácido p-nitrobenzoico y decamolibdato de amonio. (b) Cinética de reacción (Conv. Vs. DP) para la ROP de PDL utilizando ácido p-nitrobenzoico y decamolibdato de amonio.

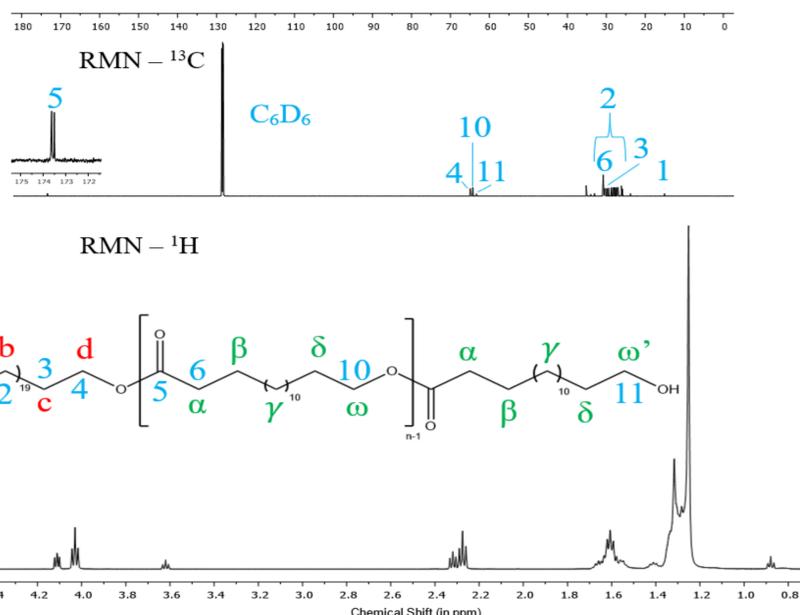


Figura 2. Espectros de RMN- ^{13}C en benceno- d_6 y RMN- 1H en $CDCl_3$ (500 MHz) de PPDL precipitada en metanol.

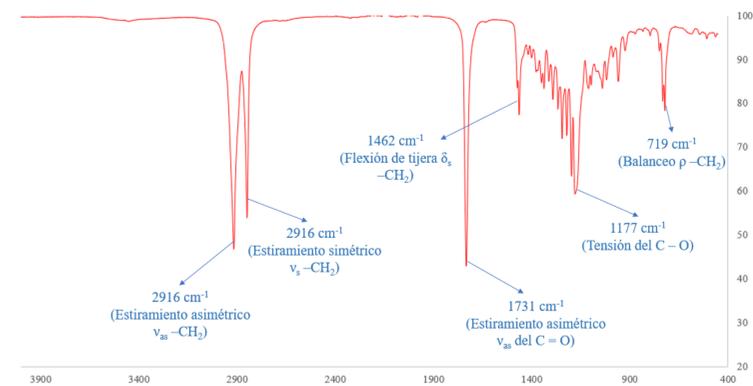


Figura 3. Espectro de IR de PPDL.

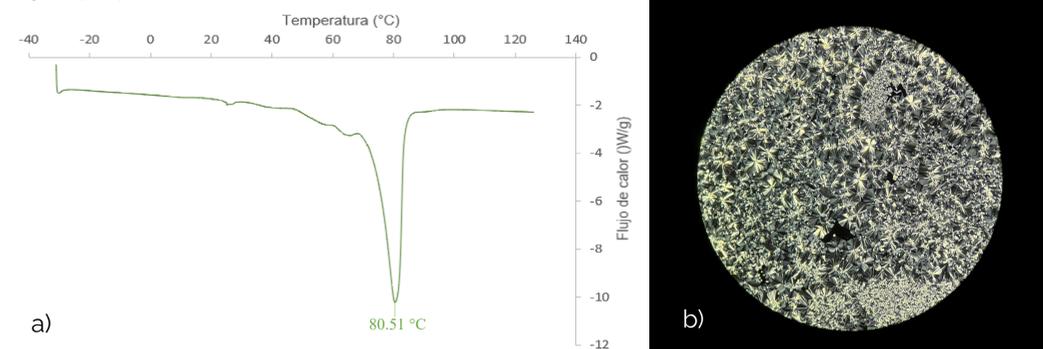


Figura 4. (a) Termograma de DSC de PPDL, y (b) Micrografía de luz polarizada (POM) de PPDL: magnificación de 40x.

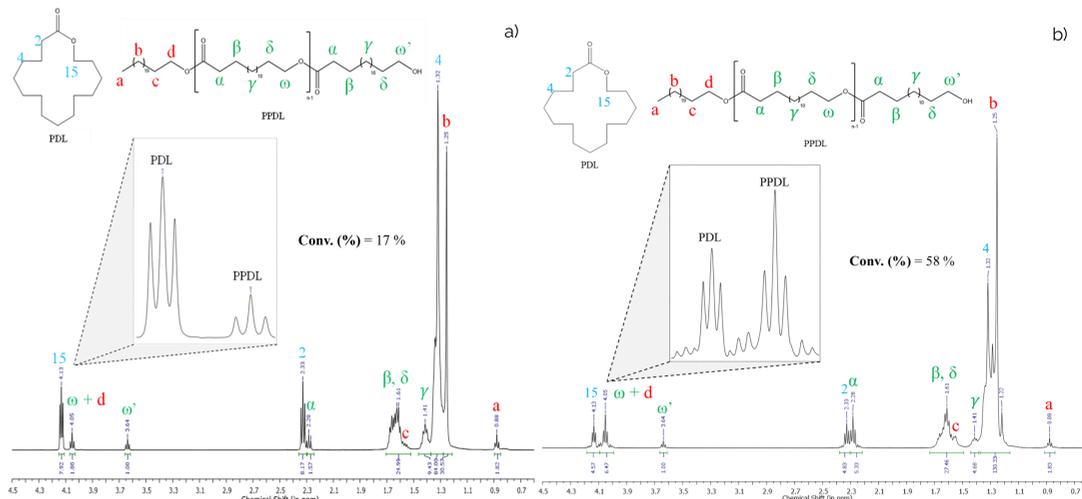
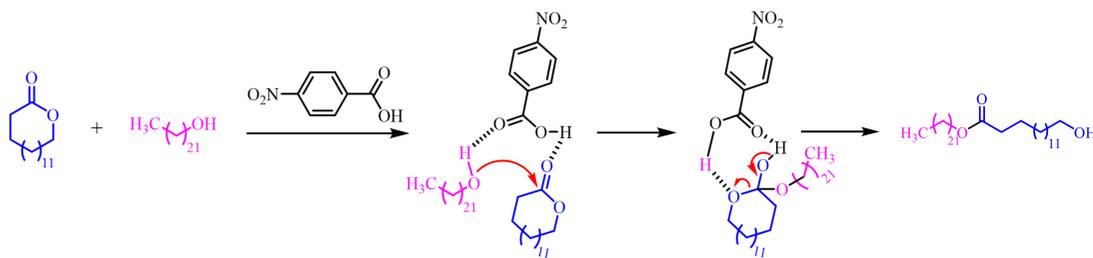


Figura 5. Espectros de RMN- 1H (500 MHz) en $CDCl_3$ para la polimerización de PPDL utilizando: (a) ácido p-nitrobenzoico (24 h, 150 °C) y (b) decamolibdato de amonio (22.5 horas, 150 °C), ambos con $C_{22}OH$ como iniciador.



Esquema 3. Mecanismo de reacción posible por el cual puede ocurrir la ROP de PDL organocatalizada por el ácido p-nitrobenzoico.

Conclusiones

El ciprofloxacino, la L-arginina, el ácido hexanoico y la L-prolina presentaron una baja actividad organocatalítica (1 - 18,5 %) frente a la ROP de la PDL aún a tiempos de reacción prolongados (48 h). Sin embargo, el ácido p-nitrobenzoico mostró una conversión moderada (31 %) en la reacción de polimerización.

El decamolibdato de amonio presentó una conversión mayor a todos los organocatalizadores, lo cual demuestra que la catálisis inorgánica favorece la polimerización de la PDL contra la organocatálisis de ácidos carboxílicos, por lo menos para los organocatalizadores utilizados en este proyecto.

Se validó la estructura del polímero obtenido mediante diversas técnicas de caracterización (RMN, IR, DSC y POM), logrando la síntesis del producto deseado.

Referencias

1. Bouyahyi, M. (2012). Pepels; Mark, PF; Heise, A.; Duchateau, R. *Macromolecules*, 45, 3356-3366.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad de Guanajuato, al Verano de la Ciencia 2023, al Dr. José E. Báez y al M.C. Jaime Maldonado Estudillo.