

Derivados de ácidos carboxílicos como organocatalizadores en la copolimerización aleatoria de ϵ -caprolactona y L-lactida

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



José Eduardo Cano Guerrero, José E. Báez

Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato (UG), Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto. México.



Resumen

Se ha estudiado el comportamiento de los monómeros ϵ -caprolactona (CL) y L-Lactida (L-LA) en la copolimerización por apertura de anillo (Ring Opening Polymerization ó ROP, por sus siglas en inglés) para la preparación de un copoliéster utilizando ácidos carboxílicos (Ciprofloxacino, L-arginina, ácido p-nitrobenzóico y ácido hexanóico) y 1-docosanol como organocatalizadores e iniciador, respectivamente. Se obtuvo el copoliéster aleatorio poli(ϵ -caprolactona-co-L-lactida) [P(CL-co-L-LA)]. Para el cual, los cuatro organocatalizadores demostraron tener la suficiente actividad para favorecer la ROP siendo la L-arginina el organocatalizador con una mayor actividad.

Introducción

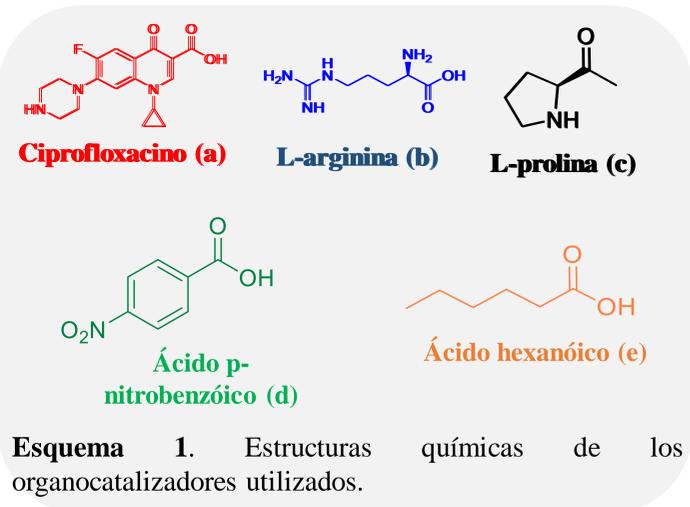
Los derivados de ácidos carboxílicos (**Figura 1**) fueron sistemáticamente utilizados en la copolimerización aleatoria de ϵ -caprolactona (CL) y L-Lactida (L-LA). El extremo hidroxilo del 1-docosanol inicia la apertura polimérica del anillo de CL teniendo como grupo terminal el hidroxilo para posteriormente realizar la apertura del anillo de L-LA.

Metodología

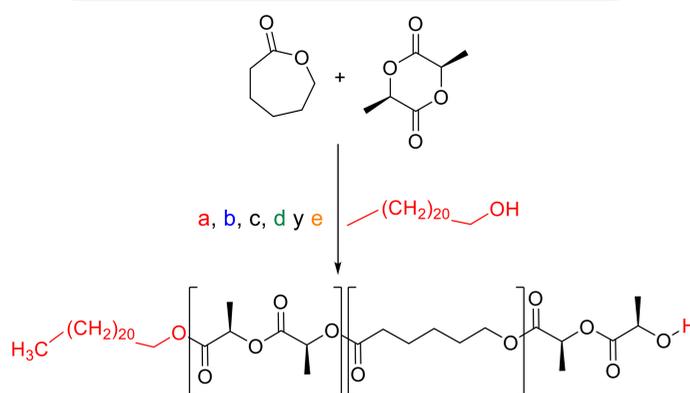
Se hicieron reaccionar ϵ -caprolactona (CL) y L-Lactida (L-LA) en una proporción 1:1 utilizando 1-docosanol como iniciador y los derivados de ácidos carboxílicos como organocatalizadores en una proporción 10:100 (**Esquema 1**). Estas reacciones se realizaron en un vial a una temperatura de 150°C con agitación durante 48 horas tomando alícuotas en intervalos establecidos.

Objetivo

Determinar qué organocatalizador ácido es más activo para la copolimerización por apertura de anillo.



Esquema 1. Estructuras químicas de los organocatalizadores utilizados.



Esquema 2. Reacción general de copolimerización CL y L-LA utilizando 1-docosanol como iniciador y los ácidos carboxílicos como organocatalizadores.

Resultados

Tabla 1. Copolimerización de ϵ -caprolactona (CL) y L-Lactida (L-LA) utilizando a-e.

Organocatalizador	Conv.%	DP _{RMN}
Ciprofloxacino	33	5.2
L-arginina	81	10.2
L-arginina (sin iniciador)	64	38.5
L-prolina	54	8.4
Ácido p-nitrobenzóico	48	6.6
Ácido hexanóico	37	6

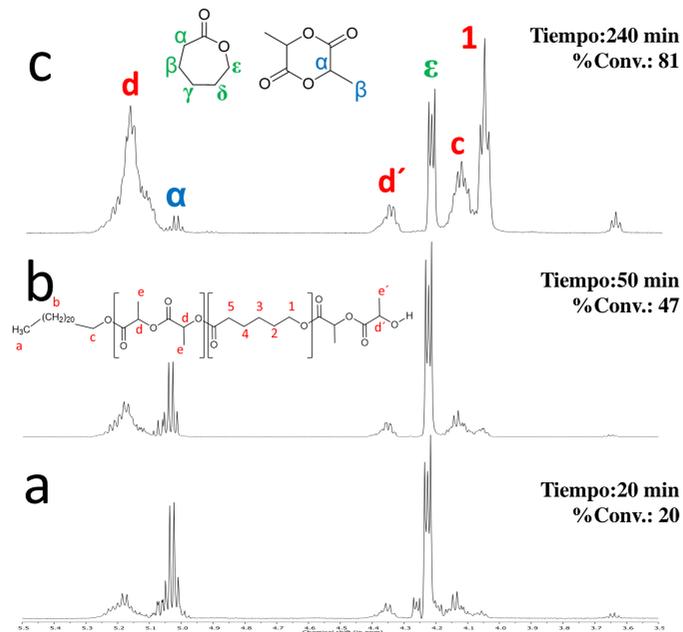


Figura 1. Incremento de %Conversión observado en intervalos de tiempo a través de RMN ¹H.

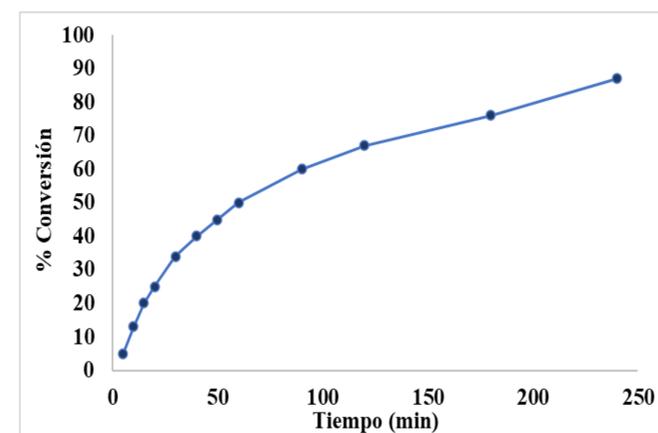


Figura 2. Cinética de reacción de 4 horas de la copolimerización CL y L-LA con L-arginina.

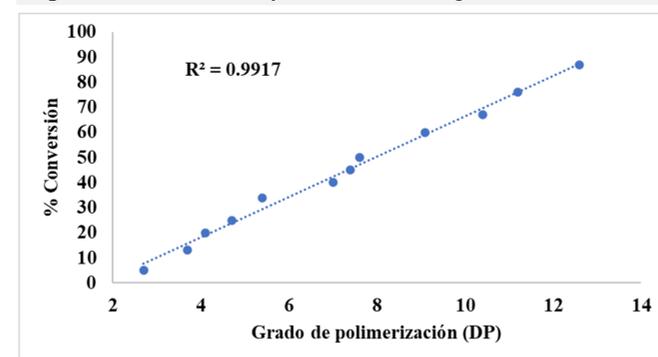


Figura 3. El grado de polimerización demostró una relación con el aumento del %Conversión.

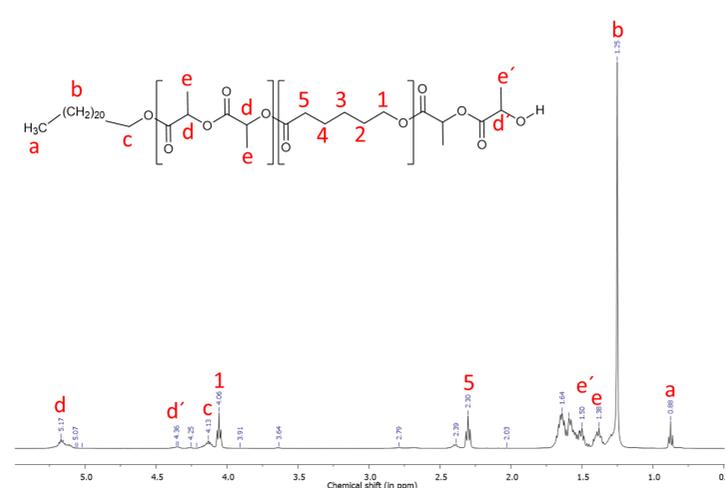


Figura 4. Espectro RMN ¹H (500 MHz) del copolímero P(CL-co-L-LA).

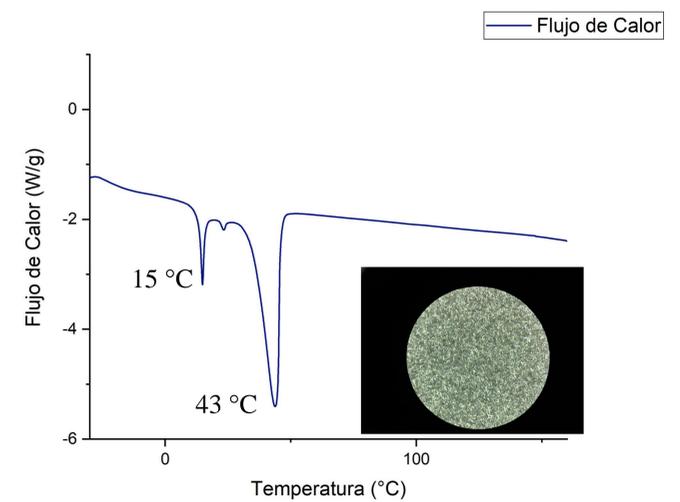
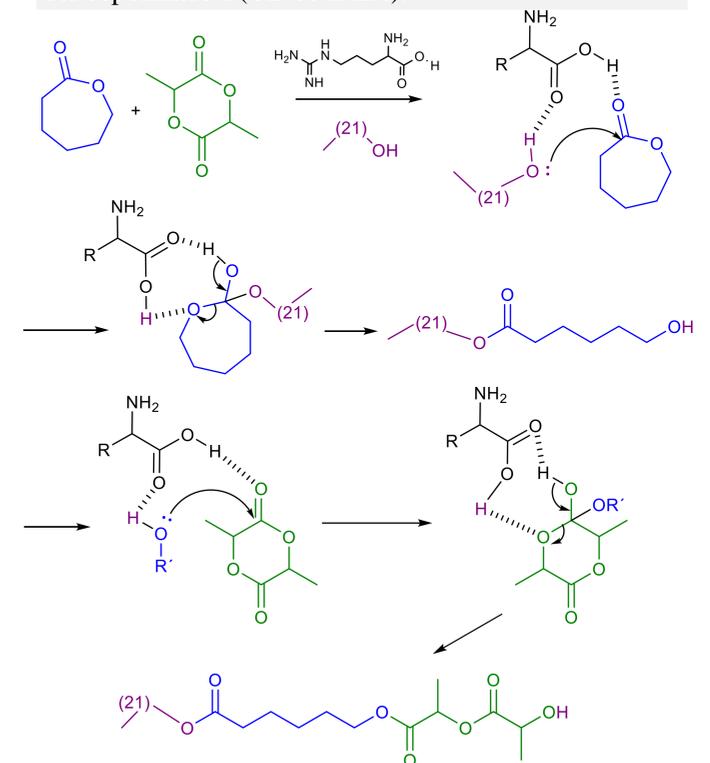


Figura 5. Termográm y micrografía de luz polarizada del copolímero P(CL-co-L-LA).



Esquema 3. Posible mecanismo de activación bifuncional para la ROP organocatalizada por L-arginina.

Conclusiones

- Los cinco organocatalizadores presentan actividad con conversiones significativas transcurridas 4 horas de reacción.
- La L-arginina tuvo una mayor actividad favoreciendo altas conversiones en cortos tiempos de reacción.
- La naturaleza química del copolímero fue validada por diferentes técnicas analíticas (RMN, DSC y POM).

Bibliografía

- Zhang, X., Xiao, Y., & Lang, M. Polymer Journal, 2013, 45(4).
- Mano, V., Chimenti, S., Ruggeri, G., Pereira, F. V., & de Paula, E. L. Polymer Bulletin, 2017, 74(9).
- Kricheldorf, H. R., Boettcher, C., & Tönnies, K. U. Polymer, 1992, 33(13).

Agradecimientos

Se agradece a el Dr. Báez por su disposición y asesoría durante la investigación, al MC Jaime Maldonado Estudillo, a la Universidad de Guanajuato (UG) y al Verano de la Ciencia UG 2023.