

## SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA) Y COPOLIÉSTERES POR CATALISIS DE COMPUESTOS DE MOLIBDENO

J.E. Báez<sup>1</sup>, A. Marcos-Fernández<sup>2</sup>, A. Martínez-Richa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050 Guanajuato, Gto. México.

[richa@quijote.ugto.mx](mailto:richa@quijote.ugto.mx)

<sup>2</sup>Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), C/Juan de la Cierva No. 3, 28006 Madrid, España

**Abstract-** Ocho diferentes compuestos de molibdeno (CMo) fueron utilizados como catalizadores para la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la  $\epsilon$ -caprolactona (CL). Todas las homopolimerizaciones fueron llevadas en masa, a 150 °C con una razón molar CL/CMo = 200. El decamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Mo<sub>10</sub>O<sub>34</sub>] (DEC) fue el mejor catalizador basado en selectividad, tiempo de reacción corto (2 h) y alta conversión (98 %). Copoliésteres alifáticos con asimetría en sus grupos terminales  $\alpha$ -hidroxilo- $\omega$ -(ácido carboxílico) (HA) fueron sintetizados con DEC como catalizador por ROP de lactonas como CL,  $\delta$ -valerolactona (VL) y  $\gamma$ -butirolactona (BL). La adición de agua como iniciador permite el control del peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ). Homopolímeros y copolímeros fueron caracterizados por GPC, MALDI-TOF y RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

### Introducción

Una de las características del poliéster alifático poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es su biodegradabilidad y potencial aplicación en diversas áreas como la medicina.<sup>1</sup> La polimerización por apertura de anillo (ROP) de la  $\epsilon$ -caprolactona (CL), a sido una de las rutas más conveniente para la obtención de la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL).<sup>2</sup> Generalmente la ROP de CL implica el uso de un catalizador, diferentes catalizadores como compuestos de estaño,<sup>3</sup> aluminio,<sup>4</sup> ytrio,<sup>5</sup> zinc,<sup>6,7</sup> germanio,<sup>8</sup> bismuto,<sup>9</sup> entre otros, son generalmente utilizados.

Recientemente en nuestro grupo de laboratorio hemos sintetizado la PCL mediante una novedosa y versátil ruta, utilizando el decamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>[Mo<sub>10</sub>O<sub>34</sub>] (DEC) como catalizador.<sup>10-14</sup> Una de las características de la ROP de lactonas por DEC son: tiempos de reacción cortos (2h), altas conversiones, control del peso molecular y selectividad en el producto. El uso de iniciadores como alcoholes primarios o secundarios,<sup>10</sup> agua,<sup>11</sup> y dioles<sup>12</sup> permite obtener diferentes grupos terminales en la PCL, lo cual es de gran utilidad para futuras reacciones como la síntesis de poliuretanos.<sup>12</sup>

En este trabajo nosotros reportamos la ROP de CL con siete diferentes compuestos de molibdeno tipo ácido de Lewis y sus comparaciones respecto al DEC, así como la copolimerización de CL con otras lactonas como la  $\gamma$ -butirolactona (BL) y  $\delta$ -valerolactona (VL). Polímeros y copolímeros fueron caracterizados por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, GPC y MALDI-TOF.

### Sección Experimental

**Materiales.** Las lactonas CL, VL y BL (Aldrich) fueron secadas con hidruro de calcio y destiladas a vacío. El heptamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>].4H<sub>2</sub>O (HEP) fue proporcionado por Fluka. MoCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, MoBr<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) fue proporcionado por Aldrich.

**Homopolimerización de CL por compuestos de molibdeno (CMo).** 47.5 mmol de CL fueron adicionados en viales de 5 ml a 150 °C a una razón molar CL/CMo = 200, bajo atmósfera de

nitrógeno. Después del tiempo de reacción el polímero fue disuelto en cloroformo y precipitado en metanol frío y secado a vacío. El decamolibdato de amonio (DEC) fue obtenido in situ por descomposición térmica del HEP a 150 °C.<sup>10</sup>

Copolimerización de CL con lactonas. Análogo a la homopolimerización, con adición de dos comonomeros CL-BL, CL-VL, VL-BL. 47.5 mmol totales y DEC como catalizador con una razón molar monómero/DEC = 19000. Con o sin la presencia de agua como iniciador, con diferentes razones molares de monómero/H<sub>2</sub>O.<sup>14</sup>

Caracterización. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de solución fueron hechos en un Varian Unity Plus 300 utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente y referencia a 7.26 ppm y 77.0 ppm para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C respectivamente. Los cromatogramas de GPC fueron obtenidos en un Varian HPLC 9012Q equipado con dos columnas Styragel HR 3 y HR 5E, conectadas en serie a un detector de índice de refracción Waters 2410 y THF como fase móvil a un flujo de 1mL min<sup>-1</sup>. Los espectros MALDI-TOF fueron obtenidos en un Voyager DE-PRO (Applied Biosystems).<sup>11</sup>

## Resultados y Discusión

Una serie de experimentos fueron realizados con las siguientes condiciones experimentales: polimerización en masa (bulk polymerization) de CL por ocho diferentes derivados de molibdeno (CMo), usando una razón molar de 200 a 150 °C (ver Tabla 1). En la ROP de CL es esperado que un catalizador de: cortos tiempos de reacción (0.5-3 h), selectividad y altas conversiones.

La polimerización por MoCl<sub>5</sub> (No.6) procedió con una alta conversión (94%) y corto tiempo (0.5 h). Por otro lado, en el mismo periodo de tiempo, una baja conversión (52 %) fue observada cuando el MoCl<sub>3</sub> fue usado. Este resultado puede ser atribuido a la baja acidez de Lewis de MoCl<sub>3</sub>. Similar fenómeno fue observado con el MoBr<sub>3</sub>. El análisis por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de la poli(ε-caprolactona (PCL) obtenida por MoCl<sub>5</sub> indica la aparición de diferentes grupos terminales: (1) un singulete correspondiente a un grupo terminal metoxi –CO–O–CH<sub>3</sub> (δ 3.65 <sup>1</sup>H y 51.3 <sup>13</sup>C), este grupo metoxi se debe al metanol utilizado en la fase de recristalización del polímero. La presencia del éster metílico sugiere la presencia de un cloruro ácido (R–CO–Cl) en las cadenas originales del poliéster. (2) –CH<sub>2</sub>–OH (δ 3.63 <sup>1</sup>H y 62.2 <sup>13</sup>C) formado por la reacción con agua.<sup>15</sup> (3) –CH<sub>2</sub>–Cl (δ 3.52 <sup>1</sup>H y 44.5 <sup>13</sup>C) formado por la cloración del metileno adyacente al oxígeno.<sup>16</sup> (4) –CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>– (δ 3.37 <sup>1</sup>H y 70.4 <sup>13</sup>C) formado por la reacción entre un alcóxido y un cloruro de alquilo.<sup>17</sup> Además, fueron observados protones olefínicos –CH=CH<sub>2</sub> (δ 5.75 y 4.98 <sup>1</sup>H) debido a una reacción de deshidratación del grupo hidroxilo terminal. La PCL obtenida por MoCl<sub>5</sub> muestra

**Tabla 1.** Polimerización por apertura de anillo de la ε-caprolactona (CL) catalizada por diferentes compuestos de molibdeno.

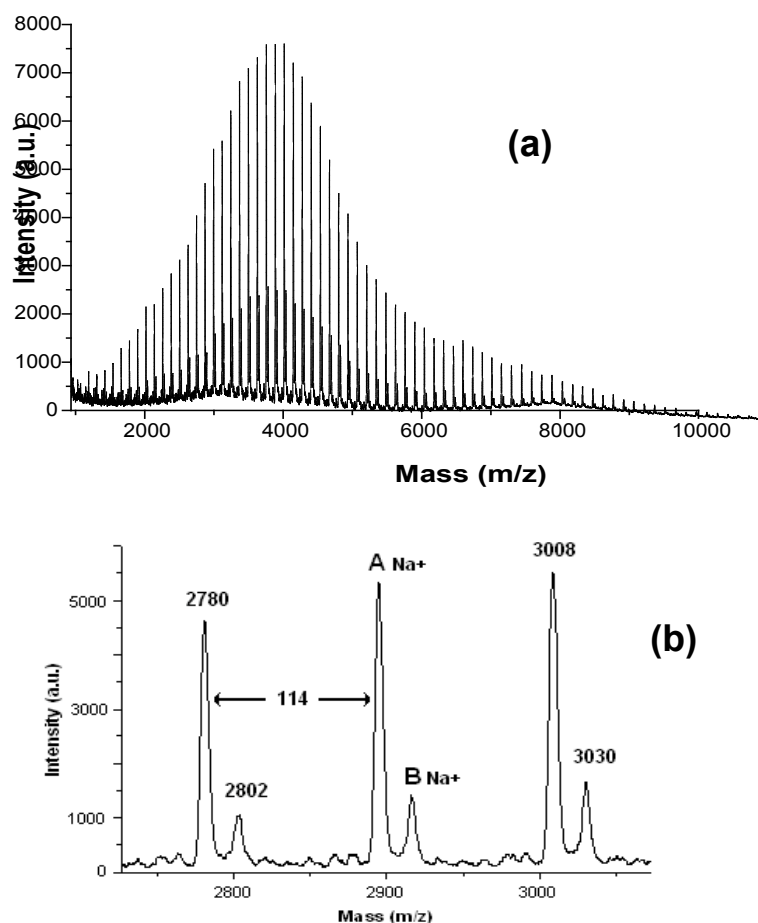
No.	Compuesto de molibdeno	T (h)	Conv (%) <sup>a</sup>
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> [Mo <sub>10</sub> O <sub>34</sub> ]	2	98
2	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	24	55
3	MoO <sub>3</sub>	48	70
4	MoO <sub>2</sub>	48	79
5	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.4	92
6	MoCl <sub>5</sub>	0.5	94
7	MoCl <sub>3</sub>	0.5	52
8	MoBr <sub>3</sub>	5	62

Polimerización en masa a 150 °C con una razón molar CL/compuesto de molibdeno = 200.

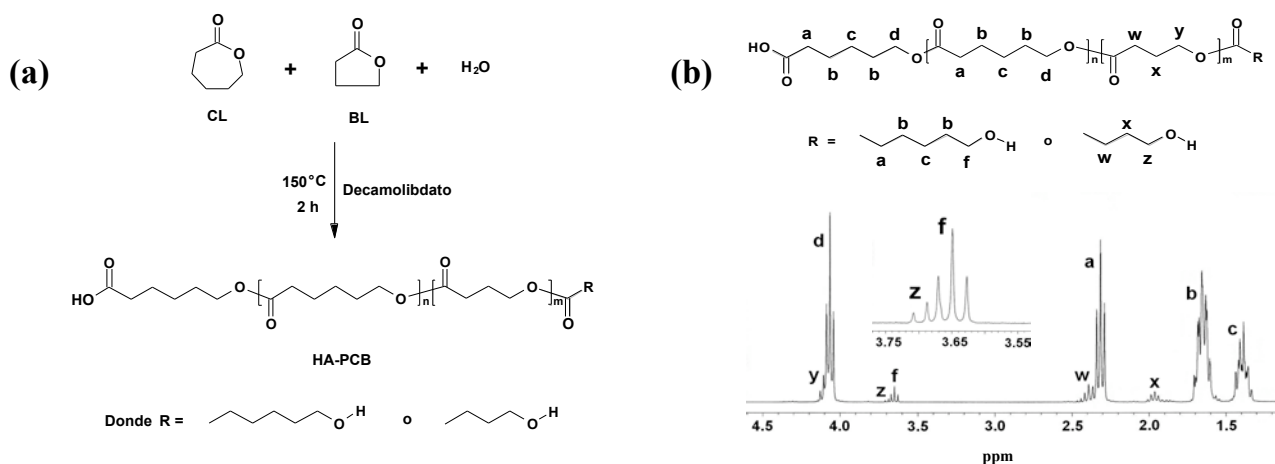
<sup>a</sup> Obtenida de la ecuación  $conv (\%) = (I_{pol}/I_{mon} + I_{pol}) \times 100$ , donde  $I_{pol}$  y  $I_{mon}$  representan las integrales obtenidas por RMN-<sup>1</sup>H para el polímero (4.0 ppm [–CH<sub>2</sub>O–]) y el monómero (4.1 ppm [–CH<sub>2</sub>O–]) respectivamente.

una ancha polidispersidad, como lo muestra el análisis de GPC ( $M_n(\text{GPC}) = 6740$ ,  $M_w/M_n = 2.28$ ). Estas observaciones sugieren diferentes reacciones paralelas que son responsables de la anchura en la polidispersidad.  $\text{MoCl}_5$  ha sido reportado como catalizador de reacciones de ruptura de grupos éteres.<sup>17</sup> Todos los halógenos (No. 5-8, Tabla 1) tienen tiempos de reacción cortos (0.5 a 5 h), sin embargo, presentan poca selectividad en la arquitectura de los grupos terminales de la PCL y reacciones paralelas.

Otra familia de compuestos de molibdeno son los óxidos. El análisis de los grupos terminales de la PCL obtenida por los óxidos (No. 3 y 4) a diferencia de los halógenos indica la presencia de una sola especie de grupo terminal en la PCL:  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -(ácido carboxílico) PCL (HA-PCL) la cual es observada por iniciación del agua. Sin embargo, los tiempos de reacción para obtener conversiones altas son largos (48 h). Como en el caso de los óxidos, los molibdatos (No. 1 y 2) tienen oxígeno enlazado al molibdeno, con la diferencia que son especies finitas. La catálisis por el molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) muestra selectividad a la HA-PCL. Sin embargo se necesitan 24 h para solamente llegar al 55 % de conversión. En la Figura 1a, se aprecia el espectro MALDI-TOF de la HA-PCL obtenida por  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , una distribución unimodal es observada para el polímero ( $M_n(\text{MALDI}) = 3690$ ,  $M_n(\text{RMN}) = 3880$ ,  $M_n(\text{GPC}) = 6800$ ). Se observó que el peso molecular obtenido por GPC es más elevado que los dados por MALDI-TOF y RMN. La sobreestimación en el  $M_n$  de la PCL por GPC es común, debido a los valores relativos al poliestireno, similar fenómeno es ha sido observado por otros autores.<sup>18-20</sup>



**Figura 1.** Espectro MALDI-TOF de la HA-PCL ( $M_n(\text{NMR}) = 3880$ ,  $M_n(\text{MALDI}) = 3690$ ) catalizada por molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) (b) Vista expandida para fragmentos de 2726–3074 m/z.



**Figura 2.** (a) Copolimerización por apertura de anillo de la CL con BL, síntesis de la  $\alpha$ -hidroxilo- $\omega$ -(ácido carboxílico) poli(CL-co-BL) (HA-PCB) (b) Espectro de RMN- $^1H$  de 300 MHz (en  $CDCl_3$ ) para la HA-PCB.

En la Figura 1b, se muestra una expansión de la zona entre 2726 y 3307  $cm^{-1}$ . Esta región corresponde a fragmentos con 24-26 unidades repetitivas de CL. El pico más intenso (A) es debido a HA-PCL. Una segunda serie (B) de menor intensidad es una PCL con un carboxilato en el extremo. Ambas series dopadas con iones sodio.

En contraste con el  $Na_2MoO_4$ , la polimerización de la CL por el decamolibdato de amonio  $(NH_4)_8[Mo_{10}O_{34}]$  (DEC) mostró altas conversiones (98 %), en un corto tiempo (2 h) y selectividad a la formación de HA-PCL. Esto fue confirmado por RMN y MALDI TOF. Basado en lo anterior el DEC fue utilizado para la síntesis de copoliésteres de lactonas con asimetría HA. En la Figura 2a se observa el esquema de reacción para la obtención de la  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -(ácido carboxílico) poli( $\epsilon$ -caprolactona-co- $\gamma$ -butirolactona) (HA-PCB). La copolimerización de CL con BL (razón molar alimentada CL:BL = 50:50) fue hecha a  $150^\circ C$  por 2 h con una razón molar monómero/ $H_2O$  = 19, la adición de agua al sistema fue para controlar el peso molecular, la evidencia de la formación del copoliéster es observada en el espectro de RMN- $^1H$  mostrado en la Figura 2b, en el cual se puede apreciar la asignación de señales (razón molar obtenida CL:BL = 90:10). La diferencia entre la composición alimentada y la obtenida se debe a la poca reactividad de la BL hacia la ROP. En otros casos la adición de BL como comonómero causa la desactivación del catalizador hacia la ROP.<sup>5</sup> Bajo esta misma metodología fueron sintetizados copoliésteres CL-VL y VL-BL.

## Conclusiones

Se demostró que compuestos de molibdeno tipo ácido de Lewis catalizan la polimerización por apertura de anillo de la  $\epsilon$ -caprolactona (CL). Halógenos de molibdeno y óxidos de molibdeno muestran poca selectividad y largos tiempos de reacción, respectivamente. Sin embargo el decamolibdato de amonio  $(NH_4)_8[Mo_{10}O_{34}]$  mostró selectividad, altas conversiones y tiempos de reacción cortos para la formación de la:  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -(ácido carboxílico) PCL (HA-PCL). Además la catálisis con DEC fue aplicada a la copolimerización de lactonas, obteniéndose la misma selectividad que en la homopolimerización. La adición de agua como iniciador permite controlar el peso molecular de la HA-PCL y copoliésteres.

## Agradecimientos

Se agradece a la Universidad de Guanajuato y a la Dra. Rosa Lebrón Aguilar (Instituto de Química-Física “Rocasolano”, CSIC, Madrid España) por la obtención de los espectros MALDI-TOF. J.E. Báez agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para sus estudios de doctorado.

## Referencias

1. D.R. Chen; J.Z. Bei; S.G. Wang; *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 67, 455.
2. K.M. Stridsberg; M. Ryner; A. Albertsson *Adv. Polym. Sci.* 2002, 157, 41.
3. R.F. Storey; J.W. Sherman *Macromolecules* 2002, 35, 1504.
4. J. Yang; Y. Yu; Q. Li; Y. Li ; A. Cao *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 373.
5. M. Kunioka; Y. Wang; S. Onozawa *Polym. J.* 2003, 35, 422.
6. H. Chen; B. Huang; C. Lin *Macromolecules* 2005, 38, 5400.
7. Y. Sarazin; M. Schormann; M. Bochmann *Organometallics* 2004, 23, 3296.
8. H.R. Kricheldorf; D. Langanke *Polymer* 2002, 43, 1973.
9. H.R. Kricheldorf; H. Hachmann-Thiessen; G. Schwarz *Macromolecules* 2004, 37, 6340.
10. J.E. Báez; M. Martínez-Rosales; A. Martínez-Richa *Polymer* 2003, 44, 6767.
11. J.E. Báez; A. Marcos-Fernández; A. Martínez-Richa *Macromolecules* 2005, 38, 1599.
12. J.E. Báez; A. Marcos-Fernández; A. Martínez-Richa *paper in preparation*.
13. J.E. Báez; A. Martínez-Richa *Polym. Prepr. (A.C.S., Div. Polym. Chem.)* 2005, 46(1), 331.
14. J.E. Báez; A. Martínez-Richa *Polymer*, submitted.
15. Y. Shen; Z. Shen; Y. Zhang; Q. Hang *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 1339.
16. G.A. Abraham; A. Gallardo; A.E. Lozano; J. San Roman *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 1355.
17. Q. Guo; T. Miyaji; R. Hara; B. Shen; T. Takahashi *Tetrahedron* 2002, 58, 7327.
18. S.J. McLain; N.E. Drysdale *Polym. Prepr. (A.C.S., Div. Polym. Chem.)* 1992, 33, 174.
19. C. Huang; F. Wang; B. Ko; T. Yu; C. Lin *Macromolecules* 2001, 34, 356.
20. H.R. Kricheldorf; S. Eggerrstedt *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 283.