



Evaluación de la actividad de complejos de samario (III) con ácido L-aspártico, ácido L-glutámico, glicina y o-fenantrolina, como iniciadores en la polimerización de carbonatos cíclicos

Meribary Monsalve¹, Jesús Contreras^{1*}, Eduardo Cardozo², Ricardo R Contreras²

¹) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela.

²) Grupo de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela

(*) jeco@ula.ve

Recibido: 24/09/2015

Revisado: 18/11/2015

Aceptado: 18/12/2015

<https://doi.org/10.53766/AVANQUIM/2015.10.03.02>

Resumen

Se estudió el comportamiento catalítico del acetato de samario (III) (SmOAc) y varios complejos de samario (III) tipo $\text{Sm}(o\text{-phen})(L^n)_3$ (*o-phen* = orto-fenantrolina, L^1 = ácido L-aspártico; L^2 = ácido L-glutámico y L^3 = glicina), como iniciadores en la polimerización de los carbonatos cíclicos trimetilén carbonato (TMC), 1-metil-trimetilén carbonato (MTMC) y el 2,2-dimetil-1,3-trimetilén carbonato (DMTC). Los resultados obtenidos indican que la actividad de los iniciadores depende fuertemente del aminoácido enlazado al átomo de samario (III). Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y cromatografía de exclusión por tamaño. Los resultados de RMN-¹H indican que la polimerización por apertura de anillo procede a través de un mecanismo de coordinación inserción con la ruptura selectiva del enlace acil-oxígeno.

Palabras claves: acetato de samario (III); complejos de samario (III) y aminoácidos; 2,2-dimetil-1,3-trimetilén-carbonato; 1-metiltrimetilén-carbonato; polimerización por apertura de anillo; trimetilén-carbonato.

Abstract

Catalytic behavior of samarium(III) acetate (SmOAc) and amino acid complexes of samarium(III) type: $\text{Sm}(o\text{-phen})(L^n)_3$ (*o-phen* = orto-phenantroline, L^1 = L-aspartic acid; L^2 = L-glutamic acid y L^3 = glycine) in polymerization of cyclic carbonates: trimethylene carbonate (TMC), 1-methyltrimethylene carbonate (MTMC) and 2,2-dimethyl-1,3-trimethylene carbonate (DMTC), was studied. It was found that the catalytic activity of the initiators used is influenced by the structure of amino acid bond at samarium(III) atom. The polymers were characterized by nuclear magnetic resonance and size exclusion chromatography. Based on the ¹H-NMR it was proposed a coordination–insertion mechanism for the polymerization with selective rupture of acyl-oxygen bond.

Keywords: Samarium(III) acetate, Amino acid complexes of samarium; 2,2-dimethyl-1,3-trimethylene carbonate; 1-Methyltrimethylene carbonate; Ring opening polymerization; Samarium acetate; Trimethylene carbonate

Introducción

Los polímeros biodegradables, tales como los poliésteres y policarbonatos alifáticos, son de gran interés debido a sus aplicaciones en el campo de la biomedicina¹. En los últimos años, se ha llevado a cabo una gran cantidad de trabajos con el objetivo de desarrollar nuevos iniciadores de polimerización que produzcan polímeros biodegradables, con pesos moleculares y estructuras apropiadas para la aplicación en el campo de la biomedicina²⁻⁸. La técnica más ampliamente usada para sintetizar este tipo de polímeros es la polimerización por apertura de anillo (PAA) de monómeros heterocíclicos (lactonas y carbonatos cíclicos), en presencia

de iniciadores iónicos y covalentes. En el caso particular de los carbonatos cíclicos, la PAA catiónica esta generalmente acompañada por la eliminación parcial de CO₂, lo que produce policarbonatos con unidades poliéter en la cadena principal⁸⁻¹⁰. Por otra parte, iniciadores aniónicos tales como los alquil-metal y alcóxidos de los metales alcalinos, inducen la PAA de monómeros cíclicos muy rápidamente, pero durante el proceso ocurren numerosas reacciones de transesterificación inter- e intramolecular, las cuales dan lugar a la formación de macrociclos y ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares¹¹⁻¹⁸. Por el contrario, con iniciadores covalentes derivados de metales tales como Al(III), Zn(II) y Sn(IV), se observa un mejor control de la

polimerización, pero este tipo de iniciadores son menos reactivos que los aniónicos^{11,19-24}. Este tipo de polimerización también se conoce como PAA pseudo-aniónica. Más recientemente, se ha reportado el uso de derivados de los metales pertenecientes al bloque *f* de la Tabla Periódica, especialmente del grupo de los lantánidos, como iniciadores de las polimerizaciones de diferentes compuestos heterocíclicos^{23,25-35}. Este tipo de compuestos presentan una alta reactividad en la PAA, sin que ocurran reacciones colaterales de transesterificación, lo que permite un alto control del proceso de polimerización. En este trabajo se reporta el uso de diferentes complejos de samario (III) con aminoácidos del tipo $\text{Sm}(o\text{-phen})(\text{L}^n)_3$ (*o-phen* = orto-fenantrolina, L^1 = ácido L-aspartico; L^2 = ácido L-glutámico y L^3 = glicina), para inducir la polimerización por apertura de anillos de trimetilén carbonato (TMC), 1-metil-trimetilén carbonato (MTMC) y el 2,2-dimetil-1,3-trimetilén carbonato (DMTC) (figura 1). Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos cuando se usa el acetato de samario (III) (SmOAc) como iniciador. Se discute la relación entre la estructura de los aminoácidos enlazados al átomo de samario y la actividad catalítica de los complejos, y se propone un posible mecanismo de reacción.

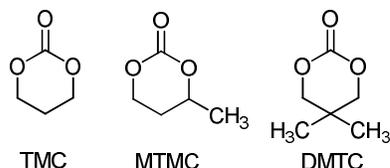


Fig. 1: Estructuras de los carbonatos cíclicos utilizados: trimetilén carbonato (TMC), 1-metil-trimetilén carbonato (MTMC) y el 2,2-dimetil-1,3-trimetilén carbonato (DMTC).

Parte experimental

Materiales, solventes y reactivos:

El metanol (99,3 %, IQE) y el cloroformo (99,8 %, JT. Baker) se usaron directamente sin purificación previa. Los monómeros trimetilén carbonato (TMC), 1-metil-trimetilén carbonato (MTMC) y el 2,2-dimetil-1,3-trimetilén carbonato (DMTC) fueron sintetizados y purificados de acuerdo con la literatura³⁶. El acetato de samario (III) ($\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (99,9 %, Aldrich) (SmOAc) se empleó sin purificación previa. Los complejos de samario (III) tipo: $\text{Sm}(o\text{-phen})(\text{L}^n)_3$ (*o-phen* = orto-fenantrolina, L^1 = ácido L-aspartico; L^2 = ácido L-glutámico y L^3 = glicina), (figura 2), fueron sintetizados tal como se reportó previamente³⁷; el volumen ocupado por cada uno de ellos fue determinado por cálculos computacionales empleando los programas *MOPAC2009* y *Gabedit 2.3.0*.

Polimerización

Todas las polimerizaciones se realizaron en masa bajo atmósfera de nitrógeno, usando reactores de vidrio pyrex

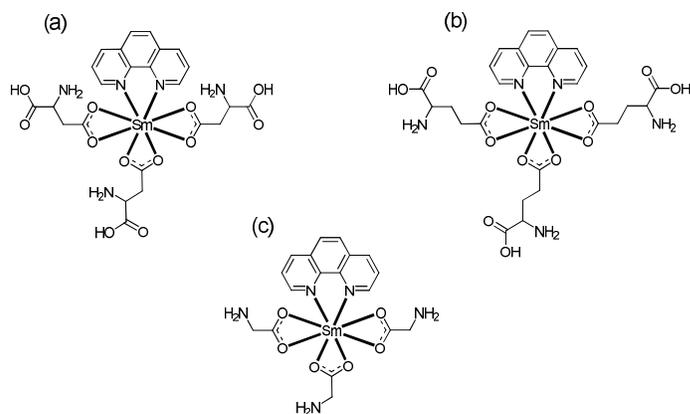


Fig. 2: Estructura de los iniciadores de samario (III): (a) *o*-fenantrolina-tris(ácido L-aspartico)- $\kappa^3\text{COO}$ -samario (III), $\text{Sm}(o\text{-phen})(\text{L}^1)_3$. (b) *o*-fenantrolina-tris(L-glutámico)- $\kappa^3\text{COO}$ -samario (III), $\text{Sm}(o\text{-phen})(\text{L}^2)_3$. (c) *o*-fenantrolina-tris(glicina)- $\kappa^3\text{COO}$ -samario (III), $\text{Sm}(o\text{-phen})(\text{L}^3)_3$.

equipados con agitadores magnéticos. En un experimento típico de polimerización, se introdujo 1,0 g de monómero, y seguidamente se añadió la cantidad de iniciador requerida. El reactor se purgó con nitrógeno UAP, para finalmente sellarlo a la llama e introducirlo en un baño de aceite a las condiciones de reacción previamente establecidas. En todos los casos, los polímeros obtenidos se purificaron mediante el método disolución/precipitación, usando como solvente cloroformo y como no solvente metanol.

Caracterización

Los espectros de resonancia magnética nuclear (¹H) fueron registrados en un espectrómetro de RMN *Bruker*, modelo Avance DRX 400 MHz, usando cloroformo deuterado como solvente (CDCl_3 , $\delta = 7,26$ ppm) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los análisis de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) se realizaron usando un equipo *GPC Waters*, modelo 150 CV, equipado con detectores de índice de refracción y viscosimetría, acoplado a un computador *Compaq*, con el cual se realizaron los cálculos utilizando el programa *Milenium 32*. Los análisis se realizaron empleando columnas rellenas con ultrastayragel de permeabilidad 10^3 , 10^4 y 10^5 Å a 40 °C con tetrahidrofurano (THF) como solvente. El equipo se calibró con patrones de poliestireno monodisperso de diferente peso molecular. Se usaron aproximadamente 8 mg de cada muestra.

Discusión de resultados

Las estructuras, junto con los respectivos nombres de los diferentes complejos usados, son mostradas en la parte experimental. La nomenclatura utilizada para facilitar la identificación de los polímeros obtenidos incluye:

1) La nomenclatura del monómero: X = TMC; Y = MTMC y Z = DMTC.

2) La nomenclatura del iniciador: A_{Sm} = acetato de samario (III). A1 = *o*-fenantrolina-tris(ácido L-aspartico)- κ^3 COO-samarium (III), Sm(*o*-phen)(L¹)₃, V = 686,08 Å³. A2 = *o*-fenantrolina-tris(L-glutámico)- κ^3 COO-samarium (III), Sm(*o*-phen)(L²)₃, V = 749,51 Å³. A3 = *o*-fenantrolina-tris(glicina)- κ^3 COO-samarium (III), Sm(*o*-phen)(L³)₃, V = 499,00 Å³.

3) Número de serie de experimento realizado con cada monómero e iniciador: Por ejemplo, XA101 indica que en el experimento se está realizando la polimerización de TMC en presencia de A1, serie 1.

Polimerización de TMC:

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos, donde se puede observar que todos los complejos de samario (III) son efectivos como iniciadores de la polimerización del TMC. En todos los casos el peso molecular aumenta ligeramente mientras que disminuye la cantidad de iniciador empleado, lo que podría asociarse al hecho de que a menor cantidad de iniciador menor será el número de especies activas que compiten por la adición de moléculas de monómero en el medio de reacción, dando lugar a un mayor crecimiento de las cadenas poliméricas. En cuanto al rendimiento, es posible señalar que hay un pequeño aumento al disminuir la cantidad de iniciador, como era de esperarse, pues cuando la cantidad de iniciador es muy alta, se forma un mayor número de cadenas de menor tamaño, que quedan disueltas en el solvente junto al monómero que no ha reaccionado al momento de precipitar el polímero, trayendo como consecuencia una disminución del porcentaje de conversión.

A partir de los resultados de conversión de monómero a polímero y de los pesos moleculares de éstos se puede establecer que de los tres complejos samario (III) empleados como posibles iniciadores, en principio, A3 (donde el samario (III) tiene como ligando a la glicina) presenta una mejor eficiencia para polimerizar el TMC, debido posiblemente a que es menos voluminoso, por lo que el efecto estérico será menor, y por lo tanto la adición de las moléculas de monómero a los extremos de cadena activos, durante el proceso de polimerización, se verá menos impedida, trayendo

como consecuencia pesos moleculares y rendimientos elevados con bajos índices de polidispersidad, en comparación con los otros dos iniciadores. Al comparar las conversiones y los pesos moleculares de los PTMC obtenidos con el SmOAc (experimento XASm) con los obtenidos con A1, A2 y A3, se puede observar que el SmOAc es más efectivo como iniciador en la polimerización del TMC, lo que estaría asociado con el mayor impedimento estérico y por tanto a una mayor facilidad en la inserción del sustrato y la expansión de la esfera de coordinación en los complejos tipo Sm(*o*-phen)(Lⁿ)₃. Pero uno de los hechos más importantes que caracteriza este monómero es su capacidad de polimerizar con cualquiera de los iniciadores empleados, incluso también lo hace térmicamente. Claramente es notoria la diferencia entre los pesos moleculares de los materiales obtenidos a partir del SmOAc y los obtenidos con los otros iniciadores, esto posiblemente esté relacionado con el tamaño de cada uno de ellos, pues mientras mayor sea éste más difícil es para el monómero coordinarse al punto reactivo formado y hacer que la cadena polimérica crezca con cada adición, y esta tendencia es la observada, pues el SmOAc, que es el iniciador de menor tamaño, arroja los más altos pesos moleculares, estando esto último limitado por el crecimiento de la cadena de polímero en sí misma.

Polimerización de MTMC

Se realizaron experimentos previos de polimerización a temperaturas de reacción menores de 140 °C, y en ninguno de ellos se observó la formación de polímero. Por esta razón, el estudio de la polimerización del MTMC, se realizó a 140 °C durante 24 h, usando las relaciones M/I cercanas a los usados con el TMC. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2.

Tomando en cuenta el hecho de que la relación de volúmenes moleculares (monómero e iniciador) influyen fuertemente en las conversiones y en los pesos moleculares de los polímeros obtenidos, se usó el iniciador A3 que es el menos voluminoso debido a la presencia de glicina en la esfera de coordinación del samario (III).

Tabla 1: Polimerización de TMC en presencia de los iniciadores A1, A2 y A3.^a

Experimento	Iniciador	Masa de iniciador (mg)	Moles de iniciador (mol) x 10 ⁻³	M/I ^b	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^c	IPD ^c	Conversión (%) ^d
XASm	SmOAc	3,74	9,80	1.000	22,85	2,22	77,4
XA101	A1	6,23	6,87	1.425	5,84	1,33	18,3
XA201	A2	6,23	6,56	1.493	9,17	1,38	50,3
XA301	A3	6,23	8,50	1.152	10,74	1,38	72,4
XA102	A1	1,00	1,10	8.889	10,31	1,52	60,1
XA202	A2	1,00	1,05	9.301	14,71	1,44	58,9
XA302	A3	1,00	1,36	7.182	12,29	1,42	80,3

^a \overline{M}_n : Peso molecular promedio en número; IPD: Índice de polidispersidad. ^bTodas las experiencias se realizaron bajo las siguientes condiciones: T = 110 °C; t = 24 h; TMC = 1 g (9,80 x 10⁻³ mol). ^cM/I: relación molar monómero a iniciador. ^dDeterminado por SEC. ^eEn base a la cantidad inicial de monómero

Tabla 2: Polimerización del MTMC iniciada con A3.^a

Experimento	Masa de iniciador (mg)	Moles de iniciador (mol) x 10 ⁻³	M/I ^b	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^c	IPD ^c	Conversión (%) ^d
YB ^e	-	-	-	9,59	1,24	24,1
YASm	3,52	9,23	1.000	9,11	1,27	27,3
YA3R4000	1,69	2,31	4.000	6,55	1,39	22,4
YA3R2000	3,38	4,61	2.000	6,70	1,41	26,3
YA3R1000	6,76	9,22	1.000	6,63	1,41	20,1

\overline{M}_n : Peso molecular promedio en número; IPD: Índice de polidispersidad. ^aTodas las experiencias se realizaron bajo las siguientes condiciones: T = 140 °C; t = 24 h; MTMC = 1 mL (9,23 x 10⁻³ mol), empleando A3 como iniciador. ^bM/I: relación molar monómero a iniciador. ^cDeterminados por SEC. ^dEn base a la cantidad inicial de monómero. ^ePolimerización térmica en ausencia de iniciador.

Al comparar los resultados con los obtenidos con el experimento YB (polimerización térmica en ausencia de iniciador), se puede observar que ninguno de estos iniciadores mostró actividad catalítica hacia la polimerización del MTMC, es decir, que el monómero tiende a polimerizar térmicamente. Resultados similares fueron obtenidos por Ling et al.²⁷, cuando llevaron a cabo el estudio de la polimerización de este monómero en presencia de diferentes iniciadores tipo órgano-lantánidos.

Polimerización de DMTC

Tomando en cuenta que el DMTC es el monómero más sustituido y, por otro lado las estructuras de los diferentes complejos de samario (III) Sm(*o-phen*)(Lⁿ)₃ (A1, A2 y A3), es posible pensar que el volumen molecular estaría haciendo difícil la inserción del monómero al centro metálico, para dar lugar a los procesos de polimerización. Esto se ve confirmado al analizar los resultados mostrados en la tabla 3, donde se puede apreciar que el único iniciador que resultó efectivo en la polimerización del DMTC fue A3, el cual, como se ha

indicado, es el menos voluminoso de los tres complejos empleados. Todo esto es sustentado por cada una de las series de experimentos y, especialmente, por la serie número 4, en la cual es evidente el hecho de que a medida que disminuye el tamaño del iniciador empleado, aumenta el rendimiento y el peso molecular del polímero. Adicionalmente, es necesario extender el tiempo en el que permanecen interactuando el iniciador y el monómero a la temperatura de trabajo, para asegurar la formación de los centros activos que darán lugar a las polimerizaciones, ya que luego de que se formen dichos centros, el proceso de propagación es mucho más rápido.

Comparando las condiciones de reacción utilizadas con el SmOAc respecto de las utilizadas con los otros iniciadores, se pudo observar que la cantidad empleada de A1, A2 y A3 es mucho menor que la de SmOAc, tal como queda reflejado, no solo en el valor en masa, que pasó de 2,93 mg a 1,00 mg, sino en las relaciones molares que aumentaron de 1.000 para el SmOAc y oscilaron entre valores de 5.000 y 7.000 para los otros iniciadores. Esto podría interpretarse como una ventaja

Tabla 3: Polimerización de DMTC con los iniciadores A1, A2 y A3.^a

Experimento	Iniciador	Masa de iniciador (mg)	Moles de iniciador (mol) x 10 ⁻³	M/I ^c	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^d	IPD ^d	Conversión (%) ^e
ZASm	SmOAc	2,93	7,68	1.000	14,68	1,71	63,4
ZA101	A1	8,71	9,60	800	-	-	0
ZA102	A2	9,11	9,60	800	-	-	0
ZA103	A3	7,04	9,60	800	-	-	0
ZA102	A1	3,66	4,04	1.902	-	-	0
ZA202	A2	3,66	3,86	1.992	-	-	0
ZA302	A3	3,66	4,99	1.539	-	-	(*)
ZA103	A1	1,00	1,10	6.969	-	-	(*)
ZA203	A2	1,00	1,05	7.292	-	-	(*)
ZA303	A3	1,00	1,36	5.631	-	-	1
ZA104 ^b	A1	1,00	1,10	6.969	-	-	(*)
ZA204 ^b	A2	1,00	1,05	7.292	6,31	1,58	2,70
ZA304 ^b	A3	1,00	1,36	5.631	21,49	1,54	73,1

\overline{M}_n : Peso molecular promedio en número; IPD: Índice de polidispersidad. Condiciones: T = 120 °C; t = 24 h; DMCA = 1 g (7,68 x 10⁻³ mol). ^bCondiciones: T = 120 °C; t = 72 h; DMTC = 1 g (7,68 x 10⁻³ mol). ^cM/I: relación molar monómero a iniciador. ^dDeterminadas por SEC. ^eEn base a la cantidad inicial de monómero. (*) En estas muestras no se pudo cuantificar el rendimiento debido a la poca cantidad de producto obtenido.

para los iniciadores que poseen aminoácidos en su estructura, pero hay que resaltar el hecho de que para poder obtener producto en cantidades cuantificables o abundantes con estos últimos, se tienen que emplear tiempos de reacción mayores a las 24 h, que es el requerido para el SmOAc, lo que podría dar lugar a procesos de degradación térmica, con la consiguiente disminución en las conversiones de monómero a polímero y de los pesos moleculares. Por último, tomando en consideración lo antes señalado, se procedió a descartar el uso de los iniciadores A1 y A2 y continuar un estudio más detallado del efecto del tiempo de reacción, empleando A3. Los resultados obtenidos son presentados en la tabla 4.

Tabla 4: Efecto del tiempo de reacción sobre la polimerización de DMTC con A3.

Experimento	t (h)	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) ^a	IPd ^a	Conversión (%) ^b
ZA3t24	24	2,31	1,64	3,00
ZA3t48	48	22,69	1,61	56,9
ZA3t72	72	24,34	1,63	79,1
ZA3t96	96	16,43	1,90	74,1

\overline{M}_n : Peso molecular promedio en número. IPD: Índice de polidispersidad. A3=1 mg; DMTC=1 g ($7,68 \times 10^{-3}$ mol), T = 120 °C, M/I = 5631. ^aDeterminadas por SEC. ^bEn base a la cantidad inicial de monómero.

Los resultados indican que en el proceso de polimerización del DMTC con el iniciador A3 ocurre en varias etapas, entre las que está un período de inducción que estaría oscilando entre las 24 h y 48 h, luego del cual la reacción ocurre más rápidamente. Este aumento en el tiempo de reacción posiblemente sea consecuencia de que el iniciador A3 es voluminoso frente al SmOAc y, adicionalmente, el monómero también tiene sus sustituyentes, por lo que el proceso en el que ambas moléculas se acomodan adecuadamente para interactuar entre sí y formar el centro activo, sería mucho más lento. Una vez que se logra el arreglo las moléculas, posiblemente se comienzan a adicionar sin problema, formando las cadenas de polímero y, debido a la baja cantidad de iniciador que se emplea, se forman menos centros activos que dan lugar a que las cadenas sean más largas y, en consecuencia, se obtengan mayores pesos moleculares con bajas polidispersidades.

Por otra parte, en la tabla 4 también se puede observar que tanto el peso molecular como la conversión de monómero a polímero aumentan con el tiempo de reacción hasta 72 h. A tiempos mayores, la conversión y el peso molecular tienden a disminuir, lo que sería indicativo de procesos de degradación térmica del polímero, que aumentan a tiempos largos de reacción. Por lo tanto, es posible afirmar que el DMCA aunque no polimeriza en presencia de A1 o A2, si lo hace en presencia del iniciador A3, a tiempos de reacción mayores a las 24 h, pero que no deben exceder las 72 h, a fin de evitar los procesos de degradación.

De manera general, se podría decir que los resultados indican una amplia variedad de materiales obtenidos para todos los casos y, de acuerdo a las condiciones de reacción, la cantidad y el tipo de iniciador que se emplee, las propiedades del polímero cambian, observándose que cada uno de los iniciadores funciona de manera diferente de acuerdo a las condiciones de reacción, a la estructura y el tipo de monómero que se esté empleando.

Es importante resaltar, con respecto a los iniciadores A1, A2 y A3, que a pesar de que no se pudieron obtener polímeros con pesos moleculares muy elevados o rendimientos cuantitativos, solo por nombrar dos de los factores que determinan la mayor o menor actividad del iniciador, estos compuestos han cumplido con su función, empleándolos en cantidades muy pequeñas (cantidades catalíticas), con relaciones molares M/I que superan los valores de 5.000:1 y pueden llegar hasta 9.000:1, según sea el caso, lo cual no ha sido reportado previamente, pues solo se han registrado valores de M/I que van desde 150 hasta 1500 en general^{8,31,38,39}. Adicionalmente, si tomamos en cuenta que la mayoría de las polimerizaciones reportadas se llevaron a cabo en solución, empleando solventes como el THF, los resultados aquí reflejados con los iniciadores de samario (III) arrojan una ventaja, debido a que éstas son polimerizaciones en masa que no involucran el uso de solvente, lo cual se encuentra en concordancia con los principios de la química verde.

Algunos aspectos mecanísticos del proceso de polimerización

La PAA pseudo-aniónica es a menudo llamada PAA de coordinación-inserción, y en la misma la apertura del anillo puede ocurrir vía ruptura del enlace acil-oxígeno o alquil-oxígeno (figura 3)^{8,11,19,32}.

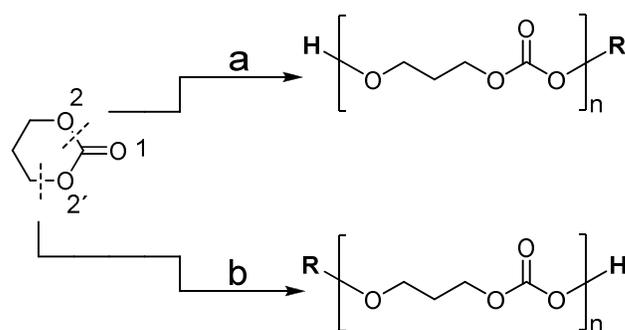


Fig. 3: Posibles formas en las que puede ocurrir la apertura del anillo: a) Ruptura acil-oxígeno y b) Ruptura alquil-oxígeno.

Con el fin de tener una idea más clara sobre el tipo de ruptura de anillo involucrado en este proceso, se hace uso del análisis de grupos terminales mediante espectroscopia de RMN-¹H^{4,7,9,29,32,35}. A manera de ejemplo, en la figura 2 se presenta el espectro RMN-¹H típico de los PTMC obtenidos, en el mismo es posible observar las señales características del PTMC (señales 1 y 2); y además se pueden notar dos señales

adicionales de baja intensidad con desplazamientos aproximados de 3,7 y 1,9 ppm (señales 3 y 4). Estas nuevas señales pueden asociarse con un extremo de cadena hidroxilo terminal ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)^{30,31,35,39} que se forma cuando se detiene la reacción por precipitación en metanol.

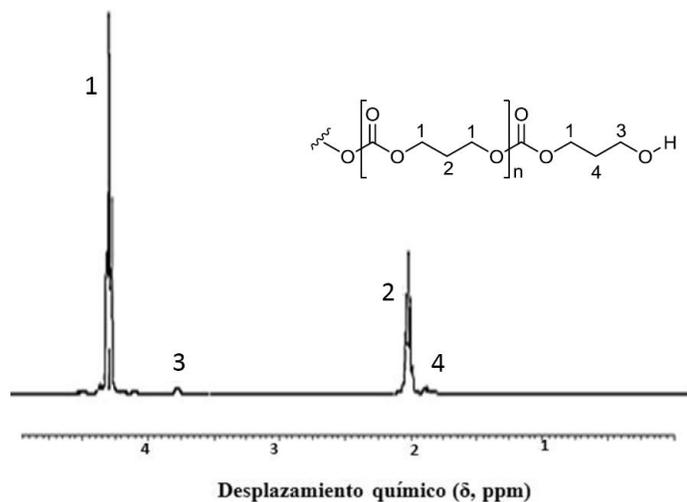


Fig. 4: Espectro de RMN-¹H del PTMC (experimento XA301).

Por otro lado, en el espectro de un PDMTC también fue posible observar tres nuevas señales que aparecen como singletes y que se asignan al terminal de cadena: uno de muy baja intensidad a un desplazamiento químico de 3,36 ppm asignado a los hidrógenos del grupo metileno enlazado directamente al oxígeno del grupo hidroxilo terminal³² ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-OH}$), otro en 0,96 ppm que corresponde a los metilos ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) y el más ancho con un desplazamiento de 1,60 ppm que se atribuye al hidrógeno del grupo hidroxilo terminal. Con base en esta información es posible proponer que la reacción de polimerización por apertura de anillo del TMC y DMTC, transcurre a través de un mecanismo de coordinación-inserción en el que la ruptura del anillo es del tipo acil-oxígeno (figura 5). El proceso de propagación procede por la coordinación del monómero con las especies activas, seguida por la inserción del monómero entre el enlace metal-oxígeno, lo cual ocurre por la reorganización de los electrones. En este tipo de mecanismo, las cadenas en crecimiento permanecen unidas al metal a través de un enlace alcóxido durante el proceso de propagación y la reacción termina por alcoholisis dando lugar a un extremo de cadena hidroxilo terminal y un extremo de cadena metoxi terminal.

En el caso de los iniciadores tipo complejos lantánidos, y en especial sobre el caso de complejos de samario (III), es menester señalar que el número típico de coordinación del lantánido es ocho y nueve (figura 1) razón por la cual, inicialmente, no es necesario labilizar ninguno de los enlaces de la esfera de coordinación inicial del complejo, simplemente una molécula de monómero se inserta en un proceso de adición oxidativa. La afinidad que existe entre los grupos carboxilato y el samario (III) es bastante elevada pues se co-

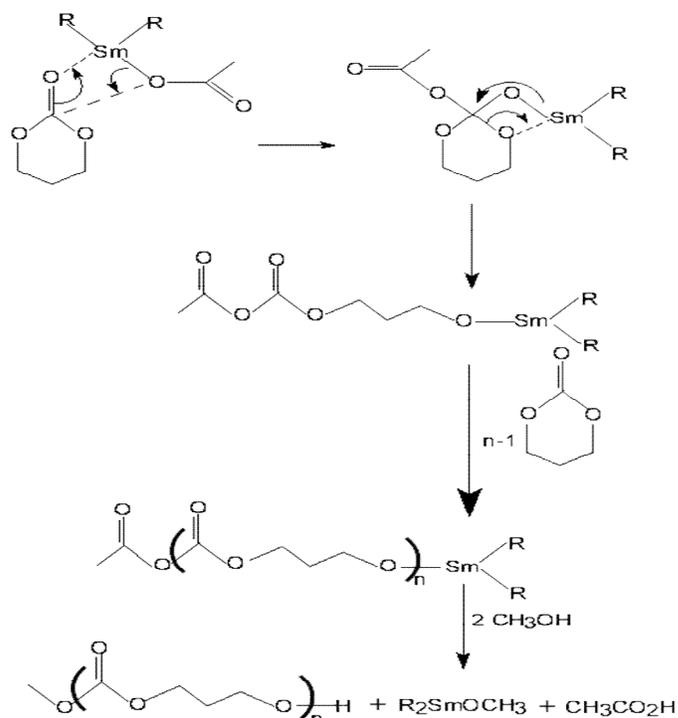


Fig. 5: Mecanismo de reacción de la polimerización de TMC en presencia de complejos de samario como iniciadores.

noce que es altamente oxofílico, sin embargo, la molécula de monómero mostrada en la figura 3 debe enlazarse por medio de uno de los oxígenos presentes, preferiblemente el perteneciente al grupo C=O (oxígeno 1), luego, la polarización del enlace contiguo C-O, facilitaría la apertura del anillo. En ese instante, puede ocurrir una coordinación del anillo abierto vía carboxilato ($\kappa^3\text{-COO}^-$), que está favorecido termodinámicamente por el efecto quelato y que involucra, adicionalmente, la salida de un ligando aminoácido, para finalmente restablecer el número de coordinación inicial. Una segunda inserción (segunda adición oxidativa) de una molécula de monómero mediante el mismo mecanismo culminará con una segunda eliminación reductiva de otro ligando aminoácido. El rearreglo, en interacción cabeza/cola, comenzará a dar origen al crecimiento del polímero con la entrada y salida de un ligando aminoácido hasta la etapa en la cual el volumen del ligando polimérico no permita un nuevo rearreglo en una molécula de monómero. En ese momento el equilibrio se desplazará hacia el ingreso de un ligando aminoácido a la esfera de coordinación del complejo de samario (III), cerrando de esta manera el ciclo catalítico. De esta forma es posible justificar la “ruptura a” de la figura 3. La “ruptura b” representa una coordinación directa mediante cualquiera de los oxígenos de las posiciones 2 o 2’, por medio de una adición oxidativa, y la salida de un ligando aminoácido de la esfera de coordinación del complejos $\text{Sm}(\text{o-phen})(\text{L}^n)_3$, manteniéndose el número de coordinación en ocho, situación que no está favorecida por el efecto quelato. En este caso, sería más bien el equilibrio el que estaría pro-

pulsando la reacción, y por lo tanto se esperarían rendimientos y pesos moleculares más bajos. Por último, si bien el volumen molecular y su efecto estérico es importante, no es el único factor que afecta la iniciación, puesto que el monómero cíclico posee menos grados de libertad y volumen que la cadena abierta. Queda claro que aquellos iniciadores más voluminosos podrían dificultar la entrada del monómero, pero aquí también es un problema de estabilidad térmica lo que estaría afectando la iniciación. En principio, los complejos voluminosos son térmicamente más estables que los menos voluminosos, por lo que a la temperatura de trabajo, en el caso de los complejos más pequeños, con mucha probabilidad uno o varios ligandos aminoácidos pueden haberse descompuesto, generando más sitios vacantes, o en su defecto un volumen menor, lo cual facilita la coordinación de más unidades monoméricas.

En el caso de la polimerización del MTMC los resultados obtenidos indican que la polimerización no es inducida por ninguno de los iniciadores utilizados, sino que más bien la misma pareciera transcurrir vía polimerización térmica. Es muy probable que en esta polimerización el efecto estérico debido a la cercanía del grupo metilo al grupo carbonato impida la coordinación del monómero al átomo de samario (III) presente en los diferentes iniciadores utilizados. Otro hecho que debe ser tomado en cuenta en las posibles causas de la poca reactividad del MTMC, es la insolubilidad del catalizador y el monómero, ya que como ha sido reportado³⁹, es un factor que influye en el proceso de polimerización, porque la dispersión de uno en el otro, para dar lugar a la reacción, no ocurriría y por lo tanto el monómero no polimerizará o lo hará en baja proporción. Como consecuencia de esto último y para descartar el hecho de que la forma en que se hizo la polimerización (masa), fue lo que no permitió que el catalizador actuara adecuadamente, se procedió a realizar algunas pruebas de polimerización en solución, específicamente empleando el tolueno, ya que todos los trabajos encontrados lo hacen en presencia de dicho solvente. En ninguna de las pruebas se obtuvo buenos resultados, ya que el rendimiento fue nulo y esto de cierta forma se esperaba, porque el monómero es soluble en el tolueno, mientras que el SmOAc no lo es, por lo tanto estas diferencias de solubilidad nuevamente evitan que el monómero e iniciador entren en contacto entre sí, para que se pueda dar lugar a la activación del monómero y así ocurra el proceso de polimerización. No obstante, se analizó una de las muestras de PMTMC obtenidas mediante espectroscopia RMN-¹H (figura 6).

Tomando en cuenta los grupos terminales observados, se propone el siguiente mecanismo de reacción (figura 7), en el cual el agua, ya sea proveniente de la humedad del medioambiente o de restos que hayan quedado ocluidos en el monómero, actúa como iniciador de la polimerización.

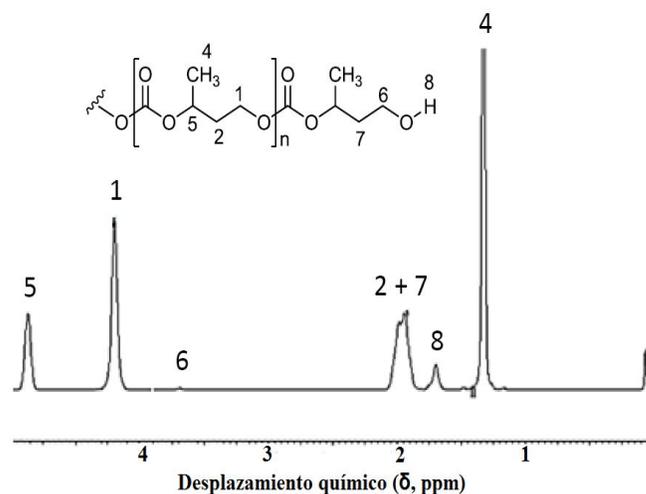


Fig. 6: Espectro RMN-¹H de PMTMC.

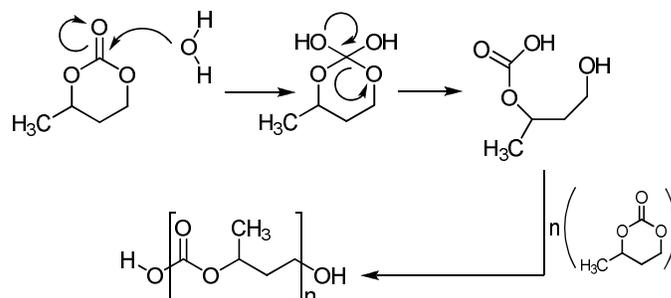


Fig. 7: Mecanismo de polimerización térmica para el PMTMC.

Conclusiones

Los iniciadores de samario (III) A2 (*o*-fenantrolina-tris(L-glutámico)- κ^3 COO-samarium (III); Sm(*o*-phen)(L²)₃) y A3 (*o*-fenantrolina-tris(glicina)- κ^3 COO-samarium (III); Sm(*o*-phen)(L³)₃), inducen la polimerización de TMC y DMCA, obteniéndose polímeros cuyos parámetros moleculares están fuertemente influenciados por la estructura del complejo y del monómero. El iniciador A1 (*o*-fenantrolina-tris(ácido L-aspartico)- κ^3 COO-samarium (III); Sm(*o*-phen)(L¹)₃), no mostró efectividad para iniciar la polimerización de los carbonatos cíclicos empleados. El orden de la actividad observada en los iniciadores fue: SmOAc > A3 > A2 > A1; y está relacionado con el volumen del iniciador empleado, lo cual sugiere que, durante el curso de la reacción, existe una etapa que está controlada por el efecto estérico de los ligandos presentes en la esfera de coordinación del samario (III) y, adicionalmente, la estabilidad térmica de los mismos. El análisis de grupos terminales mediante espectroscopia RMN-¹H, permitió establecer que la polimerización de carbonatos cíclicos iniciada por los diferentes compuestos: Acetato de samario (III) (SmOAc) y los complejos de samario (III) con aminoácidos tipo Sm(*o*-phen)(Lⁿ)₃ (*o*-phen = orto-fenantrolina, L¹ = ácido L-aspartico; L² = ácido L-glutámico y L³ = glicina), transcurre a través de un mecanismo de coordi-

nación-inserción en el que la apertura del anillo ocurre vía acil-oxígeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes (CDCHTA-ULA), por el financiamiento brindado a través de los proyectos C-1748-11-08-ED y C-1752-11-08-B

Referencias

1. BD Ulery, LS Nair, CT Laurenci. Biomedical applications of biodegradable polymers. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, **49**, 832-864 (2011).
2. A Duda, S Penczek, A Kowalski, J. Libiszowski. Polymerizations of ϵ -caprolactone and L,L-dilactide initiated with stannous octoate and stannous butoxide — a comparison. **Macromol. Symp.**, **153**, 41-53 (2000).
3. K Stridsberg, M Ryner, AC Albertson. Dihydroxy-Terminated poly(L-lactide) obtained by controlled ring-opening polymerization: investigation of the polymerization mechanism. **Macromolecules**, **33**, 2862-2869 (2010)
4. A Kowalski A Duda, S Penczek. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. 3. Polymerization of L,L-dilactide. **Macromolecules**, **33**, 7359-7370 (2000).
5. YC Liu, BT Ko, CC Lin. A Highly efficient catalyst for the “living” and “immortal” polymerization of ϵ -Caprolactone and L-lactide. **Macromolecules**, **34**, 6196-6201 (2001).
6. M Ryner, A Finne, AC Albertson, HR Kricheldorf. L-Lactide macromonomer synthesis initiated by new cyclic tin alkoxides functionalized for brushlike structures. **Macromolecules**, **34**, 7281-7287 (2001).
7. RF Storey, JW Sherman. Kinetics and mechanism of the stannous octoate-catalyzed bulk polymerization of ϵ -caprolactone. **Macromolecules**, **35**, 1504-1512 (2002).
8. RR Gowda, D Chakraborty. Environmentally benign process for bulk ring opening polymerization of lactones using iron and ruthenium chloride catalysts. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, **301**, 84-92 (2009).
9. HR Kricheldorf, R Dunsing, AS Albet. Polylactones. 12. a) Cationic polymerization of 2,2-dimethyltrimethylenecarbonate. **Macromol. Chem.**, **188**, 2453-2466 (1987).
10. T Ariga, T Takata, T Endo. Cationic Ring-opening polymerization of cyclic carbonates with alkyl halides to yield polycarbonate without the ether unit by suppression of elimination of carbon dioxide. **Macromolecules**, **30**, 737-744 (1997).
11. S Kuhling, H Keul, H Hocker. Copolymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate with 2-allyloxymethyl-2-ethyltrimethylenecarbonate and with ϵ -caprolactone using initiators on the basis of Li, Al, Zn and Sn. **Macromol. Chem.**, **193**, 1207-1217 (1992).
12. P Pawłowski, G Rokicki. Synthesis of oligocarbonate diols from ethylene carbonate and aliphatic diols catalyzed by alkali metal salts. **Polymer**, **45**, 3125–3137(2004).
13. B Wurm, H Keul, H Hocker. Dibutylmagnesium- an initiator for the ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate and ϵ -caprolactone. **Macromol. Chem. Phys.**, **13**, 9-14(1992).
14. H Keul, R Bacher, H Hocker. Anionic ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate. **Macromol. Chem.**, **187**, 2579-2589 (1986).
15. S Kuhling, H Keul, H Hocker. Active species in the anionic ring-opening polymerization of cyclic carbonates. **Macromol. Chem. Suppl.**, **15**, 9-13 (1989).
16. S Kuhling, H Keul, H Hocker. Polymers from 2-allyloxymethyl-2-ethyltrimethylenecarbonate and copolymers with 2,2-dimethyltrimethylene carbonate obtained by anionic ring-opening polymerization. **Macromol. Chem.**, **191**, 1611-1622 (1990).
17. M Murayama, F Sanda, T Endo. Anionic ring-opening polymerization of a cyclic carbonate having a norbornene structure with amine initiators. **Macromolecules**, **31**, 919-923 (1998).
18. J Matsuo, K Aoki, F Sanda, T Endo. Substituent effect on the anionic equilibrium polymerization of six-membered cyclic carbonates. **Macromolecules**, **31**, 4432-4438 (1998).
19. W Hovestadt, H Keul, H Hocker. Tetraphenylporphyrin-aluminium compounds as initiators for the ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate: synthesis of homopolymers and copolymers with ϵ -caprolactone, ethylene oxide and propylene oxide. **Polymer**, **33**, 1941-1948 (1992).
20. Ph Dubois, R Jerome, Ph Teyssie. Aluminium alkoxides: a family of versatile initiators for the ring-opening polymerization of lactones and lactides. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, **42/43**, 103-116 (1991).
21. A Duda, P Kowalski, S Penczek. Polymerization of L,L-Lactide initiated by aluminum isopropoxide trimer or Tetramer. **Macromolecules**, **31**, 2114-2122 (1998).
22. HR. Kricheldorf, A Stricker, Z Gomurashvili. Polymer of carbonic acid, 30. Ring-expansion polymerization of trimethylene carbonate (TMC, 1,3-dioxanone-2) with dibutyltin succinate or adipate. **Macromol. Chem. Phys.**, **202**, 413-420(2001).
23. Y Nakayama, H Yasuda, K Yamamoto, C Tsutsumi, R Jerome, P Lecomte. Comparison of Sm complexes with Sn compounds for syntheses of copolymers composed of lactide and cyclic carbonates and their biodegradabilities. **React. Funct. Polym.**, **63**, 95-105 (2005).
24. CM Dong, KY Qiu, ZW Gu, XD Feng. Synthesis of star-shaped poly(D,L-lactic acid-alt-glycolic acid) with multifunctional initiator and SnOct₂ catalyst. **Polymer**, **42**, 6891-6896 (2001).
25. Q Huang, Z Shen, Y Zhang, Y Shen, L Shen, H Yuan. Ring-opening copolymerization of trimethylene carbonate and D,L-lactide by rare earth chloride. **Polym. J.**, **30**, 168-170 (1998).

26. S Agarwal, C Mast, K Dehnicke, A Greiner. Rare earth metal initiated ring-opening polymerization of lactones. **Macromolecular Rapid Comm.**, **21**, 195–212 (2000).
27. J Ling, Z Shen, Q Huang. Novel single rare earth aryloxide initiators for ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate. **Macromolecules**, **34**, 7613-7616 (2001).
28. ZQ Shen, GX Zhu, J Ling. Homo- and copolymerization of ϵ -caprolactone and 2,2 dimethyltrimethylene carbonate by rare earth initiators. **Chinese J. Chem.**, **20**, 1362-1374 (2002).
29. S Agarwal, M Puchner. Ring opening polymerizations of cyclic esters and carbonate by rare-earth LnCp₃. **Eur. Polym. J.**, **38**, 2365-2371 (2002).
30. J Ling, Z Shen. Lanthanum Tris(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenolate) as a novel, versatile initiator for homo- and copolymerization of cyclic carbonates and lactones. **Macromol. Chem. Phys.**, **203**, 735-738 (2002).
31. J Ling, Y Dai, Y Zhu, W Sun, Z Shen. Ring-opening polymerization of 1-methyltrimethylene carbonate by rare earth initiators. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, **48**, 3807-3815 (2010).
32. LF Zhang, Y Wang, P Wang, LJ Shen. Ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate using rare earth aryl oxides substituted by alkyl groups. **Sci. China Chem.**, **53**, 599-604 (2010).
33. M Sabe, M Schappacher, A Soum. Controlled Ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1. General aspects and kinetics. **Macromol. Chem. Phys.**, **203**, 889-899 (2002).
34. N. Anjellai, JF Carpentier, C Guillaume, SM Guillaume, M Helou, V Poirier, Y Sarazin, A trifonov. Metal-catalyzed immortal ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates. **Dalton Trans.**, **39**, 8363-8376 (2010).
35. JM Contreras, D Medina, F López-Carrasquero, R R Contreras. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by samarium acetate. **J. Polym. Res.**, **20:244** (2013).
36. M Monsalve, J Contreras. Carbonatos orgánicos cíclicos como monómeros: síntesis y caracterización. **Revista Científica UNET**, **26(1)**, 67-79 (2014).
37. E Cardozo, RR Contreras F Bellandi, A Lopez-Rivera, J Avendaño, C Araque and J Vielma. Synthesis and characterization of six novel samarium(III) complexes with L-aspartic acid, L-glutamic acid, glycine and o-phenanthroline, bipyridine as ligands. **Revista Politécnica**, **36, 2**, 96-100 (2015).
38. LF Zhang, Y Wang, P Wang, LJ Shen. Ring-opening polymerization of 2,2-dimethyltrimethylenecarbonate using rare earth aryl oxides substituted by alkyl groups. **Sci. China Chem.**, **53**, 599-604, 2010.
39. C Tsutsumi, H Yasuda. Biodegradation of copolymers composed of optically active L-lactide and (R)- or (S)-1-methyltrimethylene carbonate. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, **39**, 3916-3927 (2001).