

Poli(ϵ -caprolactona), un polímero degradable: síntesis por triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ como iniciador

José E. Báez*

Abstract. Poly(ϵ -caprolactone), degradable polymer: synthesis by aluminum triisopropoxide $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ as initiator

This work is an introduction to the polymer chemistry, with a focus toward polymer synthesis with degradable properties as poly(ϵ -caprolactone) (PCL). PCL is a polyester with five methylenes and one ester group $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$ as repeating unit in the polymer. Ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (CL) is the most convenient route to obtain PCL. ROP of CL has been initiated by aluminum triisopropoxide $\text{Al}(\text{OiPr})_3$. A coordination-insertion mechanism was operating during CL polymerization. Depending on the nature of the alcohol used as a coinitiator, PCLs with different end groups could be synthesized. The concepts and synthesis shown here is a contribution for courses in organic chemistry and polymers.

I. ¿Qué es un polímero?

Es común escuchar en la vida cotidiana la palabra *plástico*, y en muchas ocasiones lo relacionamos con las bolsas que nos ofrecen en el supermercado para llevar nuestros víveres al hogar. Al llegar a casa, comúnmente esta bolsa es almacenada para futuros usos o bien es tirada a la basura, pues pareció ya haber cumplido con su fin. Sin embargo, pocas veces nos preguntamos de qué está compuesta la bolsa. Pues bien, esta bolsa de *plástico* está hecha de compuestos químicos llamados **polímeros**. Un polímero es una macromolécula (Molécula Grande), ¿qué tiene de peculiar esta macromolécula?, pues que está formada por repeticiones de especies químicas llamadas **monómeros** que están unidos por un enlace covalente. En la figura 1 se ilustra como puede ser descrito de manera conceptual un polímero, mediante una reacción de polimerización, la cual con-

vierte las moléculas de monómero en una de polímero (también llamado homopolímero). Es bien sabido que muchas de las bolsas de supermercado están hechas de un polímero llamado *polietileno* (PE). En la figura 2 se muestra la estructura química del polietileno, obtenido por la reacción de polimerización del monómero etileno.

II. Poli(ϵ -caprolactona): un polímero degradable

El polietileno (PE), como muchos otros polímeros del tipo poliolefinas, es un polímero con una degradabilidad muy escasa y por el contrario con una alta estabilidad a compuestos químicos como ácidos y bases fuertes (Stevens, 2002), siendo un polímero constituyente de muchos de los productos con una corta duración de uso, como bolsas y empaques, entre otros. En base a lo anterior podríamos preguntarnos, ¿existen polímeros que se puedan degradar en un lapso de tiempo razonable y sean más “amigables” con el medio ambiente? La respuesta es afirmativa, efectivamente existen polímeros con características degradables, entre los cuales se encuentran los poliésteres alifáticos (polímeros con repetición del grupo funcional éster) derivados de lactonas, o también llamados polilactonas. Dentro de esta familia, se encuentra la poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poliéster alifático con cinco metilenos $[(\text{CH}_2)_5]$ y un grupo éster $[\text{CO}_2]$ como unidad repetitiva del polímero, en la figura 3 se muestra la estructura de la PCL. La degradación de la PCL puede ser por vía hidrolítica en medio ácido (Lin, 1999), por biodegradación de bacterias (Mergaert,

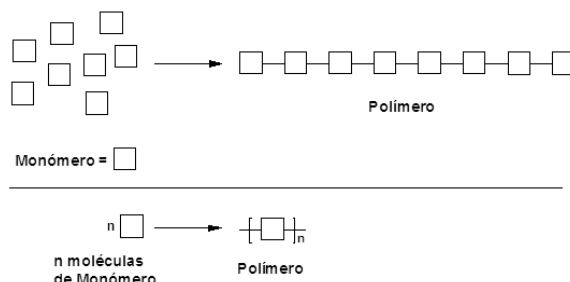


Figura 1. Concepto de polímero a partir de su analogía con cuadrados.

* Laboratorio de Polímeros, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050 Guanajuato, Gto. México.
Correo electrónico: jebaez14@yahoo.com.mx
Recibido: 6 de febrero de 2006; **aceptado:** 22 de septiembre de 2006.

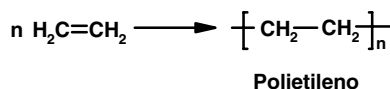


Figura 2. Polietileno obtenido a partir de la reacción de polimerización del etileno.

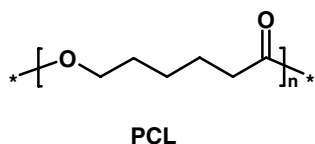


Figura 3. Estructura química de la poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

2000) y por enzimas (Chen, 1999). Por ejemplo, la degradación de una película de PCL por microorganismos de una composta, llevó a la pérdida del 95% en peso con respecto a la masa inicial después de 200 h de incubación (Lefèvre, 2002). La degradación de la PCL estriba en la susceptibilidad del grupo éster a ser hidrolizado y convertido en oligómeros de bajo peso molecular que pueden ser metabolizados por microorganismos como fuente de carbono. Una de las aplicaciones que tiene la PCL es en bolsas degradables (Stevens, 2002) y en el área biomédica como matriz de liberación de medicamentos (Jagur-Grodzinski, 1999). Debido a la propiedad degradativa de la PCL, es justificado conocer una de las rutas más comunes para la síntesis de la PCL.

III. Síntesis de la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) por triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

La ruta más común para la síntesis de la PCL es mediante la polimerización por apertura de anillo (ROP, de sus siglas en inglés: Ring-Opening Polymerization) de la ϵ -caprolactona (CL, figura 4), la reacción para la ROP de la CL implica el uso de iniciadores tipo ácidos de Lewis (aceptor de electrones) como cloruros de tierras raras (Shen, 1996),

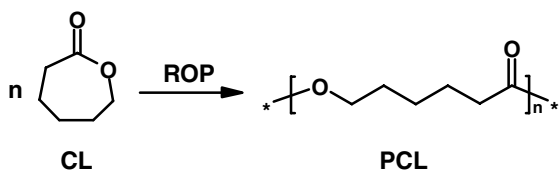


Figura 4. Síntesis de la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) a partir de la ϵ -caprolactona (CL).

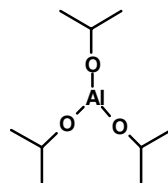


Figura 5. Estructura química del triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$.

óxidos metálicos (Báez, 2003 y 2005), carboxilatos metálicos (Kricheldorf, 2001 y 2004) o nucleófilos como alcóxidos metálicos (Kricheldorf, 1988), que favorezcan la apertura del anillo de la CL. Dentro de estos iniciadores, los alcóxidos son los más ampliamente utilizados, debido a su selectividad, cortos tiempos de reacción (30 min) y bajas temperaturas (25-50°C), por lo cual son preferentemente usados en polimerización en solución (Duda, 1994).

El mecanismo de reacción típico para la ROP de la CL por alcóxidos metálicos es vía coordinación-insertión (CI); este mecanismo asume la coordinación del metal presente en el iniciador y la posterior inserción del ligante alcóxido al carbono carbonílico de la lactona, con la consecuente apertura del anillo de la CL. Dentro de los alcóxidos, el más utilizado es el triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, el cual es mostrado en la figura 5 (Miola-Delaite, 1999).

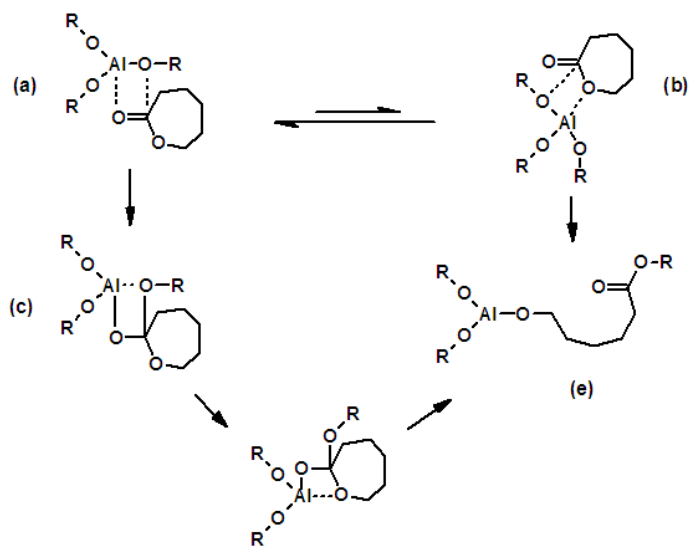


Figura 6. Mecanismo de iniciación por coordinación-insertión para la polimerización de la CL por $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, donde $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

La polimerización por $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ asume un mecanismo de coordinación-inserción (figura 6). Ouahdi (1975 y 1976) propuso una coordinación del monómero sobre el metal con el átomo de oxígeno endocíclico (b). Sin embargo, si tomamos en cuenta la basicidad relativa, la coordinación sobre el metal se lleva a cabo sobre el oxígeno del carbonilo (a), pero un reordenamiento es necesario para la apertura de anillo (c,d,e), esta segunda ruta ha sido reportada por Duda (1991) y Kricheldorf (1994). Dubois (1996) propone un equilibrio entre las especies (a) y (b). Ambos mecanismos, muestran que la iniciación es por una inserción de un grupo alcóxido, con la obtención de una funcionalización en el grupo terminal (OR).

La etapa de propagación es mostrada en la figura 7 (1 y 2), donde el crecimiento de la cadena es observado; es notable que la funcionalidad del $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ es de tres, por tener tres enlaces alcóxidos enlazados a cada átomo de aluminio, experimentalmente se han observado que son igualmente reactivos a la polimerización (Duda, 1994), para fines ilustrativos solo se muestra un solo alcóxido reaccionando. La etapa de terminación en la polimerización

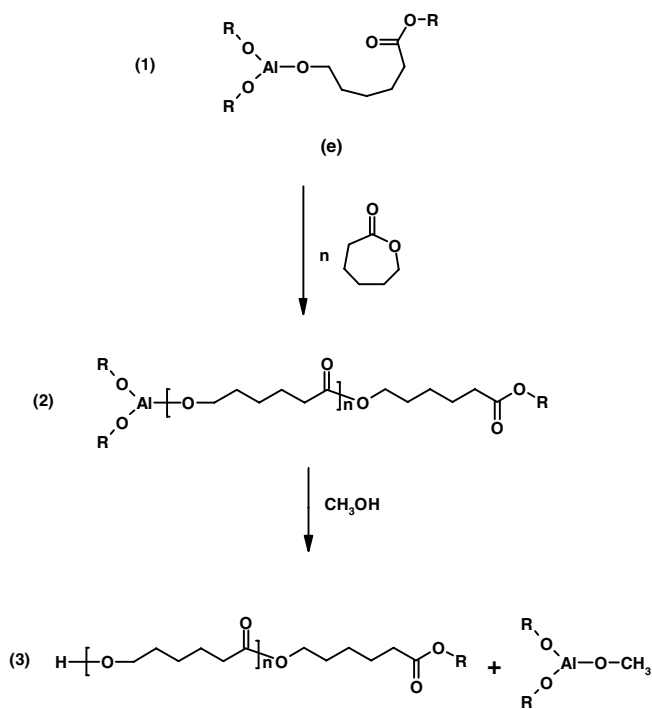


Figura 7. Etapa de propagación (1 y 2) y terminación (3) para la polimerización de CL por $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, donde $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

(figura 7 (3)) implica usualmente la adición de un exceso de metanol frío (solo para la precipitación del polímero en solución), obteniéndose la PCL con grupos terminales hidroxilo y éster.

Los pesos moleculares (M_n , en g/mol) alcanzados con compuestos de aluminio como iniciadores en la ROP de la CL, entre ellos alcóxidos, van desde los oligómeros (polímeros de bajo peso molecular) $M_n = 2\,800$ (Yang, 2005 y Duda, 1994), hasta los polímeros de alto peso molecular $M_n = 1\,210\,000$ (Chakraborty, 2002); el punto de fusión (T_m) de la PCL oscila entre los 60°C .

IV. Uso de un coiniciador en la ROP de CL con $\text{Al}(\text{OiPr})_3$: Funcionalización de grupos terminales en la PCL

En la ROP de la CL, se entiende por coiniciador todo aquel compuesto químico (generalmente alcohol) que tenga la propiedad de inducir una polimerización en presencia de un iniciador. La diferencia con el iniciador radica que el coiniciador no tiene un centro metálico y este compuesto queda insertado en el extremo del polímero. La adición de una cantidad en exceso de alcohol, como el alcohol bencílico (BnOH, coiniciador) respecto al triisopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$, iniciador) favorece el equilibrio hacia la formación del nuevo alcóxido ($\text{Al}(\text{OBn})_3$) igualmente reactivo a la ROP de CL (Hamaide, 2002), esta reacción, llamada de *transferencia* se ejemplifica en la figura 8. La reacción de transferencia no solo se da con el $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, también se lleva a cabo con otros iniciadores, con metales como estaño y bismuto (Kricheldorf, 2001 y 2004).

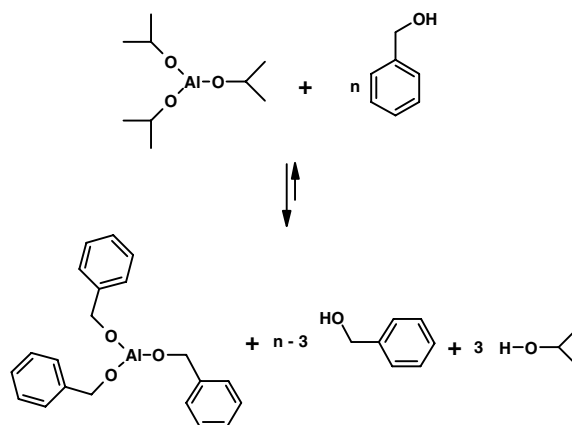


Figura 8. Reacción de transferencia.

La reacción de transferencia es debida al carácter básico del par de electrones del oxígeno del alcohol (figura 9 (a)), la interacción entre el oxígeno del alcohol y el átomo de aluminio lleva a la formación de un nuevo enlace H-O con el grupo alcóxido (O-R), la frecuencia que ocurra la reacción de transferencia es relativamente un poco más alta que el paso de propagación de la polimerización de CL (figura 9 (b)), debido a este fenómeno es posible funcionalizar los grupos terminales (Miola-Delaite, 1999) de la PCL adicionando antes de la reacción un exceso de alcohol (ROH) respecto a los moles de $\text{Al}(\text{OiPr})_3$.

Bajo esta reacción de transferencia se han sintetizado en un solo paso varios grupos terminales en la PCL debido a la versatilidad de utilizar diversos alcoholes con grupos olefinicos, aromáticos, halogenados de alquilo, entre otros. En la figura 10 se muestran algunos de los diversos grupos terminales de la PCL que pueden ser sintetizados bajo la reacción de transferencia con alcoholes primarios y secundarios (Kunioka, 2003 y Pantiru 2004). El uso de dioles y polioles también han sido utilizados para la síntesis de PCL con extremos hidroxílicos (Kricheldorf, 2004) (figura 11). El propósito de funcionalizar los grupos terminales de un polímero como la PCL es el conferirle nuevas propiedades como: (1) futuras reacciones y (2) mayor hidrofiliidad, biocompatibilidad y biodegradabilidad.

El uso de co iniciadores (o también llamados agentes de transferencia) no sólo se ha limitado a pequeñas moléculas como alcoholes, sino también a macromoléculas, las cuales presenten un grupo terminal hidroxilo, también llamados macroco iniciadores; éstos permiten obtener, según sea el caso, copolímeros bloque (macromolécula con dos o tres secuencias de homopolímeros unidos por un enlace covalente) del tipo AB o ABA. Por ejemplo, Duda (1994) sintetizó un copolímero tribloque de PCL con polietilenglicol (PEG) partiendo del PEG como macroco iniciador (figura 12).

La síntesis de copolímeros híbridos bloque (orgánico-inorgánico-orgánico) por ROP de la CL ha sido explorada por Pantiru (2004), utilizando como macroco iniciador un polidimetilsiloxan (PDMS) funcionalizado con hidroxilos en sus grupos terminales (figura 13). El fin de sintetizar estos nuevos copolímeros bloque es obtener nueva macromoléculas con propiedades adicionales a la de la PCL.

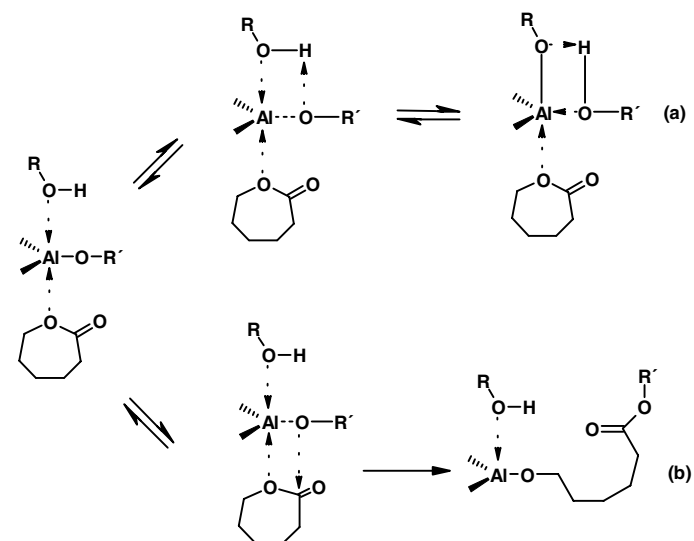


Figura 9. Competencia entre la reacción de transferencia (a) y el paso de propagación (b) en el proceso de polimerización, donde R = bencil y R' = oligómero.

V. En retrospectiva

La síntesis de la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) vía polimerización por apertura de anillo (ROP) de la ϵ -caprolactona (CL) representa una de las investigaciones con más impacto dentro del área poliésteres

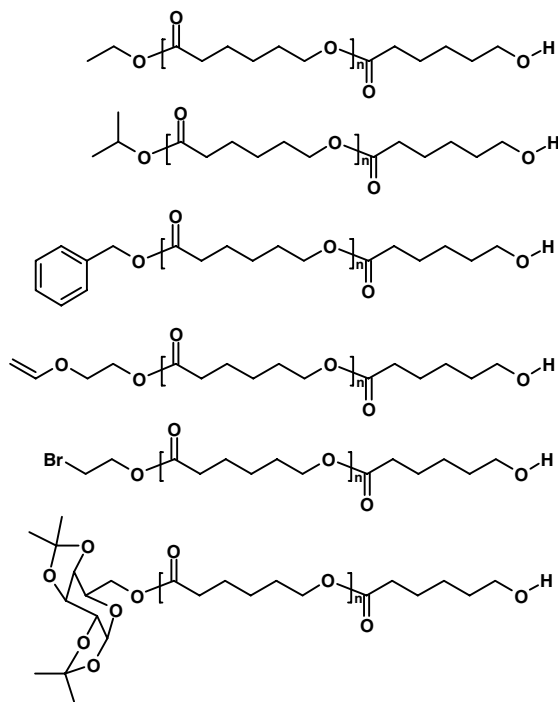


Figura 10. Diferentes grupos terminales de la PCL sintetizados con el uso de co iniciadores (alcoholes monofuncionales) en la ROP de CL.

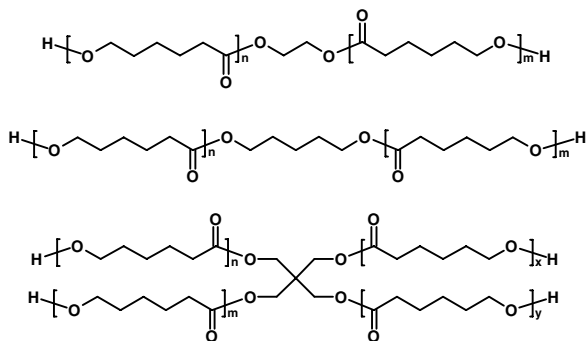


Figura 11. Grupos terminales hidroxílicos de la PCL sintetizados con el uso de dioles y polioles (coinizador) en la ROP de CL.

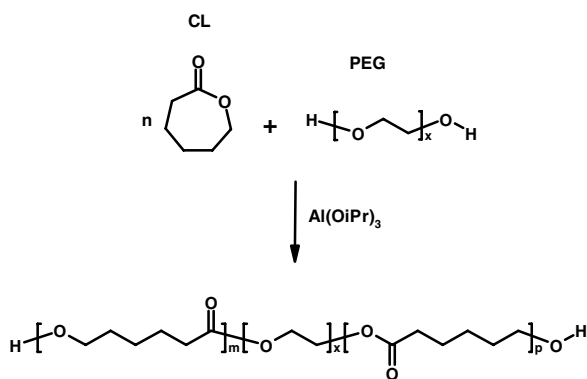


Figura 12. Síntesis del copolímero tribloque PCL-b-PEG-b-PCL.

degradables. La iniciación para la ROP de la CL con triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ es una de las rutas con mayor uso dentro del área de síntesis, esto debido a sus cortos tiempos de reacción a temperatura ambiente. El mecanismo para la ROP de la CL es vía coordinación-inserción. El uso de coinizado-

res como alcoholes primarios y secundarios llevan a la obtención de grupos terminales determinados, el grupo funcional terminal pueden ser utilizados en futuras reacciones; la utilización de macrocoinizadores es una ruta adecuada para la obtención de copolímeros bloque, lo que manifiesta la versatilidad del $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ en el método de síntesis.

VI. ¿Qué ganancia tenemos como profesores por esta nueva síntesis?

Las rutas para síntesis de polímeros que generalmente se abordan en los cursos de química orgánica o química orgánica avanzada usualmente son dos: la primera, vía mecanismo de radicales libres o de adición (por ejemplo para obtener polietileno) y la segunda, es vía mecanismo de policondensación o por pasos (por ejemplo para obtener el Nylon 6,6). Aunado a lo anterior, no se muestra en libros de texto de química orgánica (Morrison y Boyd, 1998 y Solomons, 2004) la síntesis de polímeros vía mecanismo de Polimerización por Apertura de Anillo (ROP, de sus siglas en inglés Ring-Opening Polymerization); la ROP además de aportar nuevos conocimientos de cómo obtener macromoléculas por esta ruta, presenta grandes ventajas, pues es la vía más eficiente para obtener poliésteres como la PCL, que tiene gran aplicación y potenciales usos debido a su propiedad degradable y amigable con el medio ambiente.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad de Guanajuato (UG). El agradecimiento al Dr. Ángel Marcos Fernández (Instituto de Ciencia y Tecnología de polímeros del CSIC, en Madrid, España) por la facilidad proporcionada para los recursos bibliográficos y por la buena amistad. El autor agradece al Dr. Antonio Martínez Richa (UG) por la motivación y apoyo que le generó en el área de los polímeros, así como la buena amistad generada. ■

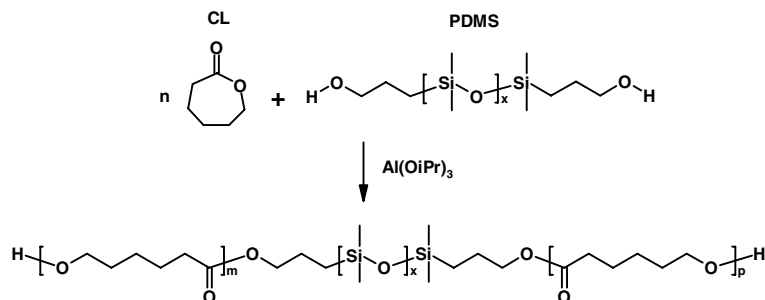


Figura 13. Síntesis del copolímero tribloque PCL-b-PDMS-b-PCL.

Referencias

- Báez, J.E., Martínez-Rosales, M. y Martínez-Richa, A., Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion, *Polymer*, **44**, 6767-6772, 2003.
- Báez, J.E., Marcos-Fernández, A. y Martínez-Richa, A., One-step route to α -hydroxyl- ω (carboxylic acid) polylactones using catalysis by decamolybdate anion, *Macromolecules*, **38**, 1599-1608, 2005.
- Báez, J.E. y Martínez-Richa, A., Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) and copol-

- yesters by catalysis with molybdenum compounds: polymers with acid-functional asymmetric telechelic architecture, *Polymer*, **46**, 12118-12129, 2005.
- Báez, J.E., Marcos-Fernández, A., Lebrón-Aguilar, R. y Martínez-Richa, A., A novel route to α,ω -telechelic poly(ϵ -caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis with decamolybdate anion, *Polymer*, aceptado para su publicación.
- Chakraborty, D. y Chen, E.Y., Neutral, three-coordinate, chelating diamide aluminum complexes: catalysts/initiators for synthesis of telechelic oligomers and high polymers, *Organometallics*, **21**, 1438-1442, 2002.
- Chen, D.R., Bei, J.Z. y Wang, S.G., Polycaprolactone microparticles and their biodegradation, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 455-459, 2000.
- Duda, A. y Penczeck, S., Kinetics of ϵ -caprolactone on polymerization on dialkylaluminum alkoxides, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **47**, 127-140, 1991.
- Duda, A., Preparation of telechelic polyester oligodiols by chain-transfer polymerization of ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, **27**, 576-582, 1994.
- Dubois, Ph., Ropson, R., Jérôme, R. y Teyssié, Ph., Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 19. Kinetics of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with functional aluminum alkoxides, *Macromolecules*, **29**, 1965-1975, 1996.
- Hamaide, T. y Lavit, E., Bulk functional oligomerization of ϵ -caprolactone in mini extruder, *Polym. Bull.*, **48**, 173-181, 2002.
- Jagur-Grodzinski, J., Biomedical application of functional polymers, *React. Funct. Polym.*, **39**, 99-138, 1999.
- Kricheldorf, H.R., Berl, M. y Scharnagl, N., Poly(lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones, *Macromolecules*, **21**, 286-293, 1988.
- Kricheldorf, H.R. y Kresier-Saunders, I., Polylactones: 30. Vitamins, hormones and drugs as co-initiators of $AlEt_3$ -initiated polymerizations of lactide, *Polymer*, **35**, 4175-4180, 1994.
- Kricheldorf, H.R., Stricker, A. y Langanke, D., Tin carboxylates as initiators of ϵ -caprolactone, *Makromol. Chem. Phys.*, **202**, 2963-2970, 2001.
- Kricheldorf, H.R., Hachmann-Thiessen, H. y Schwarz, G., Di, tri and tetrafunctional poly(ϵ -caprolactone)s by $Bi(OAc)_3$ -catalyzed ring-opening polymerizations of ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, **37**, 6340-6345, 2004.
- Kunioka, M., Wang, Y. y Onozawa, S., Polymerization of poly(ϵ -caprolactone) using yttrium triflate, *Polym. J.*, **35**, 422-429, 2003.
- Lefèvre, C., Tidjani, A., Vander Wauven, C. y David C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1334-1340, 2002.
- Lin, W., Comparison of thermal characteristics and degradation properties of ϵ -caprolactone copolymers, *J. Biomed. Mater. Res.*, **47**, 420-423, 1999.
- Mergaert, J., Ruffieux, K., Bourban, C., Storms, V., Wagemans, W., Wintermantel, E. y Swings, J., In vitro biodegradation of polyester-based plastic materials by selected bacterial cultures, *J. Polym. Environ.*, **8**, 17-27, 2000.
- Miola-Delaite, C., Hamaide, T. y Spitz, R., Anionic coordinated polymerization of ϵ -caprolactone with aluminium, zirconium and some rare earths alkoxides as initiators in the presence of alcohols, *Makromol. Chem. Phys.*, **200**, 1771-1778, 1999.
- Morrison, R.T., y Boyd, R.N., *Química Orgánica*, 5ª edición, Addison Wesley Longman, México, 1998.
- Ouhadi, T., Stevens, C. y Teyssié, Ph., Mechanism of ϵ -caprolactone polymerization by aluminum alkoxides, *Makromol. Chem.*, **1**, 191-201, 1975.
- Ouhadi, T., Hamitou, A., Jérôme, R. y Teyssié, Ph., Soluble bimetallic μ -oxoalkoxides. 8. Structure and kinetic behavior of the catalytic species in unsubstituted lactone ring-opening polymerization, *Macromolecules*, **9**, 927-931, 1976.
- Pantiru, M., Lojoiu, C., Hamaide, T. y Delolme, F., Influence of the chemical structure of transfer agents in coordinated anionic ring-opening polymerization: application to one-step functional oligomerization of ϵ -caprolactone, *Polym. Int.*, **53**, 506-514, 2004.
- Shen, Y., Shen, Z., Shen, J., Zhang, Y. y Yao, K., Characteristics and mechanism of ϵ -caprolactone polymerization with rare earth halide systems, *Macromolecules*, **29**, 3441-3446, 1996.
- Solomons, T.W.G. *Química Orgánica*, 2 Edición, Limusa-Wiley, México, 2004.
- Stevens, E.S., *Green Plastics. An introduction to the new science of biodegradable plastics*, Princeton University Press, New Jersey, U.S.A., 2002.
- Yang, J., Yu, Y., Li, Q., Li, Y., Cao, A., Chemical synthesis of biodegradable aliphatic polyesters and polycarbonates catalyzed by novel versatile aluminum metal complexes bearing salen ligands, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 373-384, 2005.