

SÍNTESIS DE MONÓMEROS POLIFUNCIONALIZADOS, PRECURSORES DE NUEVOS MATERIALES BIO-BASADOS

De Leonardi, Emiliano¹

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) (CONICET – UNL).
Director: Dr. Guastavino, Javier Fernando.
Codirectora: Dra. Gilbert, Elangeni.

Área: Ciencias Naturales

Palabras claves: Síntesis, polímeros bio-basados, funcionalización.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros plásticos son una familia de materiales ideales para la fabricación a gran escala dado que poseen baja densidad, son moldeables, resistentes a condiciones climáticas, inertes, no corrosivos, etc. Por esto, han encontrado una amplia aplicación en diversas áreas como material de empaque, ropa, adhesivos, salud y hogar, entre otros. Sin embargo, su proceso de degradación podría llevar cientos de años, pudiendo contener y/o liberar sustancias peligrosas tanto para la salud humana como para el ambiente, por lo que su disposición final es un problema mundial (Wright y Kelly, 2017). El reciclaje mecánico es el método principal para tratar estos residuos, pero enfrenta limitaciones debido a la variabilidad de los plásticos y al deterioro de las propiedades mecánicas de estos.

La generación de nuevos polímeros basados en materiales renovables que permitan mantener o mejorar las propiedades de los polímeros derivados del petróleo constituye un gran desafío químico y es de gran interés en la industria y ciencia de los materiales (Van Schoubroeck y col., 2018). En este sentido, las propiedades de los polímeros están íntimamente relacionadas a la estructura del monómero que lo constituye, por lo que las moléculas aromáticas y alicíclicas son los componentes predilectos de los polímeros termoformados ya que le confieren buenas propiedades termo-mecánicas y resistencia química (Decostanzi y col., 2019).

En la actualidad, es de gran importancia la generación de nuevos monómeros accesibles, fácilmente modificables y basados en materias primas renovables, (Gandini y col. 2016). Por esto, se propuso estudiar la síntesis de monómeros aromáticos derivados del catecol, provenientes de la lignina, y alicíclicos derivados del glicerol, subproducto de la generación de biodiésel, y la glucosa el carbohidrato más abundante.¹ Para potencial escalabilidad, se aplicaron métodos simples y eco-amigables ejemplificados con la síntesis mediada por iodo, de un compuesto alicíclico a partir de glucosa (Breugst y Von Der Heiden, 2018).

Título del proyecto: Despolimerización química de plásticos como materia prima para el desarrollo y/o funcionalización de materiales bio-basados.

Instrumento: Innovar Santa Fe - ASACTEI PEICID-2021-149.

Convocatoria: 2021

Organismo financiador: ASACTEI - Director: Vaillard, Santiago

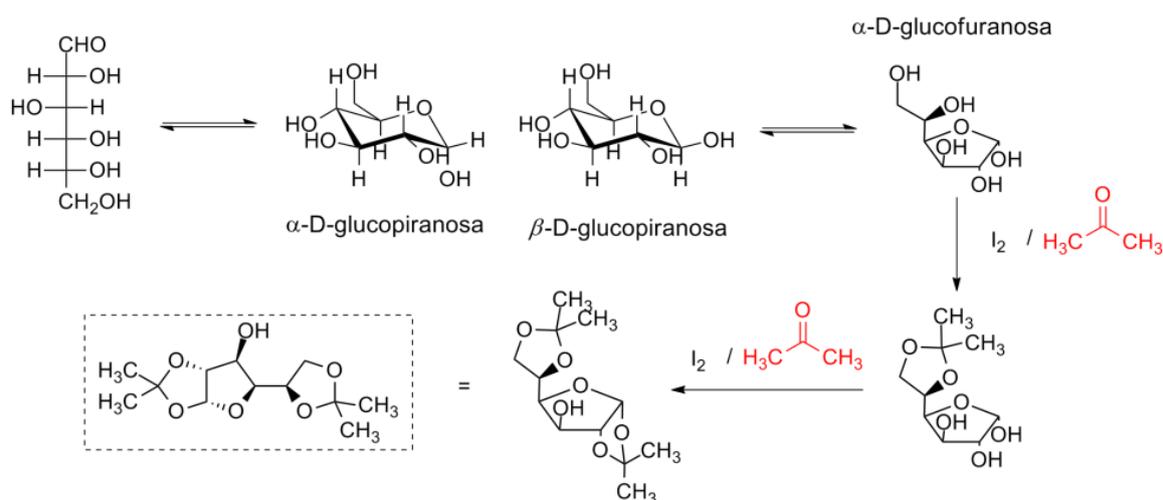
¹ Por razones de espacio el estudio realizado se ejemplifica con la síntesis de un compuesto alicíclico a partir de glucosa.

OBJETIVOS

- Diseñar y sintetizar monómeros aromáticos y alicíclicos con número variable de funcionalidades, con buenas propiedades y altas prestaciones.
- Emplear precursores económicos, accesibles, no tóxicos, sustentable y escalables.
- Desarrollar reacciones eco-amigables y escalables.
- Emplear catalizadores no metálicos, no tóxicos y accesibles.

METODOLOGÍA

Para la síntesis mediada por yodo de un compuesto alicíclico a partir de glucosa (Esquema 1) se empleó un balón de 100 ml equipado con un agitador magnético y un refrigerante, donde se pesó 1 g de glucosa, 300 mg de yodo como catalizador, y se adicionaron 50 ml de acetona. Se llevó la mezcla a reflujo a 60°C hasta que la mayoría del sólido se hubiera disuelto, aproximadamente 3 h. Luego, se trasvasó la mezcla a una ampolla de decantación, se adicionó solución acuosa de NaOH para neutralizar el yodo sin reaccionar, y se extrajo 3 veces con diclorometano, 20 ml cada vez. Combinadas las fases orgánicas, se agregó una cantidad no medida de Na₂SO₄ para secar el agua que haya podido pasar en la extracción, se concentró en rotavapor y finalmente se secó a presión reducida.



Esquema 1: Esquema de síntesis de isopropiliden glucosa.

El resultado fue un sólido parte amorfo parte cristalino tipo agujas, color anaranjado. Se consideró que el color era resultado de impurezas, por lo que se lo lavó varias veces con pentano frío. Los primeros lavados fueron acompañados de sonicado, favoreciendo que el solvente penetre en el sólido. Luego se recrystalizó en pentano, para esto, se lo calentó en la menor cantidad de solvente posible hasta disolución y se dejó enfriar lentamente, de esta forma las moléculas formarían una red cristalina que dejaría fuera las impurezas. El sólido resultante se filtró y se lavó con pentano frío en mínimas cantidades. Se obtuvo un sólido tipo algodón con agujas blancas (Figura 1). Finalmente, el exceso de solvente y posible humedad fueron eliminados a presión reducida.



Figura 1: Fotografía de los cristales del compuesto alicíclico obtenido.

Para verificar su estructura, al sólido obtenido se le realizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) en cloroformo deuterado (CDCl_3). En el espectro se observaron señales características del grupo isopropilideno ($1.40 - 1.17$ ppm (m, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) y del grupo metino (C9) ($6.07 - 5.79$ ppm (m, 1H, CH)) propias del compuesto alicíclico (Figura 2) verificando que la reacción funcionó. Cabe mencionar que la baja resolución del espectro se debe a la poca solubilidad del compuesto en el solvente deuterado. Además, se observa la presencia de pentano de lavado, por lo que la muestra debe ser sometida a más tiempo de secado.

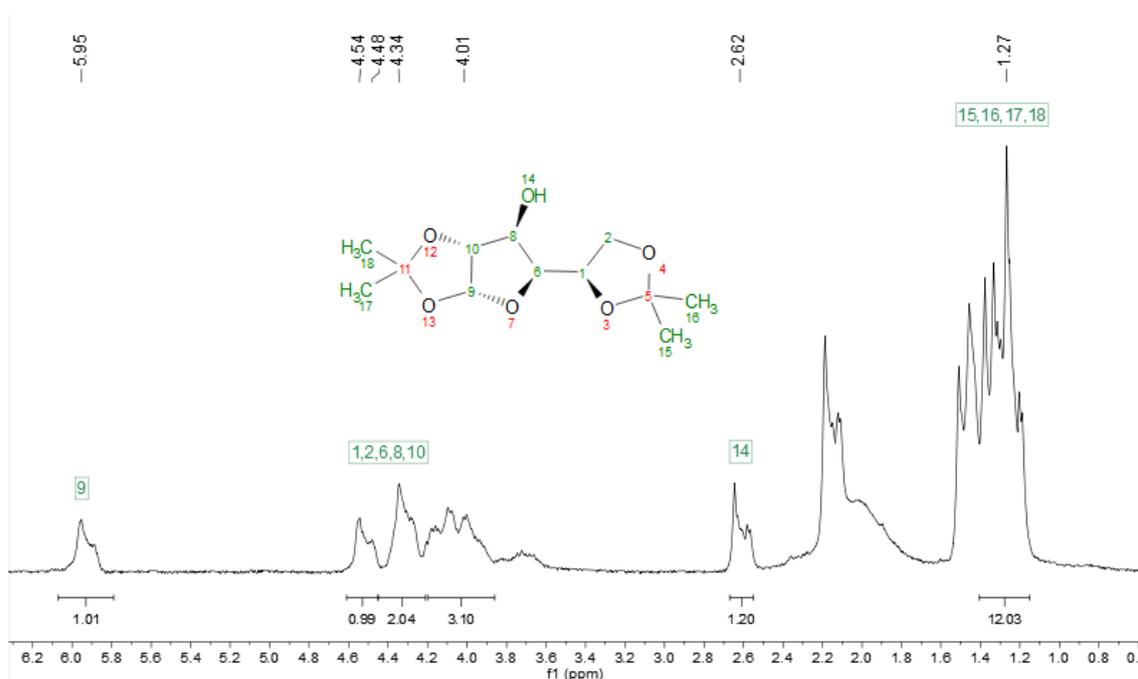


Figura 2: Espectro ^1H -RMN de isopropilideno glucosa (300 MHz, CDCl_3 , (ppm) $6.07 - 5.79$ (m, 1H, CH), $4.61 - 4.45$ (m, 1H, CH), $4.45 - 4.21$ (m, 2H, CH_2), $4.20 - 3.86$ (m, 3H, CH), $2.67 - 2.55$ (m, 1H, OH), $1.40 - 1.15$ (m, 12H, CH_3).

Por otro lado, al cabo de poco tiempo en pentano de lavado precipitó un sólido el cual se estimó sería más producto dado que la glucosa e intermediarios de reacción son insolubles en pentano. El sólido fue lavado con pentano, secado a presión reducida y caracterizado por ^1H -RMN. El espectro de RMN confirmó la estructura del monómero alicíclico.

CONCLUSIONES

Se diseñó y sintetizó una serie de monómeros aromáticos y alicíclicos, ejemplificados con la glucosa, con número variable de funcionalidades. Se utilizaron materias primas económicas, sustentables y escalables, y emplearon reacciones simples y eco-amigables. Además, se aprovecharon catalizadores no metálicos y accesibles, por lo que, los compuestos desarrollados y metodologías empleadas tienen un gran potencial para la generación de nuevos materiales bio-basados.

Dada la simplicidad de la metodología desarrollada se estima que la misma puede ser utilizada para la síntesis de futuros monómeros derivados de otros carbohidratos.

BIBLIOGRAFÍA

Breugst, M., von der Heiden, D. 2018. Mechanisms in Iodine Catalysis. Chemistry – A European Journal, 24, 9187 – 9199. <https://doi.org/10.1002/chem.201706136>

Decostanzi, M., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S. 2019. Biobased phenol and furan derivative coupling for the synthesis of functional monomers. Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC, 21, 724–747. <https://doi.org/10.1039/c8gc03541e>

Gandini, A.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Trovatti, E. 2016. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. Chemical Review, 116, 1637–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00264>

Van Schoubroeck, S., Van Dael, M., Van Passel, S., Malina, R. 2018. A review of sustainability indicators for biobased chemicals. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 94, 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.007>

Wright, S. L., Kelly, F. J. 2017. Plastic and human health: A micro issue? Environmental Science & Technology, 51, 6634–6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>

Zhang, H., Liu, H.-B., Yue, J.-M. 2014. Organic carbonates from natural sources. Chemical Reviews, 114, 883–898. <https://doi.org/10.1021/cr300430e>

