

Laura Minguell Amenós

**SÍNTESI I POLIMERITZACIÓ DE MONÒMERS DERIVATS DE L'ÀCID 10-
UNDECENOIC**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pe`Dr. Joan Carles Ronda i dYf`U8 fU`r Virginia Cadiz

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

1. Abstract.....	2
2. Objectius	3
3. Introducció.....	4
3.1. Àmbit de treball.....	4
3.2. El desenvolupament i la química verda.....	4
3.3. Olis vegetals.....	6
3.4. Monòmers a partir de l'àcid 10-undecenoic.....	9
3.5. Estratègies per la síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic i l'àcid 10,11- dihidroxiundecanoic.....	12
3.6. Polièsters.....	18
4. Part experimental.....	22
4.1. Reactius i disolvents.....	22
4.2. Tècniques de caracterització.....	23
4.3. Síntesi de monòmers.....	23
4.4. Síntesi de polièsters.....	25
5. Discussió de resultats.....	26
5.1. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.....	26
5.2. Síntesi de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic.....	28
5.3. Polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.....	32
5.4. Polimerització de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic.....	34
6. Gestió de residus.....	37
7. Conclusions.....	38
8. Referències.....	39
9. Annexos	41

1. Abstract

The society is increasingly conscious with environmental problems such as increasing emissions of greenhouse gases, global warming and depleting of the earth's limited petroleum reserves. For this reason, the chemical industry is trying to develop greener products and to find alternative growth strategies based on sustainable models.

Fatty acids derived from plant oils are important renewable raw materials for polymer chemistry. In our case, the 10-undecenoic acid obtained from castor oil pyrolysis is the starting material for monomer synthesis.

In this context, we have carried out the transformation of 10-undecenoic acid into two monomers and polymerized these monomers to obtain polyesters. Finally, this polyester has been characterized by IR and ¹H-NMR spectroscopies and size exclusion chromatography (SEC).

2. Objectius

Aquest treball es centra en un context de química sostenible i el seu principal objectiu és sintetitzar dos monòmers a partir d'un derivat d'un oli vegetal, per la seva posterior polimerització i obtenció de polièsters d'origen renovable. En concret, el derivat d'àcid gras utilitzat és l'àcid 10-undecenoic, compost comercial i econòmicament assequible. Els monòmers objectius són els que es poden observar en la figura 2.1, l'àcid 10,11-epoxiundecanoic (A) i l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic (B). La polimerització i caracterització del monòmer A, seguint un procés ja descrit al laboratori, servirà com a model per poder caracteritzar inequívocament el polièster obtingut a partir del monòmer B.

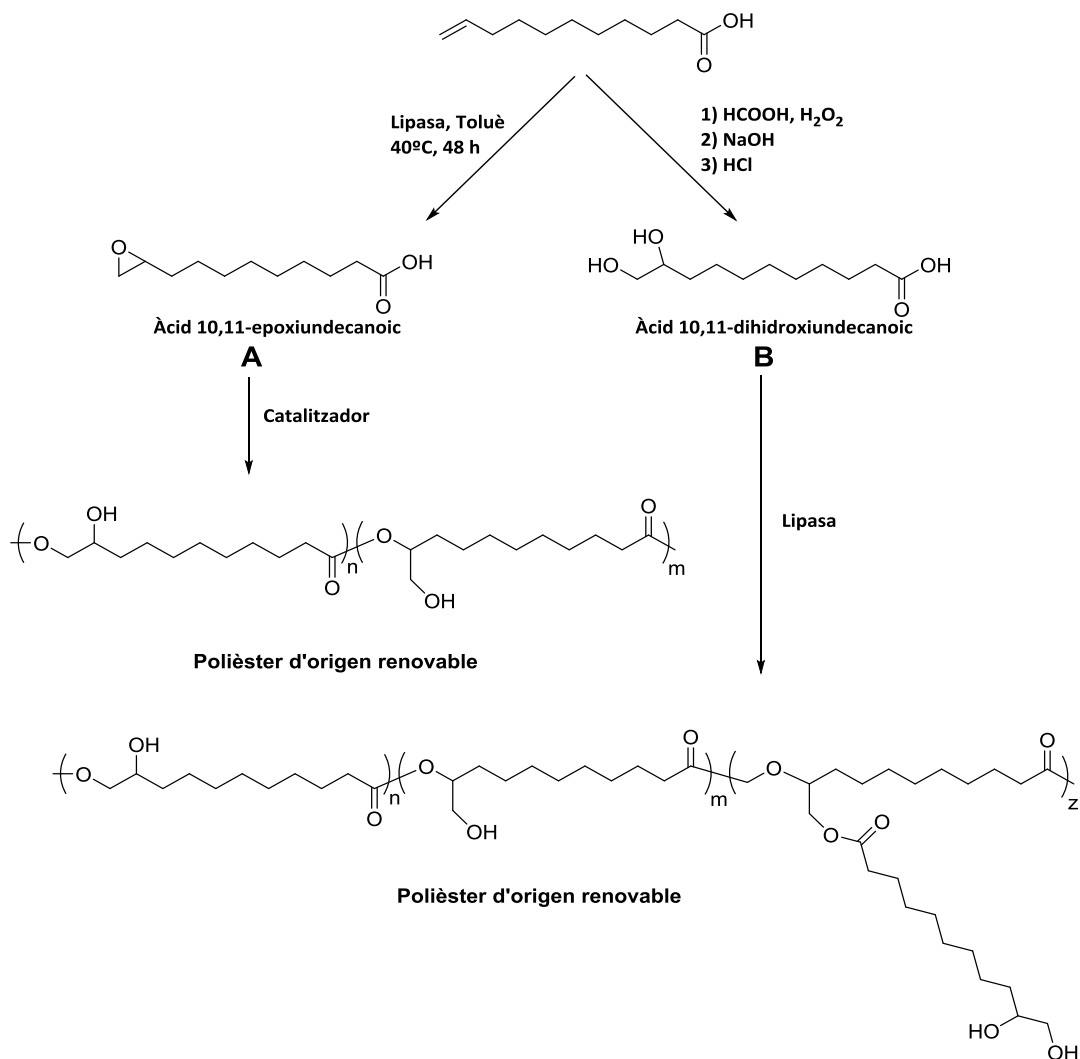


Figura 2.1. Esquema de l'objectiu del treball

3. Introducció

3.1. Àmbit de treball

Aquest treball ha estat realitzat al Departament de Química Anàtica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili, concretament, dins del grup Polímers. L'activitat d'aquest grup està enfocada en la síntesi i caracterització de polímers amb propietats específiques per aplicacions definides.

Dins del grup de Polímers he estat en el grup Suspol on es treballa en la síntesi de nous materials polimèrics a partir dels derivats d'olis vegetals i altres fonts renovables. Els seus objectius són la preparació de polímers renovables aplicant metodologies sintètiques eficients, fent un especial èmfasi en els aspectes de sostenibilitat.

3.2. El desenvolupament sostenible i la química verda

Actualment la indústria química tendeix a utilitzar processos cada vegada més sostenibles. La investigació científica per la substitució de processos poc sostenibles ha crescut exponencialment, sobretot en aquestes últimes dècades on el desenvolupament sostenible ha esdevingut com una de les idees claus. La societat actual també s'està conscienciant sobre la destrucció contínua dels recursos naturals, la reutilització dels materials, el reciclatge i la reducció del consum d'aquests a causa de la crisi energètica, el canvi climàtic i l'exhauriment de les fonts fòssils.

S'entén com a desenvolupament sostenible, *aquell que és capaç de satisfer les necessitats sense comprometre els recursos naturals malmetent així les pròximes generacions.*¹

El desenvolupament sostenible està directament relacionat amb la societat, el medi ambient i l'economia. Els seus objectius només poden assolir-se si aquests tres components són considerats de forma simultània. (Figura 3.1)

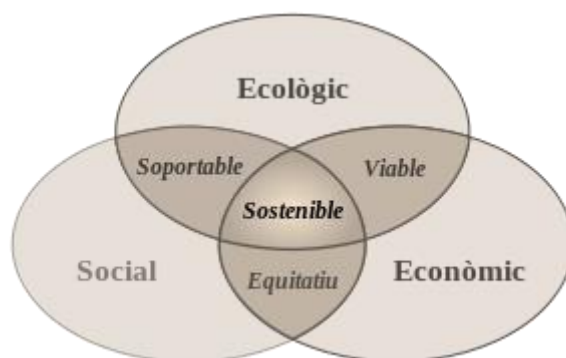


Figura 3.1. La confluència dels 3 àmbits constituents d'un desenvolupament sostenible.

Aquesta responsabilitat recau en gran part sobre la comunitat científica, ja que un dels punts principals per aconseguir aquesta sostenibilitat consisteix en el desenvolupament de materials que siguin adequats des d'un punt de vista mediambiental i que mantinguin un equilibri ecològic/social/econòmic tant favorable com sigui possible.

A l'inici dels anys noranta, un grup reduït de químics van arribar a la conclusió que els problemes identificats es podrien resoldre aplicant una sèrie de principis enunciats amb criteris de sostenibilitat: els dotze principis de la química verda.²

Així naixia el concepte de química verda, que contempla el disseny, la manufactura i l'ús de substàncies químiques i processos que redueixen l'ús o la generació de residus i productes nocius per al medi ambient o la salut humana.

Dels principis de la química verda, els 5 que s'enumeren a continuació són els que s'han contemplat de forma més directa en la realització d'aquest treball:

1. Les matèries primeres emprades i els recursos naturals consumits han de ser preferentment renovables, sempre que això sigui econòmicament i tècnicament viable.
2. S'ha d'evitar o minimitzar l'ús de substàncies auxiliars i, si són necessàries, han de ser innòcues.
3. La síntesi de productes químics s'ha d'utilitzar i generar substàncies que tinguin nul·la o poca toxicitat per a la salut humana i per al medi ambient.

4. S'han de minimitzar els requeriments energètics, que s'han d'avaluar pel seu impacte econòmic i ambiental. Els mètodes de síntesi s'han de portar a terme a pressió i temperatura ambientals.
5. Els processos basats en reaccions directes són preferibles a els processos en que cal dur a terme reaccions intermèdies.

En els últims anys hi ha hagut un gran increment en la utilització de productes d'origen renovable per fer front als problemes mediambientals, l'eliminació de residus i l'esgotament de fonts fòssils. Així, en aquest treball el punt més rellevant és la utilització dels reactius de partida d'origen renovable com l'àcid 10-undecenoic que prové d'un oli vegetal i l'àcid fòrmic que és un subproducte del tractament de la lignocel·lulosa. A més a més s'utilitza aigua oxigenada com a reactiu no contaminant ni tòxic, fàcilment degradable i que no produeix residus. Les temperatures de reacció utilitzades són relativament baixes i les reaccions es duen a terme a pressió atmosfèrica.

3.3. Olis vegetals

Recentment s'ha incrementat la demanda per l'aplicació de productes naturals per solucionar problemes ambientals com l'eliminació de residus i l'esgotament de les fonts fòssils. Els productes d'origen renovable proporcionen una plataforma interessant per arribar a poder substituir els polímers provinents del petroli i així poder solucionar el seu exhauriment.

Els olis vegetals són considerats una de les fonts biològiques disponibles més barates i més abundants del món. El seu ús com a plataforma química per la síntesi de polímers presenta nombrosos avantatges com la biodegradibilitat i una baixa toxicitat cap a l'ésser humà. (Figura 3.2)

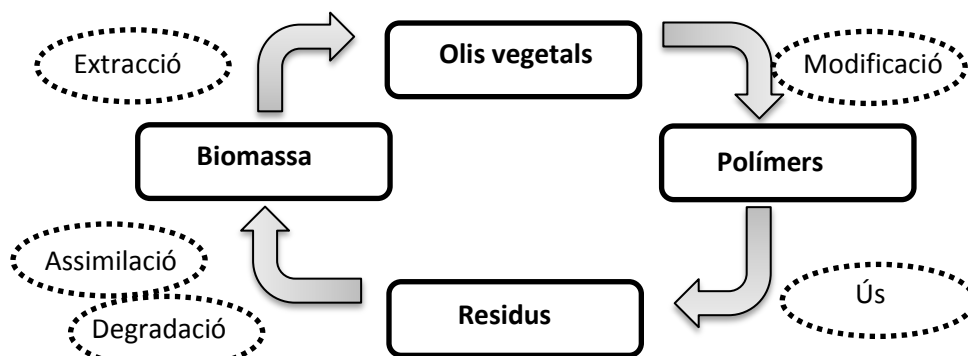


Figura 3.2. Esquema de la vida d'un oli vegetal.

En aquest context s'estan realitzant grans avenços i actualment existeix un gran ventall de processos químics per a la preparació de polímers basats en olis vegetals.^{3,4} La producció anual de productes a partir d'olis vegetals era de 84,6 milions de tonelles (Mt) al 1999/2000 i va incrementar fins a 137,3 Mt al 2009/2010 augmentant un 62 %. La producció d'àcid grassos és el procés oleoquímic amb més volum i constitueix el 52% del total.⁵

3.3.1. Composició i estructura

Els olis i les grasses vegetals formen part d'una gran família de compostos químics denominats lípids. Els olis vegetals estan formats, principalment per triglicèrids, molècules compostes per tres àcids grassos units a un glicerol. Els àcids grassos constitueixen el 94-96% del pes total d'una molècula de triglicèrid en un oli vegetal i el número de carbonis en la cadena pot oscil·lar entre 12 i 22, podent existir de 0 a 3 dobles enllaços per àcid gras.

De l'àmplia gama d'olis vegetals, els més utilitzats en la síntesi de polímers a través de la seva modificació química són el de colza, gira-sol, llinça, ricí i soja.⁶

El perfil d'àcids grassos de cada oli varia en funció de la varietat de la llavor i les condicions de creixement, tot i això és manté relativament constant dins de la mateixa llavor i cada oli vegetal posseeix un perfil lipídic característic i diferent de la resta, que li confereix una propietats fisico-químiques específiques. A la figura 3.3 es mostra

l'estructura d'un triglicèrid i una mostra de les cadenes que hi poden haver en ell, definint així el seu perfil.

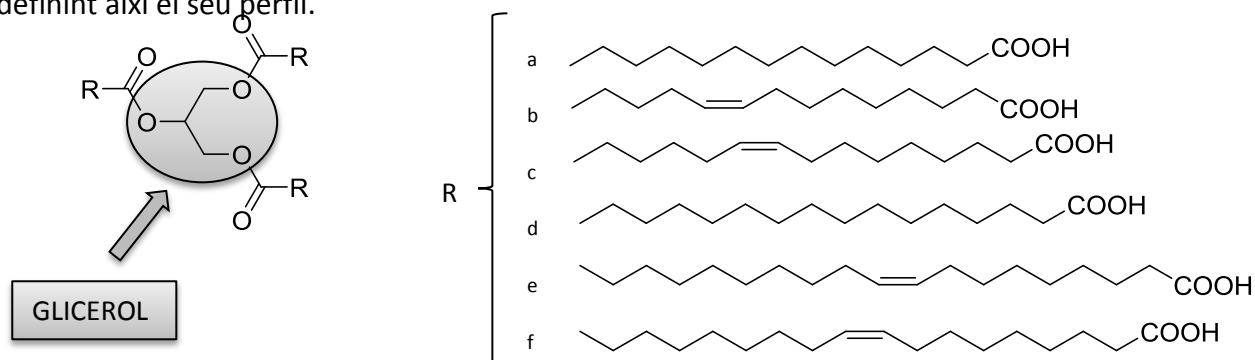


Figura 3.3. Exemple d'àcids grassos d'un triglicèrid. a: àcid mirístic, b: àcid miristoleic, c: àcid palmitoleic, d: àcid palmític, e: àcid ricinoleic, f: àcid oleic.

3.3.2. Oli de ricí

La planta de ricí (*Ricinus Communis*), és un arbust natiu de zones tropicals d'Àsia i Àfrica, no obstant, la Índia és el país que més en produeix, fins a un 70% del volum total de producció mundial. És un oli no comestible ja que les llavors són tòxiques, directament de la planta es pot arribar a extreure un 50 % d'oli que a la vegada conté fins al 90% dels triglicèrids de l'àcid ricinoleic (taula 3.1)

Taula 3.1. Composició en pes d'àcids grassos en triglicèrids de l'oli de ricí

Àcid gras	Percentatge en composició %
Linoleic	0.5-0.7
Estèaric	0.7-1.0
Palmític	0.8-1.1
Oleic	2.2-3.3
Linoleic	4.1-4.7
Ricinoleic	87.7-90.4

El procés de refinat es pot dur a terme per dos mètodes, un físic i un químic. El físic es basa en la destil·lació sota pressió reduïda, contribuint així a la conservació del medi ambient mentre que el químic es basa en un tractament alcalí en condicions

enèrgiques. Existeixen varis tractaments per a l'obtenció de diferents derivats, tal com la deshidratació, la hidrogenació, la piròlisi o la sulfonació. Per obtenir l'àcid 10-undecenoic es realitza la piròlisi a 600°C (Figura 3.4) sota pressió reduïda i també s'obté heptanal.⁷ El mecanisme d'aquesta reacció es basa en un reordenament del tipus McLafferty.

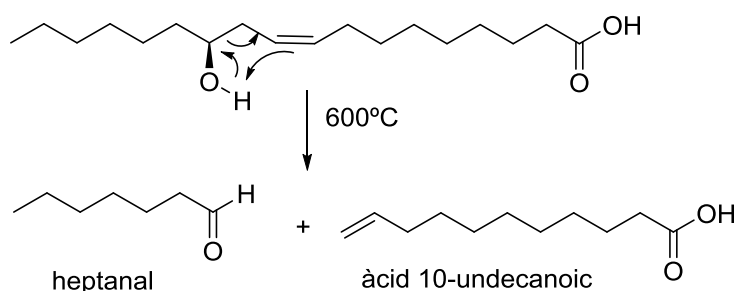


Figura 3.4. Reordenament de tipus McLafferty en la piròlisi de l'àcid ricinoleic.

3.4. Monòmers a partir de l'àcid 10-undecenoic

L'àcid 10-undecenoic esdevé atractiu per la reactivitat dels dos grups funcionals que es troben en els extrems de la molècula, un doble enllaç i un àcid carboxílic. El doble enllaç és fàcilment transformable en altres grups funcionals com s'ilustra en la figura 3.5 donant lloc a diferents monòmers.⁸

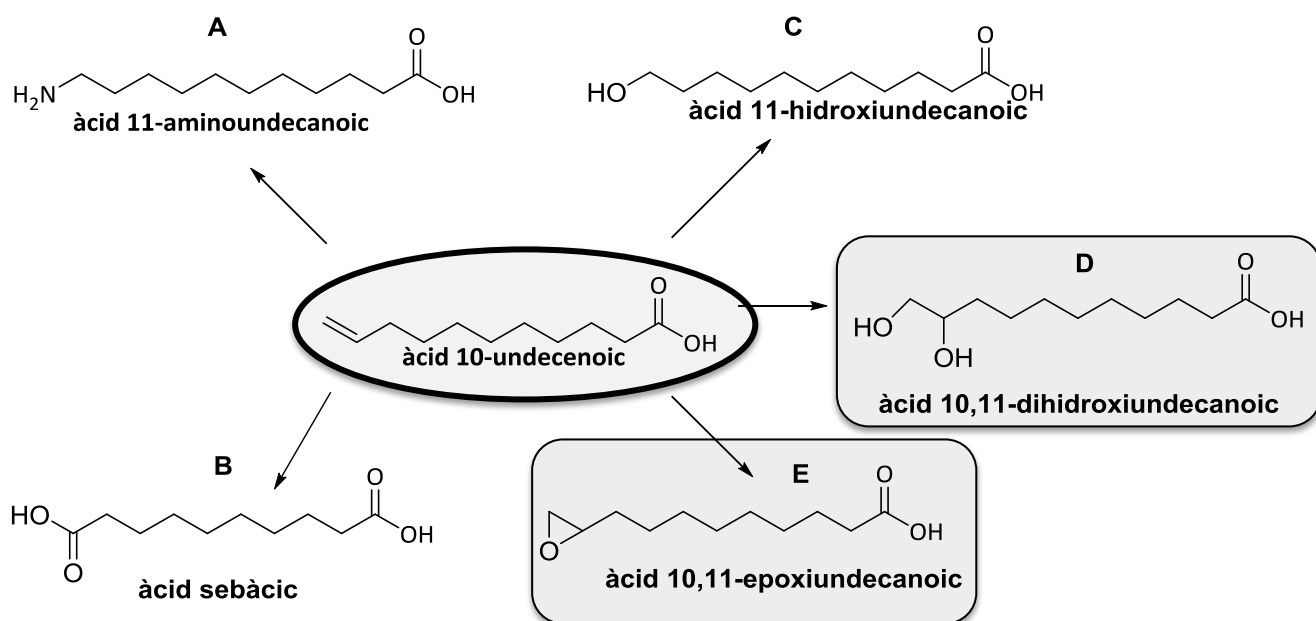


Figura 3.5. Síntesi de monòmers a partir de l'àcid 10-undecilènic.

L'àcid 11-aminoundecanoic (**A**) i l'àcid sebàcic (**B**) s'utilitzen àmpliament per l'obtenció de poliamides i polièsters respectivament. Les dues reaccions estan molt estudiades i optimitzades, i es farà una breu referència de cadascú i de la seva producció a la indústria.

L'àcid 11-hidroxiundecanoic (**C**) és d'interès en la producció de polièsters i ha estat estudiat i descrit però està en procés d'industrialització.

En aquest treball, el nostre interès es centra en l'obtenció dels altres dos monòmers, l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic (**D**) i l'àcid 10,11-epoxiundecanoic (**E**) que també permetran l'obtenció de polièsters.

3.4.1. Àcid 11-aminoundecanoic (**A**)

L'àcid 11-aminoundecanoic és el monòmer més important obtingut a partir de l'oli de ricí (Figura 3.6) ja que la polimerització d'aquest ens porta a la obtenció del Nylon 11, poliamida que es produeix per Arkema sota el nom comercial Rilsan® i que constitueix l'únic polímer de gran consum d'origen renovable.

El nylon 11 és produït a partir de la polimerització per autocondensació de l'àcid 11-aminoundecanoic a 200-220°C amb eliminació d'aigua. Les etapes posteriors de la reacció es duen a terme sota pressió reduïda per conduir a la completa polimerització.⁹

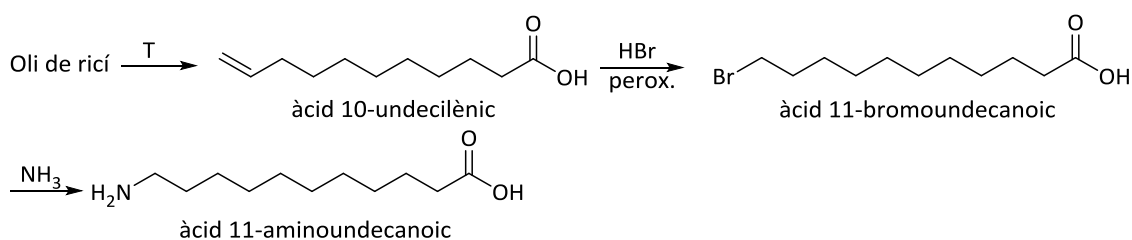


Figura 3.6. Síntesi de l'àcid 11-aminoundecanoic

3.4.2. Àcid sebàcic (B)

L'àcid sebàcic és emprat en la fabricació de plastificants, resines alquídiques, polièsters, pintures, perfums, fluids hidràulics i en la indústria tèxtil.

A nivell industrial es produeix mitjançant l'oxidació de l'àcid 10-undecenoic amb àcid nítric com es mostra en la Figura 3.7.

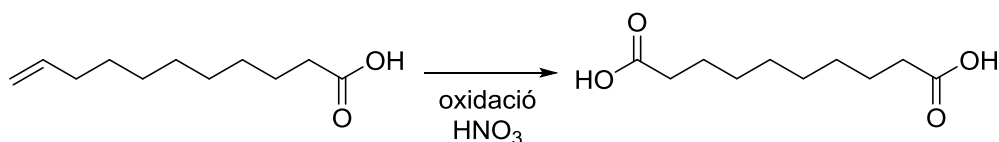


Figura 3.7. Síntesi de l'àcid sebàcic

3.4.3. Àcid 11-hidroxoundecanoic (C)

L'àcid 11-hidroxoundecanoic és d'interès ja que la seva policondensació permet l'obtenció de polièsters. Degut a que es un producte que està sortint actualment al mercat, es troba poca informació sobre la seva obtenció industrial (figura 3.8).

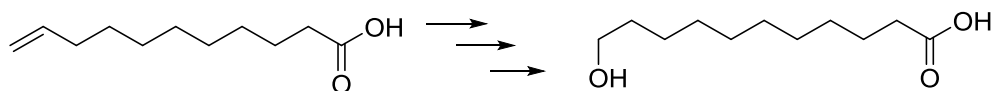


Figura 3.8. Esquema de la síntesi de l'àcid 11-hidroxoundecanoic.

Hi ha varies vies per la seva síntesi a partir de l'àcid 10-undecenoic:

- Addicionant HBr en condicions radicalàries i posteriorment substituint el brom de l'àcid 11-bromoundecanoic resultant per un grup hidroxil.
- Aprofitant el producte anterior es pot ciclar la molècula per formar una lactona que posteriorment es pot hidrolitzar.
- Per addició anti-Markovnicov d'aigua al doble enllaç mitjançant una seqüència de reaccions d'hidroboració i hidròlisi.¹⁰

3.5. Estratègies per la síntesi dels monòmers àcid 10,11-dihidroxiundecanoic (D) i àcid 10,11-epoxiundecanoic (E)

Els monòmers àcid 10,11-dihidroxiundecanoic (D) i l'àcid 10,11-epoxiundecanoic (E) contenen grups 1,2 diol i epòxid respectivament en la seva estructura. Es coneixen moltes vies convencionals per la síntesi de 1,2 diols i epòxids a partir de dobles enllaços.

Però, la majoria de mètodes descrits presenten alguns problemes com són: la formació de residus tòxics, l'obtenció de productes secundaris no desitjables i la utilització de dissolvents nocius. Per tant, és important utilitzar metodologies més sostenibles, fet que com ja s'ha comentat, és un aspecte important de la química que s'ha de considerar.

3.5.1. Síntesis d'epòxids

3.5.1.1. Via peràcid

Els alquens s'oxiden per donar epòxids pel tractament amb un peroxiàcid (RCO_3H). Aquests transfereixen un àtom d'oxigen a l'alquè amb estereoquímica "sin" (ambdós enllaços C-O és formen en la mateixa cara del doble enllaç a través d'un mecanisme d'una etapa sense intermediaris; es transfereix l'àtom d'oxigen més allunyat del grup carbonil. L'estat de transició d'aquesta reacció es coneix amb el nom de papallona per la seva forma de dues ales plegades (figura 3.9, B).

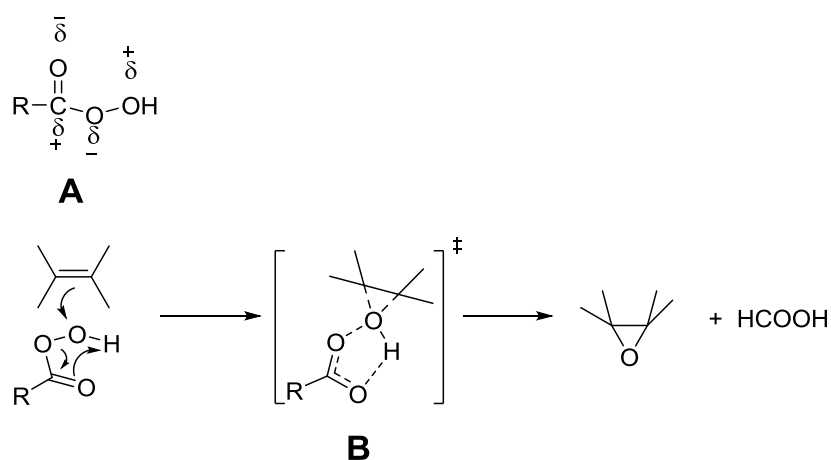


Figura 3.9. Mecanisme de la síntesi d'un epòxid amb un peràcid.

Els peràcids (figura 3.9, A) tenen caràcter electrofílic, ja que l'àtom d'oxigen del grup OH té deficiència electrònica degut a la formació de ponts d'hidrogen intramoleculars en solució. Aquest fet provoca que l'oxigen es comporti com un electròfil (figura 3.9, A), acceptant un parell d'electrons de l'enllaç Π de l'alquè amb lo qual provoca que es trenqui l'enllaç feble O-O. Els electrons de l'enllaç O-O es deslocalitzen i els electrons que es mantenen quan es trenca l'enllaç O-H s'addicionen a l'altre carboni sp_2 de l'alquè, on és transfereix l'oxigen a l'alquè amb una estereoquímica "sin" per mitjà d'un mecanisme concertat, en el qual l'estat de transició està comprès per el cicle de 5 baules, que com s'ha comentat, es coneix pel nom de papallona.

Els reactius comercials més habituals en aquesta reacció són l'àcid perbenzoic i l'àcid meta-cloroperbenzoic (MCPBA) i els dissolvents més usats són el diclorometà i el cloroform. Degut a que els peràcids són compostos molt inestables i difícils d'emmagatzemar, existeix la via sintètica alternativa més interessant, que és l'epoxidació generant "in situ" el peràcid, mitjançant l'àcid corresponent amb un agent oxidant com el peròxid d'hidrogen ó l'oxigen.¹¹

3.5.1.2. Via halohidrina

Es preparen les halohidrines per adició electròfila de HO-X als dobles enllaços dels alquens i després al ser tractades amb base (NaOH), s'elimina el HX i s'obté l'epòxid. Aquesta formació d'epòxids resultant de tractar una halohidrina amb una base es una síntesi d'èters de Williamson intramolecular. El ió alcòxid nucleòfil i l'halogenur d'alquil electròfil estan en la mateixa molècula.¹¹ Aquesta síntesis constitueix una via indirecta d'epoxidació d'alquens (Figura 3.10).

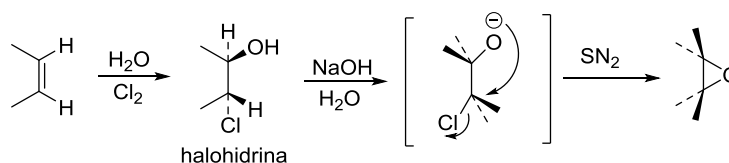


Figura 3.10. Síntesi d'un epòxid via halohidrina

3.5.1.3. Amb peròxid d'hidrogen

a) Catalitzada per metalls

Aquest mètode és molt útil, però la dificultat d'eliminar totalment el catalitzador un cop acabada la reacció impossibilita l'aplicació d'aquesta via sintètica per compostos d'interès en algunes aplicacions, per exemple en biomedicina. S'ha estudiat la catàlisi homogènia amb metalls com el tungstè, manganès, ferro i reni. També s'ha estudiat amb catàlisi heterogènia amb mesclades d'òxids metàl·lics i zeolites.¹²

b) Catalitzada per enzims

La lipasa Candida antàrtica B (CALB) comercialment anomenada Novozyme 435, va ser descrita sobre els anys 90, i va ser Fredrik Björkling qui va descobrir la seva eficiència en la catàlisi per modificar àcids grassos i olis per acidòlisi dels triglicèrids i per la síntesis d'esters¹³.

CALB és una hidrolasa que, a més a més de la seva funció nativa que és catalitzar la hidròlisi dels enllaços ester dels àcids grassos, catalitza diferents tipus de reaccions, una d'elles l'epoxidació directa d'un doble enllaç quan està en presència d'agents oxidants, com el peròxid d'hidrogen, que catalitza la transformació d'àcids carboxílics en els seus corresponents peràcids (figura 3.11).

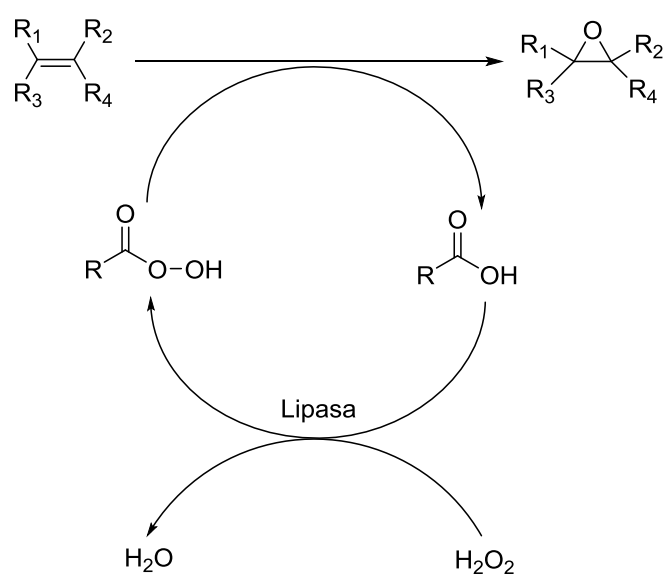


Figura 3.11. Cicle catalític de la lipasa Novozyme 435.

Aquest tipus de lipases provenen de la família "Càndida antarctica" i es comercialitzen suportades sobre una superfície poli-acrílica. La utilització d'aquest enzim fa que el mètode segueixi alguns dels principis de la química verda, ja que possibiliten tornar a produir el peràcid a partir de l'àcid un cop acabada la reacció d'epoxidació, solucionant el problema de la formació de residus.

L'activitat d'aquest tipus de lipases es reté durant els dos primers cicles, la conversió a partir del tercer cicle decreix entre un 81-85%. Un cop reciclat l'enzim sis vegades perd considerablement part de la seva activitat.¹⁴

Actualment s'està investigant els mecanismes d'aquests tipus d'enzims a partir d'estudis computacionals complexos, com són les reaccions d'oxidació Baeyer-Villiger,¹⁵ addició d'aldols¹⁶, addició conjugada¹⁷ i la epoxidació directa, però aquesta última només s'ha estudiat el mecanisme en el cas de l'epoxidació d'un doble enllaç contigu a un grup aldehid, per tant no podem aplicar el mateix mecanisme a un ω -hidroxiàcid, com és en el nostre cas.¹⁸

Es coneix que l'oxidació de l'àcid carboxílic per formar el seu respectiu peràcid que posteriorment transferirà l'oxigen al doble enllaç per formar el grup epòxid, pot transcórrer de forma intermolecular o intramolecular quan es tracta d'un àcid ω -insaturat amb cadena llarga. Si la reacció és duu a terme en medi diluït s'ha conclòs que la reacció succeeix de forma intermolecular.

Aquest fet explica que el temps de reacció sigui llarg. A mida que es va consumint l'àcid insaturat, com es mostra en la figura 3.12, els primers passos de la reacció succeeixen per via 1) i 2) (són reaccions ràpides) mentre els darrers, 3) i 4) (són reaccions lentes).¹⁹

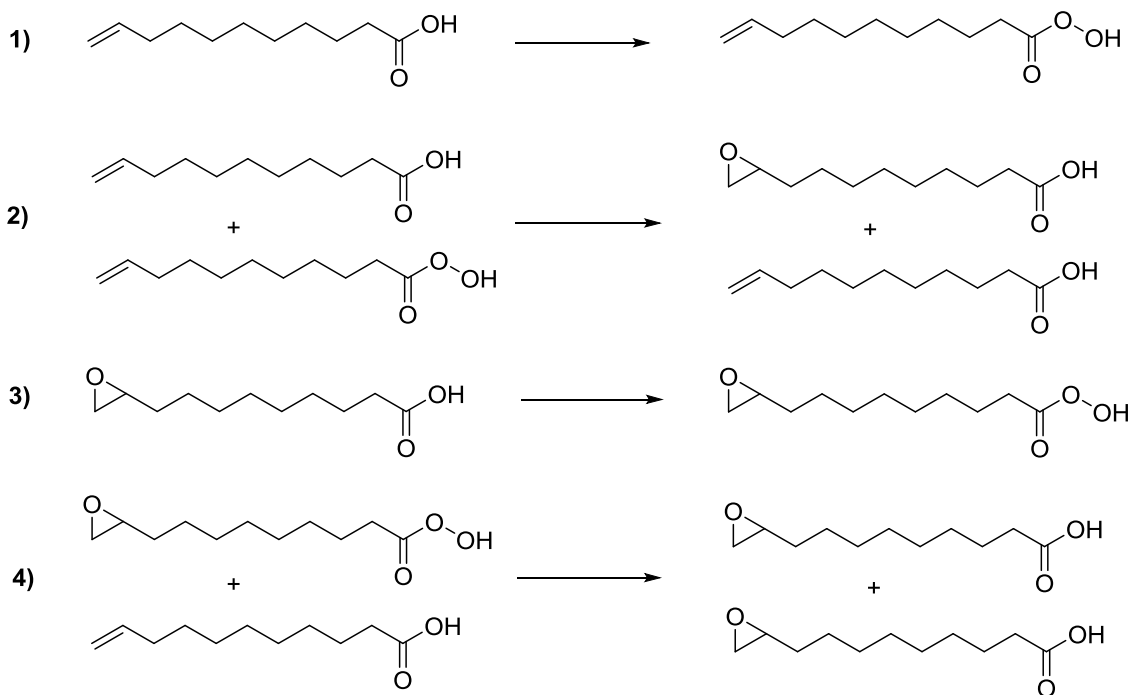


Figura 3.12. Reaccions consecutives que poden succeir fins a completar-se l'epoxidació.

3.5.2. Síntesi de 1,2 diols

3.5.2.1. Hidròlisi del grup epòxid

Els epòxids experimenten amb l'aigua una apertura de l'anell que pot estar catalitzada per àcid o per base amb la ruptura de l'anell per donar el 1,2 diol corresponent.

Aquesta reacció es dur a terme fent les dues etapes, formació de l'epòxid a partir del doble enllaç i hidròlisi de l'epòxid a diol, en un mateix recipient de reacció el que suposa una via indirecta de dihidroxilació de dobles enllaços.

L'obertura de l'anell en medi àcid (figura 3.13) succeeix per un mecanisme parcialment SN_1 i SN_2 . El primer pas de la reacció és la protonació de l'epòxid per seu caràcter bàsic, que és tant reactiu que un dels enllaços C-O comença a trencar-se abans de que es produeixi el segon pas, generant una càrrega parcialment positiva en el carboni més substituït en el cas d'ésser un epòxid asimètric, com és propi dels carbocations. Així doncs, l'atac es produeix majoritàriament en el carboni més substituït, i el producte resultant, un 1,2 diol amb estereoquímica "trans", es coneix sota el nom de producte d'obertura anormal.¹¹

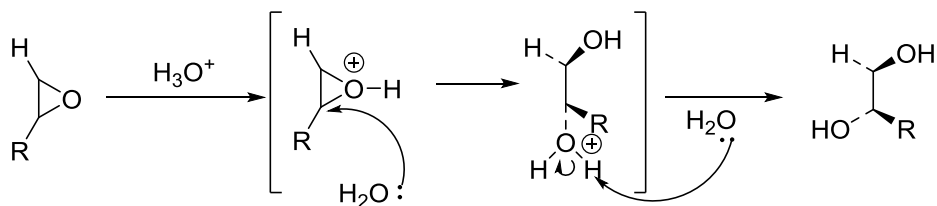


Figura 3.13. Hidròlisi d'un epòxid en medi àcid.

La reacció no es pot descriure per un mecanisme SN_1 ni SN_2 , ja que, no una reacció SN_1 pura perquè no es forma per complet carbocatió intermedi, tampoc és una reacció SN_2 pura perquè el grup sortint comença a allunyar-se abans de que el compost sigui atacat pel nucleòfil.

Pel que fa a la reacció en medi bàsic (figura 3.14) , aquesta sí que segueix un mecanisme SN_2 pur. En aquest tipus de reaccions l'enllaç C-O no es trenca fins que no és atacat pel nucleòfil. L'atac del nucleòfil és produueix sobre el carboni menys substituït ja que és el més accessible, formant l'ió alcòxid que posteriorment, capta un protó del dissolvent o d'un àcid que s'agregui al finalitzar la reacció, en aquest cas el producte d'obertura és conegut sota el nom de producte d'obertura normal.

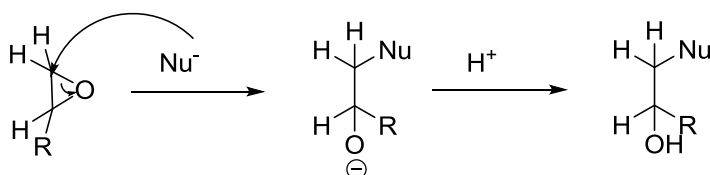


Figura 3.14. Hidròlisi d'un epòxid en medi bàsic o neutre. Obertura normal.

3.5.2.2. Oxidació amb tetroxid d'osmi i/o permanganat potàssic

La conversió d'un alquè en 1,2 diol implica l'addició d'un grup hidroxil a cada carboni del doble enllaç, és a dir, una dihidroxilació del doble enllaç.

Aquesta via sintètica d'oxidació d'alquens ens permet obtenir el diol en estereoquímica "sin" fent servir reactius com són el tetròxid d'osmi o el permanganat potàssic.

El mecanisme de la reacció és concertat i es forma un ester cíclic: un osmat en el cas del tetròxid d'osmi, com es pot veure en la figura 3.15.

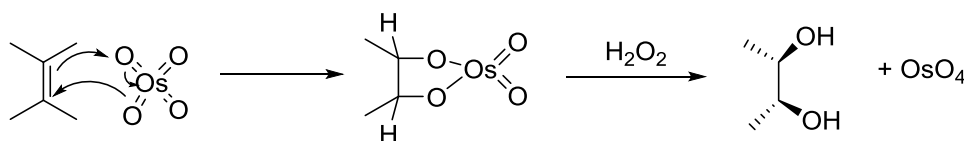


Figura 3.15. Mecanisme de la hidroxilació d'un doble enllaç amb tetròxid d'osmi.

El peròxid d'hidrogen hidrolitza l'èster d'osmat i reoxida a l'osmi per donar un altre cop el tetròxid d'osmi el que permet dur a terme la reacció en condicions catalítiques.

Com que els dos enllaços carboni-oxigen es formen simultàniament amb l'éster cíclic d'osmat, els àtoms d'oxigen s'agregen per la mateixa cara del doble enllaç, com ja s'ha esmentat, amb estereoquímica "sin".

Amb el cas del permanganat, menys car i menys tòxic que el tetròxid d'osmi però amb rendiments lleugerament inferiors, el mecanisme de reacció és semblant però generalment es dur a terme en condicions estequiomètriques per la qual cosa es genera un gran volum de residus.

3.6. Polièsters

Els polièsters són polímers que contenen almenys un grup ester enllaçant unitats alifàtiques o aromàtiques repetitives. Els polièsters (figura 3.16) tenen un gran ventall d'aplicacions i propietats depenent de la natura de R1 i R2.

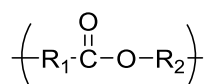


Figura 3.16. estructura d'un polièster

Els polièsters alifàtics són materials amb temperatura de fusió relativament baixa, per sota els 80°C i tenen aplicacions restringides en camps molt específics com plastificants, entrecruants de resines epoxi o en la química dels poliuretans, on

s'utilitzen com allargadors de cadena, en adhesius i escumes en forma de resines de baix pes molecular (1000-4000 g/mol) amb grup finals -OH.²⁰

El gran desenvolupament dels polièsters ha vingut marcat fonamentalment per la preparació de polièsters alifàtics-aromàtics que posseeixen unes propietats tèrmiques i termomecàniques molt superiors. Aquest fet junt amb el seu relatiu baix cost, fa que aquests polièsters siguin competitiu amb altres polímers com les poliamides o nylons.

Un clar exemple, és el politereftalat d'etilenglicol conegut com a PET, polímer aromàtic-alifàtic, que es prepara mitjançant la transesterificació del tereftalat de dimetil amb etilenglicol amb unes aplicacions molt importants, des de fibres i resines a termoplàstics d'alta enginyeria (figura 3.17).

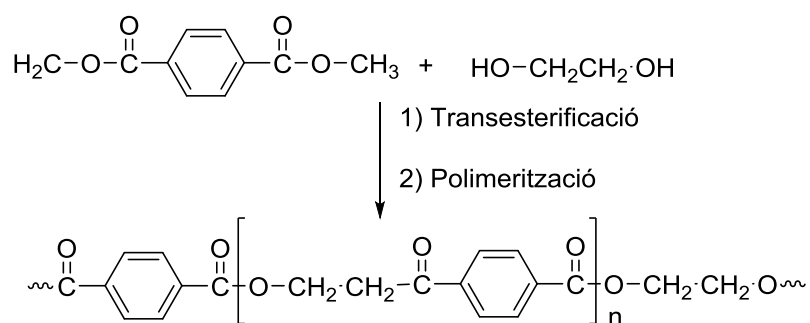


Figura 3.17. Polimerització del poli(etilen tereftalat) per transesterificació.

Els polièsters es poden preparar per diversos mètodes, però bàsicament se'n poden destacar dos, la polimerització per condensació i la polimerització per apertura d'anell. En aquest treball l'objectiu és dur a terme una polimerització per condensació, però es fa esment de l'apertura d'anell degut a la seva gran importància en la indústria química.

3.6.1. Polimerització per condensació

Una polimerització per condensació és una reacció per etapes on el monòmer perd una molècula petita quan passa a formar part del polímer, com per exemple aigua o àcid clorhídric.

Es poden considerar diferents aproximacions a aquesta metodologia en funció de si s'utilitza àcids carboxílics o els seus derivats (èsters o clorurs d'àcids) i de si els grups reactius, alcohol/àcid carboxílic estan en una mateixa molècula o en molècules diferents figura 3.18.²¹

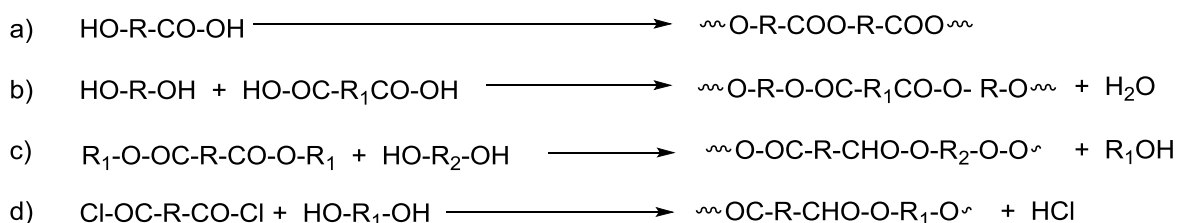


Figura 3.18. Mètodes de polimerització per condensació: a) Autocondensació de ω -hidroxiàcids b) Condensació de diols amb àcids dicarboxílics c) Transesterificació de dièsters amb diols d) Reacció de diclorurs d'àcid amb diols.

En el primer cas (a) es produeix l'autocondensació d'un monòmer de tipus AB, en que els dos grups reactius pertanyen a la mateixa molècula. En els altres tres casos (b, c i d) la polimerització és produeix entre dos monòmers bifuncionals AA + BB.

Les condicions de reaccions poden ser varies. A alta temperatura i en bulk se solen polimeritzar monòmers bifuncionals i no se solen aconseguir pesos moleculars elevats. Per obtenir pesos moleculars elevats es requereix mantenir l'estequiometria adequada dels grups terminals i la constant eliminació del condensat per evitar la despolimerització. Normalment es du a terme una primera etapa a baixa temperatura sense catalitzadors per a posteriorment, elevar la temperatura (150-250°C) en presència de catalitzadors com els òxids i sals de metalls tal com acetat de zinc i triòxid d'antimoni o bé compostos organometàl·lics com els de titani i alcòxids de zirconi.

La biocatàlisi mitjançant lipases ha estat molt estudiada aquestes dues últimes dècades, obtenint alta eficiència i especificitat en les polimeritzacions. Hi ha l'inconvenient que la lipasa perd la seva activitat quan es treballa a temperatures més elevades de 100°C. Es pot utilitzar la biocatàlisi amb o sense dissolvent, però s'ha de tenir en compte que els dissolvents hidrofílics com el dimetilsulfòxid o el metanol causen modificacions en la conformació de l'enzim, decreixent la seva activitat.

En els mètodes b, c i d de la figura 3.18, és difícil controlar l'estequiometria ja que són monòmers amb grups funcionals AA + BB. Pel contrari la utilització de monòmers AB (mètode a) presenta avantatges tals com l'exacta estequiometria inherent a la presència dels dos grups reactius en la mateixa molècula, el que permet obtenir polímers amb un pes molecular elevat.

En aquest treball un dels monòmers conté dos grups hidroxil i un grup carboxílic en la mateixa molècula per lo que es podria considerar un monòmer AB si es manté estrictament l'estequiometria de reacció o un monòmer AB₂ si tots els grups reaccionen. En principi els dos hidroxils (un primari i un secundari) es caracteritzen per una diferent reactivitat, per lo que en condicions suaus podria esperar-se la formació de polièsters lineals (només reacciona l'alcohol primari), mentre que si reacciona el segon grup hidroxil, s'obtindrien polièsters de tipus ramificat.

3.6.2. Polimerització per apertura d'anells (ROP)

La polimerització per apertura d'anells és un mètode molt útil per preparar polièster alifàtics degradables. En els últims anys s'han estudiat petits i mitjans cicles de lactones i lactids com els que es poden observar el figura 3.19.

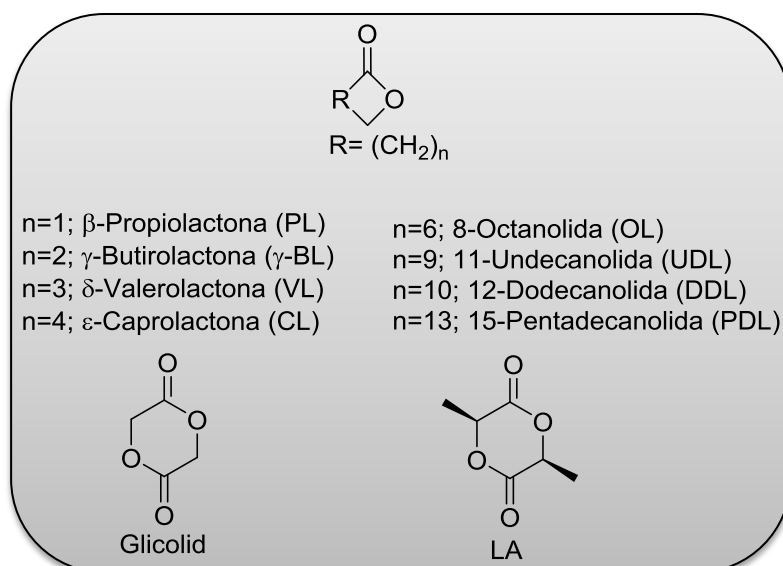


Figura 3.19. Lactones i Lactides.

Aquest tipus de polimerització està molt ben estudiada i l'ús de catalitzadors específics permet obtenir pesos moleculars més alts que en la polimerització per condensació.

Els catalitzadors més estudiats han estat les sals o organocompostos de titani, zinc i alumini. En molts casos l'iniciació és dur a terme amb aigua, alcohols alifàtics o amines primàries i també es pot utilitzar la lipasa com a catalitzador en un medi sense aigua. Metodica que actualment s'està estudiant en profunditat.

4. Part experimental

4.1. Reactius i dissolvents

Sinó s'especifica el contrari, tots els reactius i dissolvents es van utilitzar sense cap tractament previ.

Reactius : Àcid fòrmic 99% (Merk), àcid 10-undecenoic 98% (Sigma Aldrich), hidròxid de sodi (Scharlau), àcid clorhídric 37% (VWR Chemicals), lipasa Novozyme 435 (Sigma Aldrich), bromur de tetra-butilamoni (Fluka).

La Novozyme 435 es va assecar en un dessecador a buit sobre pentòxid de fosfor durant 24h.

Dissolvents: Toluè, hexà, acetat d'etil.

4.2. Tècniques de caracterització

4.2.1. Tècniques de laboratori

Totes les reaccions es van seguir per capa fina (CCF), amb plaques de silica-gel 60 F₂₅₄ (Merk) utilitzant com a eluent una solució 1:1 hexà:acetat per als monòmers i acetat d'etil pels polímers.

Com a revelador es va utilitzar una solució d'anisaldehyd-àcid sulfúric en etanol que es general per a compostos carbonitzables.

4.2.2. Tècniques instrumentals

4.2.2.1. Punt de fusió

Els intervals de fusió es van determinar a pressió atmosfèrica en capil·lar obert amb un equip Gallenkamp Griffin.

4.2.2.2. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100 MHz) es van obtenir utilitzant un espectròmetre Varian Gemini 40 amb transformada de Fourier, CDCl_3 com a dissolvent i TMS com a referència. Les dades de desplaçament químic es donen en part per milió (ppm).

4.2.2.3. Cromatografia d'exclusió molecular (SEC)

Els anàlisis es van dur a terme amb un equip Agilent 1200 series, equipat amb un sistema de 3 columnes lineals (PL Gel MIXED-A, PL Gel MIXED-D i PL Gel MIXED-E) amb un detector d'índex de refracció (RI) Agilent 1100 series. El flux de treball utilitzat va ser de 1ml/min, amb una concentració de la mostra de 0.1% (p/p) i un volum d'injecció de 100 μl . Com a fase mòbil es va utilitzar THF i toluè com a patró intern. L'equip es va calibrar amb patrons de poliestirè monodispers.

4.3. Síntesi de monòmers

Totes les síntesis es van assajar diverses vegades a petita escala per tal de optimitzar les condicions, els procediments que es relaten a continuació són representatius i escalats a majors quantitats.

4.3.1. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

En un matràs de fons rodó de 500 ml es van afegir 1,4 g de lipasa sense assecar, 14 g (0,076 mols) d'àcid 10-undecenoic i 90 ml de toluè. La mescla es va agitar i després de 10 minuts, es van addicionar gota a gota 13 ml (0,097 mols) de peròxid d'hidrogen 50% mantenint la temperatura a 40°C durant 48 hores. Acabada la reacció es va eliminar la lipasa per filtració i la solució es va concentrar a rotavapor. L'oli resultant es va dissoldre amb èter dietílic i es va extreure varies vegades amb aigua. La solució etèria es va assecar amb sulfat magnèsic anhidre i es va concentrar a sequetat al rotavapor. D'aquesta forma es va obtenir un sòlid lleugerament groguenc que pesava 14,9 grams (98 % rendiment) i un de punt de fusió de 45-48°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm, TMS): 2.92 (m, 1H, -O-CH₂-CH-), 2.76 (t, 1H, -O-CH₂-CH-), 2.48 (m, 1H, -O-CH₂-CH-), 2.35 (t, 2H, -CH₂-COOH), 1.63-1.31 (m, 14H, -CH₂-).

4.3.2. Síntesi de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic

En un matràs de fons rodó de 250 ml es van afegir 15 g (0.08 mols) d'àcid 10-undecenoic i 73 ml (1.3 mols) d'àcid fòrmic. La mescla es va agitar vigorosament durant 30 minuts i posteriorment es va afegir gota a gota 5,5 ml (0.097 mols) de peròxid d'hidrogen al 50% de tal manera que la temperatura de la mescla no superi els 40°C (20 minuts aproximadament). Acabada l'addició, la reacció es va deixar agitant a 40°C durant 1,5 hores. Un cop acabada la reacció el contingut del matràs es va concentrar al rotavapor per eliminar l'excés d'àcid fòrmic. Posteriorment, amb agitació, es va afegir una solució de NaOH 1.5M (200 ml aproximadament) fins a pH 11. La mescla es va calentar a reflux durant 2 hores i un cop finalitzada la saponificació, es trasbalsa a un matràs erlenmeyer de 500 ml, es refreda exteriorment amb un bany de gel mantenint l'agitació i es procedeix a acidificar el medi fins a pH=1 molt lentament amb àcid HCl, controlant que la reacció estigui a 0°C. La solució es deixa agitant a 0°C durant 1 hora per completar la solidificació del producte. A continuació la mescla es va filtrar i el sòlid blanc resultant es va rentar amb aigua es va assecar en un dessecador al buit sobre pentòxid de fòsfor durant 2 dies. D'aquesta manera es van obtenir 17 grams (96 % rendiment) d'un sòlid amb un punt de fusió de 92-94°C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm, TMS): 3.71 (m, 1H, OH-CH₂-CHOH-CH₂-), 3.68 (dd, 1H, J_{gauche}=3 Hz, OH-CH₂-CH-OH-), 3.44 (dd, 1H, J_{anti}=7 Hz, OH-CH₂-CH-OH-), 2.34 (t, 2H, -CH₂-COOH), 1.66-1.31 (m, 14H, -CH₂-).

4.4. Síntesi de polièsters

4.4.1. Polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

La polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic es va realitzar seguint el procediment descrit a la bibliografia.²² En un tub de reacció es va afegir 0.50 g d'àcid 10,11-epoxiundecanoic (2,5 mmols) i 0.019 g bromur de tetra-butilamoni (TBAB) (0.056 mmols) sota agitació. Es va augmentar la temperatura gradualment fins a la fusió del sòlid, i un cop fos es va augmentar la temperatura a 140°C durant 2 hores. La purificació del polímer es va dur a terme per precipitació de la solució en 2 ml de THF sobre èter etílic. A continuació es va filtrar al buit el sòlid precipitat i es va secar a 40°C durant 12 hores.

4.4.2. Polimerització de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic

En un matràs de tres boques de fons rodó de 25 ml es van afegir 0.5 g (2,3 mmols) d'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic i 0,05 g de lipasa Novozyme 435 (10% p/p). La reacció es va escalfar a 80 C°, mantenint l'agitació i l'eliminació d'aigua en corrent d'argó/buit durant 21 hores. La reacció es va realitzar en bulk.

Es va repetir el mateix procediment però es va afegir en el matràs de reacció 1 ml de toluè i es va eliminar l'aigua mitjançant tamís molecular en pols de 4Å. Els dos polímers obtinguts es van precipitar en èter fred i posteriorment es van filtrar i secar.

5. Discussió dels resultats

A continuació es discutiran les síntesis i els resultats dels dos monòmers que han estat objectiu d'aquest treball i la seva posterior polimerització.

5.1. Síntesis de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

En anteriors treballs del laboratori es va realitzar la síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic de forma eficaç utilitzant peròxid d'hidrogen i la lipasa Novozyme 345. En aquesta experiència es va reproduir el treball ja descrit, introduint petits canvis en les condicions de reacció (temps i temperatura) que van millorar el rendiment de la reacció. La reacció es va realitzar a 40 °C amb toluè i es va aturar a les 48 hores (figura 5.1).

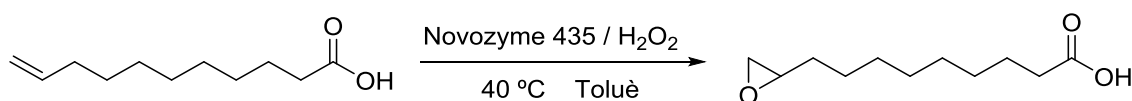


Figura 5.1. Esquema de la reacció d'epoxidació d'un doble enllaç.

Els resultats es van determinar i analitzar per RMN de ^1H i ^{13}C . En la figura 5.2 es representa l'espectre de ressonància de protó de l'àcid 10-undecenoic (A) juntament amb l'espectre de protó de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic sintetitzat (B) per la seva comparació. Com es pot observar en l'espectre (B) han desaparegut les senyals corresponents als protons olefínics (4,9-5,9 ppm) del compost de partença (A), demostrant que la reacció s'ha completat. Apareixen les senyals característiques de l'anell oxirà entre 2.4 i 3 ppm, els dos protons diastereotòpics H11 i H11' apareixen com a dos dobles dobles com es pot veure en l'ampliació de la figura amb constants d'acoblament ($J_{\text{cis H11}'\text{-H10}} = 6 \text{ Hz}$) i ($J_{\text{trans H11-H10}} = 4 \text{ Hz}$) que permet la seva assignació inequívoca, així podem assignar el H11' a 2.76 ppm i el protó H11 a 2.48 ppm. El H10 apareix com un multiplet a 2.90 ppm. Així mateix s'observa un apantallament del protó H9 al formar-se l'anell oxirà. En la figura 5.3 es representa l'espectre de ^{13}C que corrobora l'estructura de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic sintetitzat. Es poden observar les 11 senyals dels carbonis de l'estructura que han sigut assignades a la figura. Cal

destacar el carboni carbonílic de l'àcid carboxílic que apareix a 180 ppm així com els dos carbonis C10 i C11 de l'anell oxirà que apareixen a 72 i 65 ppm respectivament.

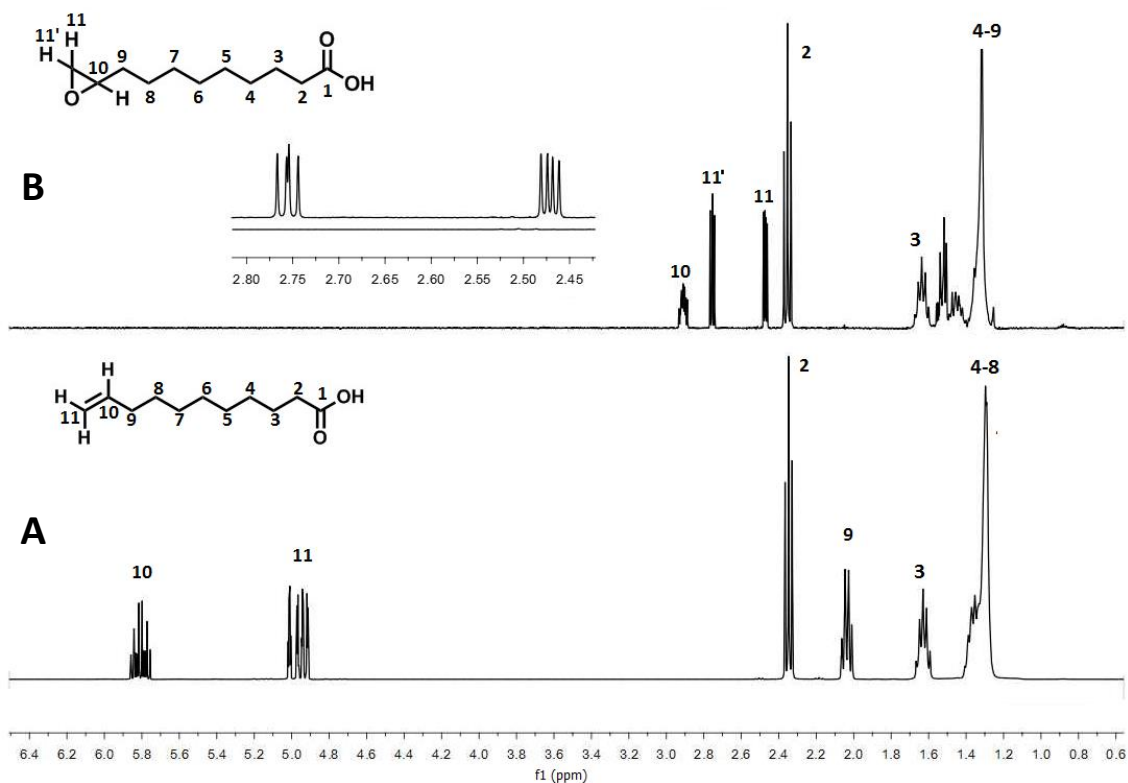


Figura 5.2. Espectres RMN ^1H de A) Àcid 10-undecenoic i B) Àcid 10,11-epoxiundecanoic en CDCl_3 .

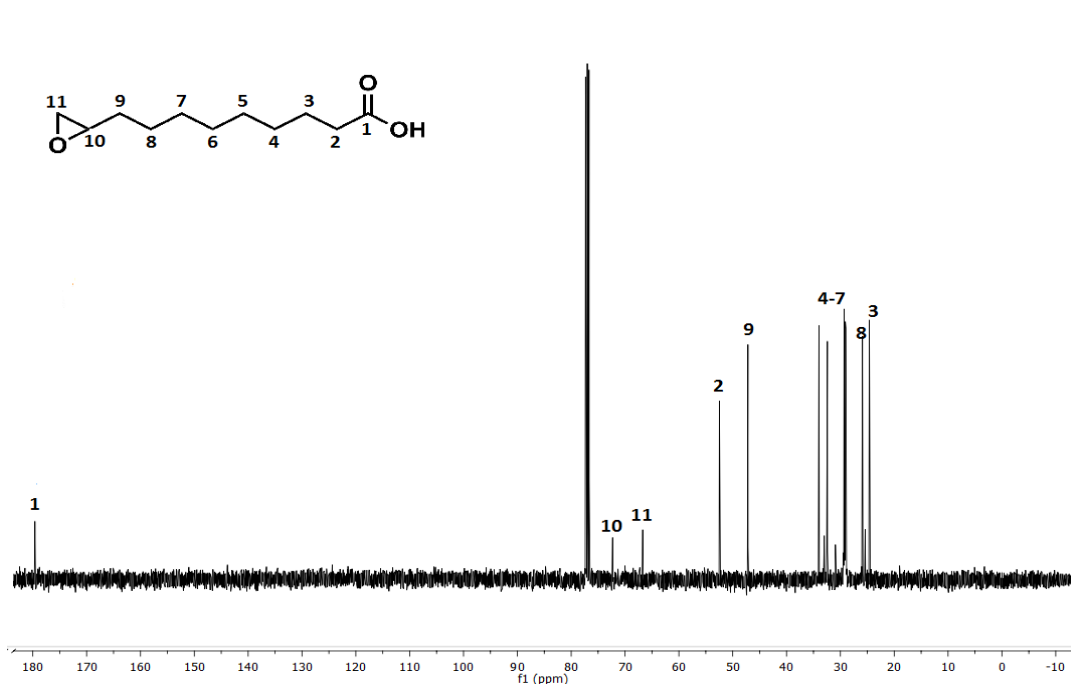


Figura 5.3. Espectre RMN ^{13}C de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic en CDCl_3 .

5.2. Síntesi de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic

La síntesi de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic es pot dur a terme per hidròlisi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic ja que l'apertura de l'anell oxirà dóna el diol veïnal. Aquesta reacció s'ha dut a terme en el nostre laboratori amb bons resultats però precisa temps de reacció llargs, és per aquesta raó que en aquest treball es proposa la síntesi directa del diol a partir de l'àcid 10-undecenoic utilitzant aigua oxigenada i àcid fòrmic.²³

En la figura 5.4 es mostra detalladament les reaccions que s'han dut a terme.

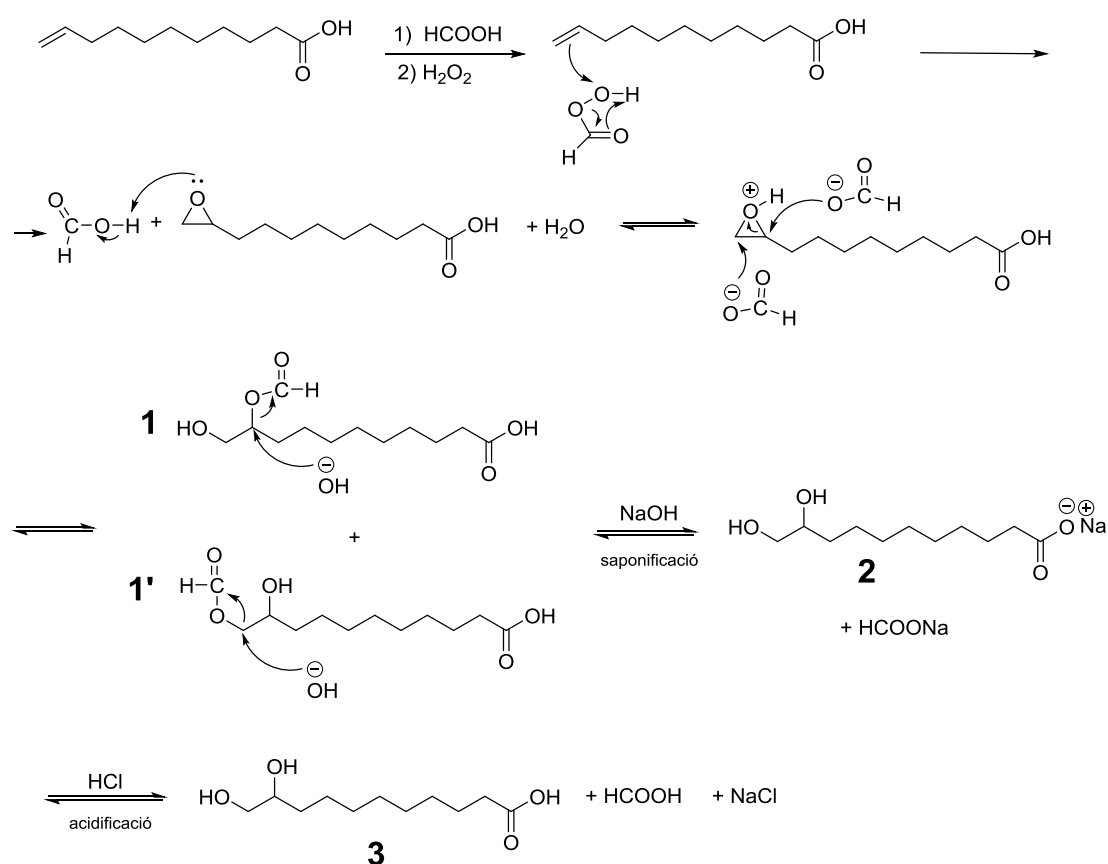


Figura 5.4. Mecanisme de la síntesi de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic.

En el primer pas de la reacció, el substrat de partida, l'àcid 10-undecenoic, es va fer reaccionar amb un peràcid generat "in-situ", posant en contacte l'àcid fòrmic amb l'aigua oxigenada com agent oxidant. La reacció és va dur a terme amb un excés d'àcid fòrmic i aigua oxigenada, ja que són fàcilment degradables, a més a més que són els encarregats d'obrir/hidrolitzar el cicle epòxid intermitg format.

Degut a que es possible l'atac nucleòfil de l'àcid fòrmic sobre les dues posicions reactives de l'anell oxirà, es podrien obtenir els dos formiats anomenats 1 i 1'. L'atac sobre el carboni més substituït en medi àcid, com s'ha esmentat en apartats anteriors, sol ser majoritari i s'acostuma a anomenar apertura anormal; mentrestant que l'atac sobre el carboni menys substituït es coneix com apertura normal. El següent pas de la reacció és la hidròlisi bàsica dels èsters (saponificació). La hidròlisi s'efectua per substitució nucleofílica d'acil on el ió hidròxid és el nucleòfil que s'addiciona al grup carbonil de l'èster. La pèrdua del ió alcòxid produeix el corresponent àcid, l'àcid fòrmic, el qual es desprotonat per generar el ió carboxilat formant la sal, és per aquesta raó que la última etapa és l'addició de l'àcid clorhídric, necessària per protonar el ió carboxilat i produir l'àcid carboxílic i la sal corresponent, en aquest cas, NaCl. En una primera experiència es va seguir estrictament el procediment descrit a la literatura²³, respectant les temperatures i les concentracions, encara que en menor escala. Quan el producte que es va obtenir es va analitzar per ressonància magnètica de protó, es va observar que en la regió on calia esperar els senyals del grup 1,2 diol, apareixien una gran quantitat de senyals que es van atribuir a productes deguts a una incompleta saponificació dels èsters intermedis.

Per això es va repetir el procediment allargant el temps de les etapes de saponificació i posterior acidificació amb àcid clorhídric. Aquesta darrera etapa es va realitzar sota una agitació mecànica eficient per tal d'assegurar la completa reacció de les sals de l'àcid carboxílic amb l'àcid clorhídric. Per assegurar que la reacció havia estat complerta, es va seguir el pH de la mescla. En aquestes condicions no es va observar la separació del producte en forma sòlida tal com descrivia el procediment seguit. En el seu lloc es va separar en forma d'un oli que es va aïllar mitjançant extracció. L'anàlisi per ressonància magnètica nuclear d'aquest producte va confirmar que sí que es tractava del diol ja que s'observaven els senyals esperats i que es comentaran més endavant. En aquest cas el problema és que el rendiment de producte obtingut va ser molt baix (10 %) per la qual cosa es va suposar que gran part del producte romania en dissolució ja que, tot i que el producte és de naturalesa apolar, el medi de reacció resultant contenia grans quantitats d'àcid fòrmic que facilitava la solubilitat del

producte. Per això, en una tercera experiència es va procedir a concentrar la solució a buit per eliminar l'àcid fòrmic abans de procedir a les etapes de saponificació i d'acidificació. A més a més, durant l'acidificació es va afegir gel a la mescla per tal d'evitar que la temperatura de la reacció augmentés com a conseqüència de la neutralització exotèrmica. En aquestes condicions es va separar el producte desitjat en forma sòlida amb un rendiment excel·lent després de ser assecat (91 %). Així una vegada es va establir el procediment definitiu es va escalar a 15 g d'àcid 10-undecenoic (0.68 mols) obtenint-se l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic amb un rendiment similar (96 %). El producte obtingut presentava un interval de fusió de 88-92°C i un espectre de ressonància magnètica nuclear en el que no s'observava senyals atribuïbles a la presència d'impureses o productes indesitjats, per la qual cosa el producte no es va purificar i va ser utilitzat directament en els assajos de polimerització.

En la figura 5.4 es representa l'espectre de RMN ^1H de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic. Com es pot veure les senyals dels protons olefínics del producte de partida han desaparegut totalment (figura 5.2, A) i han aparegut noves senyals corresponents a la formació del diol. Els protons del C11 són diastereotòpics i s'han numerat com H11 i H11' i apareixen com doble doblets a 3.65 i 3.45 ppm respectivament (veure ampliació en la figura 5.4). Aquesta assignació s'ha fet tenint en compte que la conformació més estable és la que es mostra en la figura degut a la formació de ponts d'hidrogen intramoleculars. El H11' està en anti amb H10, fet que provoca tenir una constant d'acoblament (J) major que la de H11-H10 que està en conformació sesgada; $J_{\text{H11}'\text{-H10}}=7\text{ Hz}$ i $J_{\text{H11-H10}}=3\text{ Hz}$. El protó del C10 apareix com un multiplet a 3.72 ppm. La resta de senyals de l'espectre corresponents a l'estructura del compost apareixen assignades en la figura. En la figura 5.5 es representa l'espectre de ^{13}C que confirma l'estructura de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic sintetitzat. Es poden observar les 11 senyals dels carbonis de l'estructura que han sigut assignades a la figura. Cal destacar el carboni carbonílic de l'àcid carboxílic que apareix a 180 ppm així com els dos carbonis C10 i C11 del diol veïnal que apareixen a 72 i 65 ppm respectivament.

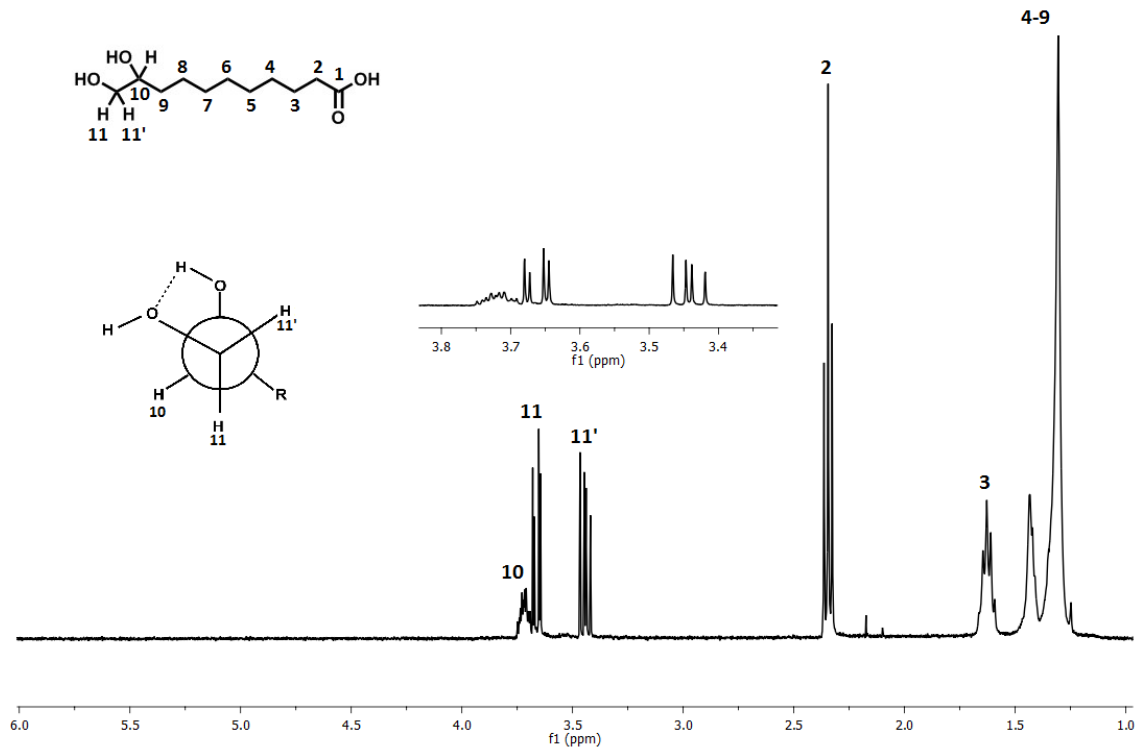


Figura 5.4. Espectres RMN ^1H en CDCl_3 i projecció de NEWMAN de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic.

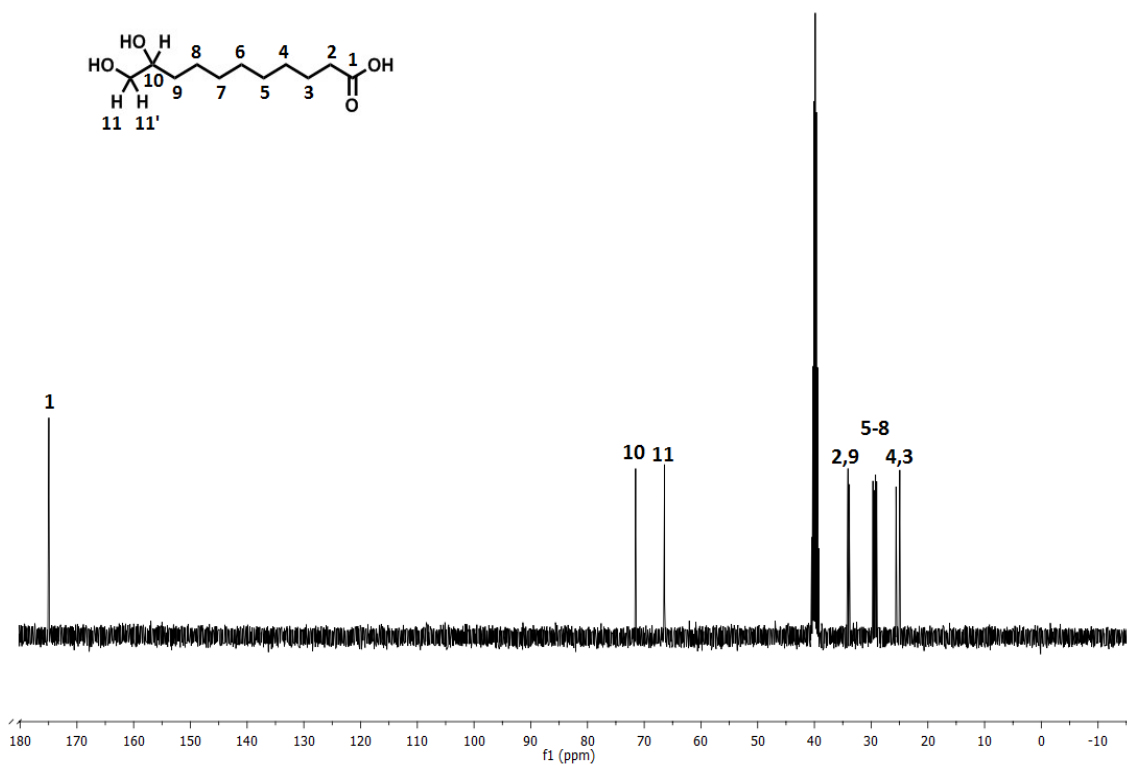


Figura 5.5. Espectres RMN ^{13}C de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic en DMSO_3 .

5.3. Polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Es va realitzar una polimerització en "bulk" de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic catalitzada per bromur tetra-butilamoni seguint una metodologia ja descrita²² i utilitzada en el nostre laboratori que va permetre obtenir un polièster amb Mn de 3700, Mw= 5500 i una polidispersitat de D=1.47, respecte al poliestirè (evaluat per SEC, figura 5.6) que va ser caracteritzat per ressonància magnètica nuclear de protó.

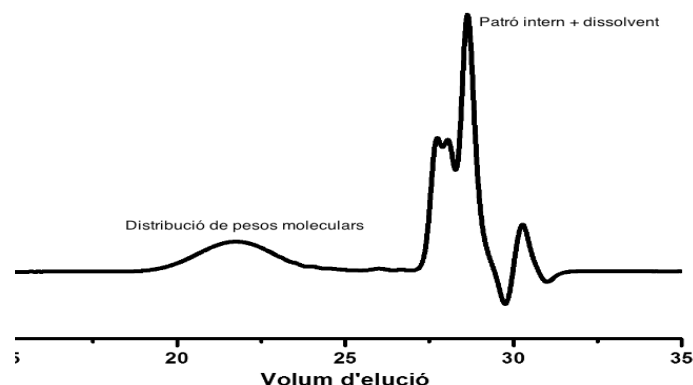


Figura 5.6. Cromatografia del copolièster analitzat per SEC.

El mecanisme de la polimerització es mostra en la figura 5.7, es basa en la policondensació per atac del grup carboxílic a l'anell epòxid catalitzada per sals d'amoni quaternàries. La sal d'amoni reacciona amb el grup carboxílic generant un ió carboxilat d'elevada nucleofília el qual permet accelerar la reacció amb el grup epòxid.

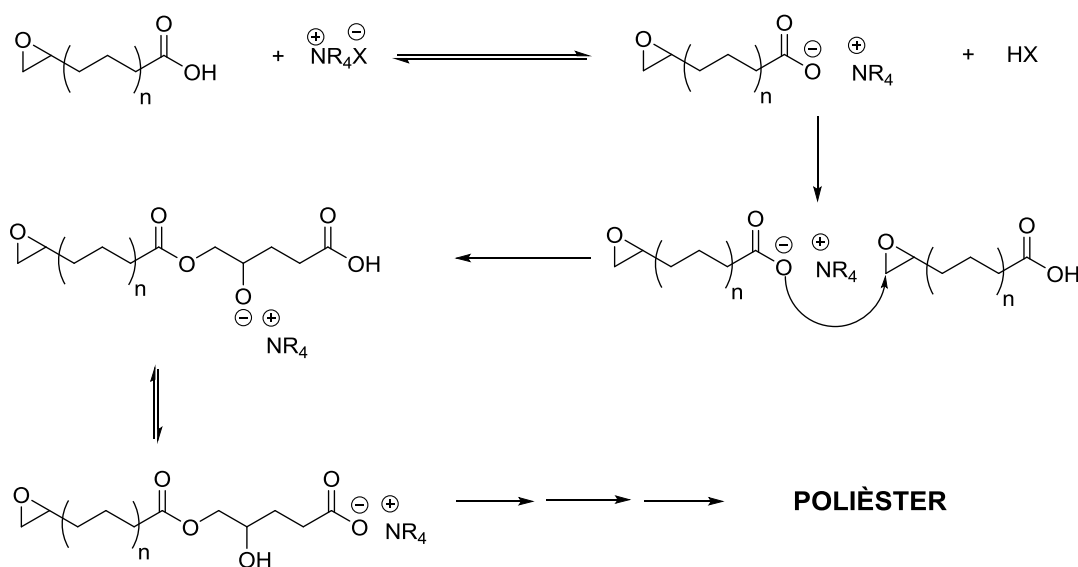


Figura 5.7. Mecanisme de polimerització mitjançant sals d'amoni quaternàries.

En la figura 5.8 es mostra l'espectre de RMN ^1H amb les seves corresponents assignacions que permeten observar la doble apertura de l'anell oxirà en la polimerització. L'assignació inequívoca d'aquestes senyals es va poder realitzar per la comparació amb el desplaçament observat en l'espectre de RMN de ^1H del diacetat de 10,11-dihidroxiundecanoic prèviament sintetitzat en el grup per al seu ús com a compost model.

La informació més rellevant que aporta l'espectre és la possibilitat de distingir les senyals resultants dels diferents productes d'obertura normal (atac al carboni menys substituït) i l'obertura anormal (atac al carboni més substituït). Aquest conjunt de senyals apareixen entre 3,4-5,2 ppm i a partir de la seva integració podem saber la relació de productes obtinguts que va ser 56% de producte d'obertura normal (senyals 10 i 11) i 44% de producte d'obertura anormal (senyals 10' i 11').

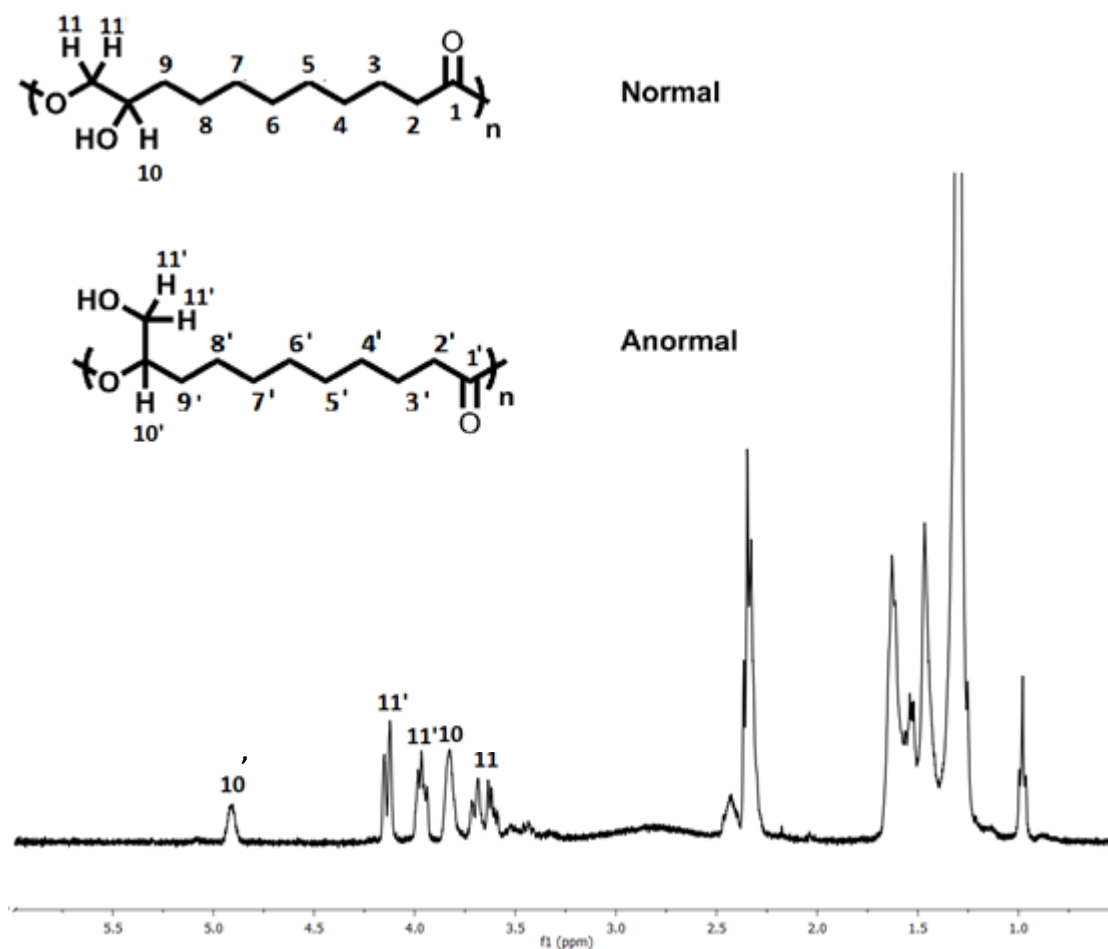


Figura 5.8. Espectre RMN ^1H en CDCl_3 del polímer provinent de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.

5.4. Polimerització de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic

Un cop aconseguida la síntesis de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic, es va dur a terme alguna experiència de polimerització. Es tracta d'una reacció d'autocondensació on és possible si s'aconsegueix una reacció selectiva de l'alcohol primari, una polimerització similar a la de un ω -hidroxiàcid (monòmer AB) ja comentada, obtenint un polièster lineal. Però, la presència de l'alcohol secundari si la reacció no és selectiva, conduiria a la condensació de l'àcid amb ambdós alcohols donant un polímer ramificat.

En la polimerització de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic es va utilitzar la lipasa (10 % p/p) com a catalitzador i es van realitzar dos experiències diferents, una en "bulk" i l'altra en dissolució amb toluè ambdues a 80°. En l'experiència realitzada en "bulk" es va observar la formació de dues fases amb diferent concentració de lipasa que van donar lloc a dos fraccions polimèriques de diferent pes molecular $M_n = 29.779$, $M_w = 31.799$ i $D = 1,068$ i $M_n = 2.000$, $M_w = 3.297$ i $D = 1,64$ tal com s'il·lustra en el cromatograma de SEC en la figura 5.9, A. No obstant, la polimerització en solució va procedir homogèniament donant lloc a un polímer monodispers d'un pes molecular $M_n = 15.627$, $M_w = 34,669$ i $D = 2,2$ (figura 5.9, B).

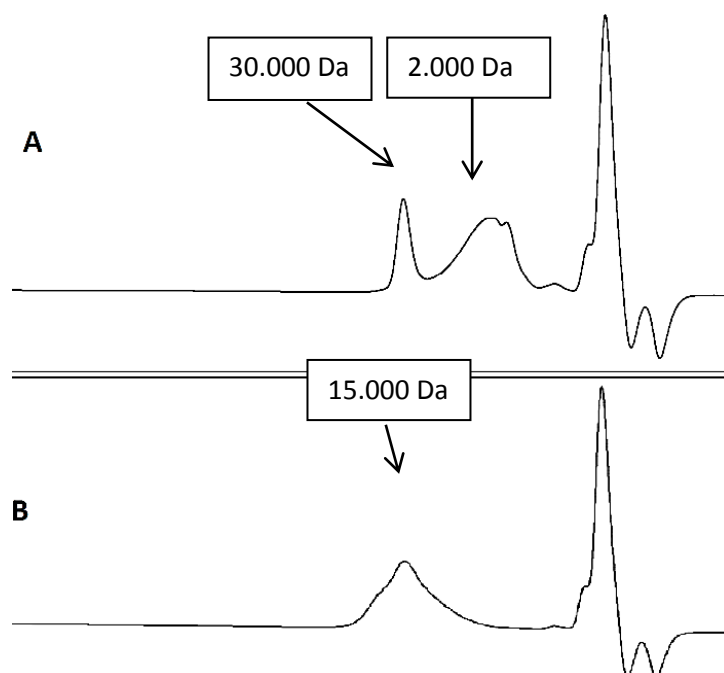


Figura 5.9. Cromatograma del copolièster analitzat per SEC.

En ambdós casos, al cap de 20 hores la conversió del monòmer va ser completa ja que no es va detectar monòmer per cromatografia de capa fina. El polímer es va purificar per precipitació en èter etílic. L'espectre de ressonància magnètica nuclear de protó del polímer obtingut en "bulk" es pot observar en la figura 5.9 (A). Es pot observar senyals entre 5,0 i 3,6 ppm que s'assignen a la cadena lineal del polièster, per les coincidències amb les senyals discutides anteriorment pel polièster derivat de l'epoxidació (figura 5.8). A més a més s'observa senyals noves a 5,1 ppm (H10''), 4,2 ppm (H11'') i 4,05 ppm (H11'') que es poden assignar a unitats en que ambdós hidroxils han reaccionat i per tant es troben en forma d'èster.

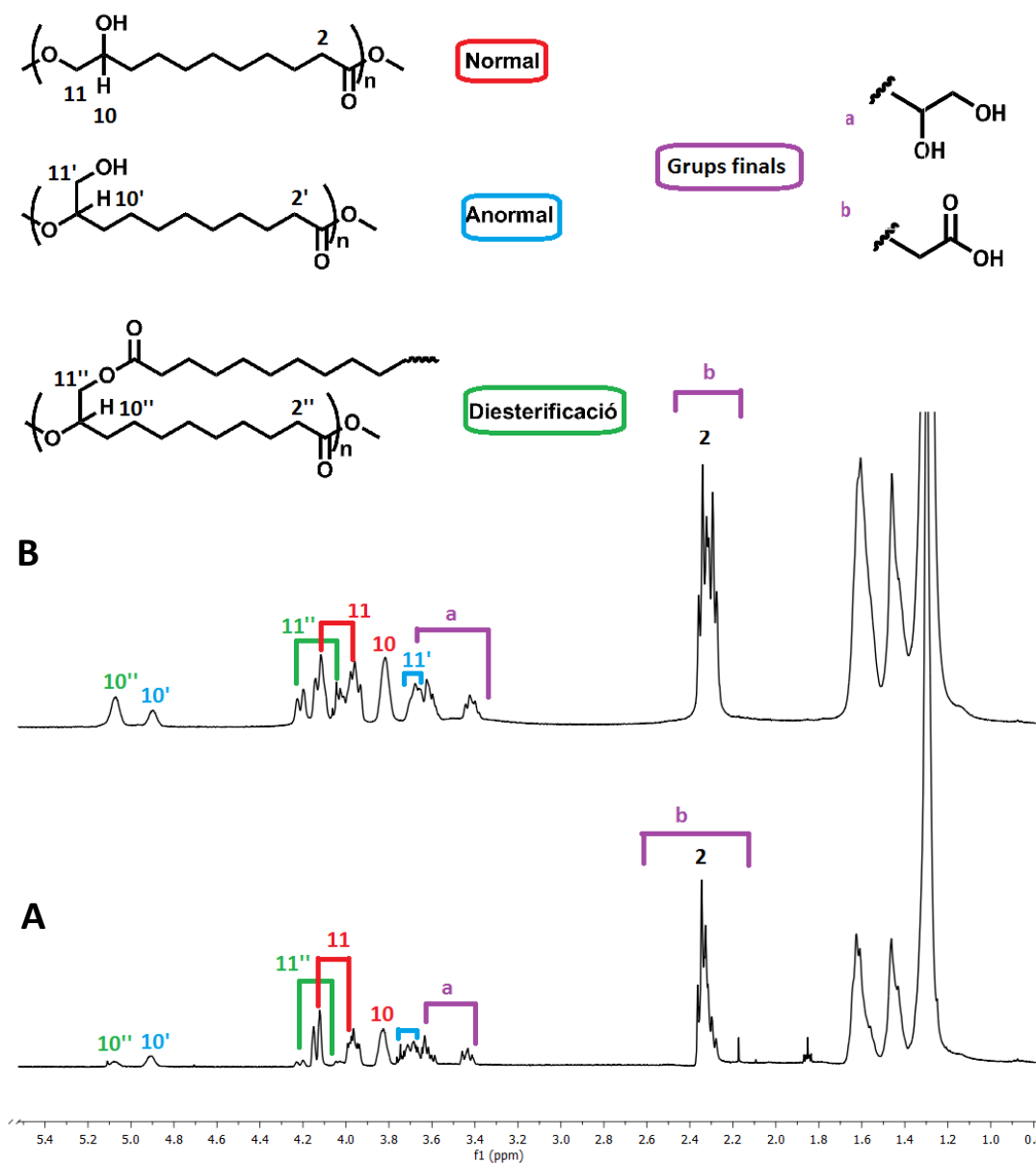


Figura 5.8. Espectre RMN ^1H en CDCl_3 del polímer provinent de l'àcid 10,11-dihidroxiundecanoic. Experiència A realitzada en bulk i l'experiència B realitzada en toluè. També es pot observar una altra senyal nova a 3,4 ppm, per comparació amb l'espectre del monòmer 10,11-dihidroxiundecanoic es pot assignar a unitats de diol extrem de cadena. En els espectres dels polièsters obtinguts en diferents condicions (A i B), apareixen el mateix nombre de senyals però presenten diferent intensitat. Podem dir que el polímer obtingut és de tipus ramificat (figura 5.9), això es pot confirmar per les intensitats de les senyals, la del grup final diol a 3,4 i 3,5 ppm que és similar a les unitats ramificades (D). En el cas de la senyal del metilè unit a l'àcid carboxílic a 2,3 ppm, aquesta coincideix amb totes les senyals de la unitat repetida i per aquesta raó, tampoc és possible calcular el pes molecular del polímer per ressonància magnètica nuclear. A partir de la integració dels protons característics (assenyalats en la figura 5.9) podem saber la relació de productes obtinguts que va ser 54% de producte d'obertura normal (senyal N), 25% de producte d'obertura anormal (senyal A) i un 21% de dièster (senyal D).

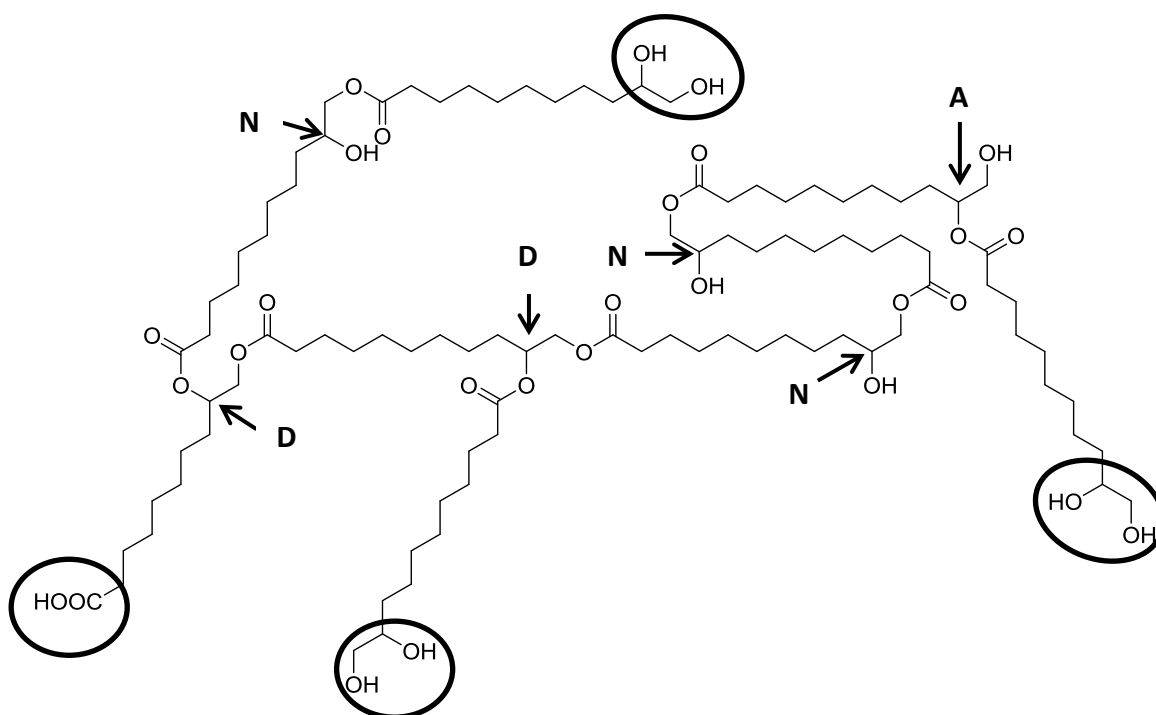


Figura 5.9. Polièster de tipus ramificat amb els grups finals encerclats i els protons característics assenyalats amb la lletra corresponent al producte obtingut.

6. Gestió de residus

El correcte tractament dels residus es molt important, tant pel seu re-aprofitament com la seva eliminació. Gestionar correctament els residus disminueix la perillositat d'emmagatzematge d'aquests en el laboratori i també s'intenta minimitzar al màxim el seu impacte pel medi ambient. Seguint els principis de la química verda, aquest treball inclou operacions enfocades a la minimització de la generació de residus i el posterior tractament amb recollida selectiva per facilitar la seva eliminació.

En el laboratori els residus no es tracten de forma directa sinó en funció de la seva naturalesa i propietats fisico-químiques. Els residus es separen en diferents bidons i aquests són enviats a l'empresa corresponent perquè es dugui a terme el seu tractament.

En el laboratori es poden trobar els següents bidons:

- **Dissolucions aquoses:** qualsevol dissolució en la qual dissolvent majoritari sigui aigua.
- **Dissolució de compostos orgànics no halogenats:** qualsevol dissolució orgànica que no conté en la seva estructura halògens.
- **Dissolució de compostos orgànics halogenats:** qualsevol dissolvent orgànic halogenat o bé qualsevol dissolució en que algun reactiu contingui halògens en la seva estructura.
- **Dissolucions de metalls pesants:** qualsevol dissolució que conté metalls.
- **Dissolucions de permanganat:** qualsevol dissolució que contingui permanganat.
- **Sòlids:** qualsevol tipus de residu sòlid no cel·lulòsic.
- **Vidre:** qualsevol material de vidre del laboratori que s'hagi trencat/esquerdat.
- **Agulles de les xeringues**
- **Paper:** qualsevol paper no contaminat.

Cada bidó està correctament etiquetat i es troben repartits pel laboratori per no concentrar-los tots en un cert punt, ja que d'aquesta manera es disminueix la perillositat que aquests sofreixin alguna reacció per una mala gestió.

7. Conclusions

- Epoxidation of the double bond with Novozyme 435 constitutes a effective and sustainable method.
- The synthesis of 10,11-dihydroxyundecanoic acid can be accomplished effectively in a two step one pot way using acid/hydrogen peroxide mixture under mild conditions
- The polymerization of 10,11-epoxiundecanoic acid proceeds effectively under quite mild conditions using tetrabutylammonium bromide (TBAB) as catalyst leading to lineal polymers with normal and abnormal repeating units.
- The polymerization of 10,11-dihidroxiundecanoic acid with lipase also proceeds effectively under mild conditions but in a less selective way giving polyesters with a branched structure.

8. Referències

- ¹ Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future, Naciones Unidas, ONU, 1987, <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm>, accés, Octubre, 23, 2015
- ² Anastas, P. T.; Warner, J. C., Green chemistry : theory and practice. Oxford University Press : New York: 1988 p. 30.
- ³ Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V., Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*. **2013**, 16, 9, 337-343.
- ⁴ Xia, Y.; Larock, R. C., Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications., *Green Chem.* **2010**, 12, 1893-1909.
- ⁵ Bierman, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J., Oils fats as renewable raw materials in chemistry. *Angew. Chem. Int.* **2011**, 20, 50, 2-20.
- ⁶ Güner, F.; Yagci, Y.; Erciyas, T., Polymers from triglyceride oils., *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633-670.
- ⁷ Van der Steen, M; Stevens, C. V. Undecylenic acid: A valuable and physiologically active renewable building block from castor oil. *ChemSusChem*. **2009** 2,8,692-713.
- ⁸ Galià, M.; Montero de Espinosa, L.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V., Vegetable oil-based thermosetting polymers., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2009**, 111, 1-10.
- ⁹ <http://www.reidbrothers.co.uk/upload/HCL-Smart-Band-Hybrid--RISLAN-Polyamide-11-in-Oil-and-Gas.pdf>, visitat el 3 de desembre de 2015.
- ¹⁰ Michel, M. S., Barbara, M., Simple preparation of highly pure monomeric ω -hydroxycarboxylic acids., *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 481-483
- ¹¹ Wade, L. G.; JR. Química Organica (2 ed.). México: Debra Wechsler. Ed. 1993
- ¹² Griigoropoulou, G., Clark, J. H.; Elings, J. A., Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant., *Green Chemistry*, **2003**, 5, 1-7.
- ¹³ Björkling, F.; Godtfredsen, S. E.; Kirk, O. Lipase-mediated formation of peroxycarboxylic acids used in catalytic epoxidation of alkenes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1301-1303.
- ¹⁴ Ankudey, E. G.; Olivo, F. H.; Peeples, L. T. Lipase-mediated epoxidation utilizing urea-hydrogen peroxide in ethyl acetate. *Green Chem.* **2006**, 8, 923-926.
- ¹⁵ Carlqvist, P.; Eklund, R.; Hult, K. Rational design of lipase to accommodate catalysis of Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide., *J. Mol. Model.* **2003**, 9, 164-171.
- ¹⁶ Branneby, C.; Carlqvist, P.; Magnusson, A.; Hult, K.; Brinck, T.; Berglund, P. Carbon-Carbon bonds by hydrolytic enzymes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 874-875
- ¹⁷ Carlqvist, P.; Svedendahl, M.; Branneby, C.; Hult, K.; Brink, T.; Burglund, P., Exploring the active-site of a rationally redesigned lipase for catalysis of Michel-type additions. *ChemBioChem*, 2005, 6, 331-336.
- ¹⁸ Svedendahl, M.; Carlqvist, P.; Branneby, C.; Allnér, O.; Frise, A.; Hult, K.; Berglund, P.; Brinck, T. Direct epoxidation in *Candida antarctica* Lipase B Studied by experiment and theory., *ChemBioChem*, **2008**, 9, 2443-2451.
- ¹⁹ Warwel, S.; Rüsck, M. Chemo enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids., *J. Mol. Catal. B Enzym.* **1995**, 29-35.

²⁰ Garrido, L., Ibarra, L., Marco, C., Ciencia y tecnología de materiales poliméricos (vol.2). Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC). Madrid, 2004.

²¹ Brydson, J. A. Materiales Plásticos. Instituto de plásticos y caucho. Madrid, 1969.

²² White, J. E.; Earls, J. D.; Sherman, J. W.; López, L. C.; Dettloff, M. L., Step-growth polymerization of 10,11-epoxiundecanoic acid. Synthesis and properties of a new hydroxy-functionalized thermoplastic polyester. *Polymer* **2007**, 48, 3990-3998.

²³ Org. Syn Coll IV, 1963, pag. 317

